

Artigo

Avaliação da Farinha da Casca de Banana *in natura* e Modificada com Tiosemicarbazida na Adsorção de As(III) em Diferentes Matrizes Aquosas

Paniagua, C. E. S.; Costa, B. E. S.; Alves, V. N.;* Coelho, N. M. M.

Rev. Virtual Quim., 2020, 13 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 12 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation of Banana Peel Flour *in natura* and Modified with Thiosemicarbazide in the Adsorption of As(III) in Different Aqueous Matrices

Abstract: Arsenic is a toxic element that brings recurring concerns to both human health and the environment. This metalloid is found in minerals and is present in the composition of pesticides and mining wastes that can cause various environmental impacts. In view of this, studies aimed at developing new sustainable methodologies, such as the use of bioadsorbers for the removal of this and other pollutants, have attracted the attention of the scientific community. In the present work, the capacity of banana peel without any modification (*in natura*, FBN) and modified with thiosemicarbazide (FBM) were investigated for the removal of As(III) in samples of deionized water and synthetic seawater. The optimization of variables that influence adsorption of As(III) indicated: 250 mg of the adsorbent; pH 4.0 and 60 min of contact. Under these conditions, adsorption efficiency of 85% for FBM and 35% FBN in deionized water was obtained. In the synthetic seawater matrix, the adsorption was 70% for FBM. Kinetics studies indicated adjustment to the intra-particle diffusion model and the adsorption isotherm model was that of Freundlich. The FBM proved to be efficient and low cost, considered an alternative to conventional treatment.


Keywords: Biomass; banana peel; arsenic; adsorption; water.

Resumo

O arsênio é um elemento tóxico, trazendo preocupações recorrentes à saúde humana e ao meio ambiente. Esse metaloide é encontrado em minerais e está presente na composição de agrotóxicos e resíduos de mineração, que podem causar diversos impactos ambientais. Diante disso, estudos voltados ao desenvolvimento de novas metodologias sustentáveis, como o uso de bioadsorventes para a remoção desse e de outros poluentes, têm chamado a atenção da comunidade científica. No presente trabalho, a capacidade da casca de banana sem qualquer modificação (*in natura*, FBN) e modificada com tiosemicarbazida (FBM) foi investigada para a remoção de As(III) em amostras de água deionizada e água do mar sintética. A otimização das variáveis que influenciam a adsorção do As(III) indicou: 250 mg do adsorbente; pH 4,0 e 60 min de contato. Nessas condições, obteve-se eficiência de adsorção de 85% para FBM e 35% FBN em água desionizada. Na matriz sintética de água do mar, a adsorção foi de 70% para FBM. Estudos cinéticos indicaram ajuste ao modelo de difusão intra-partícula e o modelo de isoterma de adsorção foi o de Freundlich. O FBM mostrou-se eficiente e de baixo custo, sendo considerado uma alternativa ao tratamento convencional.

Palavras-chave: Biomassa; casca de banana; arsênio; adsorção; água.

* Universidade Federal de Catalão, Departamento de Química, CEP 75704-020, Catalão-GO, Brasil.

 vanessanalves@gmail.com
DOI: [10.21577/1984-6835.20210008](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210008)

Avaliação da Farinha da Casca de Banana *in natura* e Modificada com Tiosemicarbazida na Adsorção de As(III) em Diferentes Matrizes Aquosas

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua,^a Bruno Elias dos Santos Costa,^a Vanessa Nunes Alves,^{b*}  Nívia Maria Melo Coelho^a

^a Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, CEP 38400-902, Uberlândia–MG, Brasil. ^b

Universidade Federal de Catalão, Departamento de Química, CEP 75704-020, Catalão–GO, Brasil.

*vanessanalves@gmail.com

Recebido em 5 de Novembro de 2020. Aceito para publicação em 11 de Janeiro de 2021.

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

2.2. Equipamentos

2.3. Preparo do bioadsorvente

2.4. Caracterização do material adsorvente

2.5. Determinação de As(III) por HG-AAS

2.6. Estudo das condições de adsorção

2.7. Estudo Cinético e Isotermas de Adsorção

2.8. Avaliação e aplicabilidade do procedimento proposto

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização do bioadsorvente

3.2. Estudo das condições de adsorção do As (III)

3.3. Estudo da cinética de adsorção de As(III)

3.4. Isotermas de adsorção do As(III)

3.5. Aplicação do método em amostra de água do mar

4. Conclusões

5. Material Suplementar

1. Introdução

O arsênio (As) é um dos elementos mais tóxicos e susceptíveis a absorção por seres vivos. O ser humano pode se contaminar com espécies inorgânicas de arsênio, como As(III) considerada a mais tóxica, por meio da ingestão de águas com níveis traços, bem como por alimentos de origem animal e vegetal expostos às interferências

antrópicas, como aditivos em rações (Roxarsone[®]) e pesticidas (Daconate[®]). Uma vez absorvido, há tendências de bioacumulação deste elemento no organismo.^{1,2}

O arsênio pode ser encontrado na forma dos minerais arsenopirita (FeAsS) e orpimento (As₂S₃). Na forma solúvel torna-se disponível no meio ambiente, podendo contaminar solos e águas e, subsequentemente fazer parte da cadeia alimentar causando sérios malefícios aos seres humanos.^{1,2}

Diante disso, tanto o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 357/2005, quanto o Ministério da Saúde por meio da Portaria 2914/2011 estabeleceram como valor máximo permitido (VMP) em $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio em águas para fins potáveis.³⁻⁶

Devido a sua alta toxicidade e a ineficiência dos processos convencionais de tratamento de água e esgoto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de remediação para a remoção de arsênio em ambientes aquáticos. Neste contexto, a adsorção torna-se uma alternativa para a remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos em solução, especialmente quando se faz uso de materiais adsorventes oriundos de resíduos da agroindústria, devido ao baixo custo e a abundância na natureza.⁷⁻¹¹ Entre os resíduos da agroindústria, a casca da banana e derivados de outras partes da planta da bananeira, como o caule vem se destacando, podendo ser aplicada na remoção de contaminantes inorgânicos.^{12,13}

Ainda que essa classe de adsorventes possa ser utilizada na forma *in natura*, a modificação química aprimora seu uso em função do aumento da seletividade, refletindo na melhoria da capacidade máxima do adsorvente para remoção do composto-alvo. Neste contexto, a introdução de grupos funcionais contendo elementos como enxofre e nitrogênio, como ocorre em compostos como a tiosemicarbazida, possibilita aprimorar a capacidade de sequestrar determinados íons metálicos por afinidade química. Essa interação também é favorável para semimetais como o arsênio, formando quelatos.¹⁴

Diante disso, vários trabalhos foram reportados na literatura, utilizando a farinha da casca de banana modificada quimicamente para esta finalidade.¹⁵ Massocatto e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade de adsorção do íon Pb(II), em água desionizada, utilizando a farinha de casca de banana modificada com NaOH, da qual obteve-se $Q_m = 90 \text{ mg g}^{-1}$ após 300 min de contato em pH 5,0 com uma eficiência de remoção abaixo do Limite de Detecção (LD) do íon metálico avaliado.¹⁶ Ashraf e colaboradores (2014) investigaram a adsorção do íon Cr(VI), em água deionizada, empregando-se a farinha de casca de banana ativada em meio de HCl e funcionalizada com organo-montmorilonita. Os resultados apresentaram $Q_m = 15,1 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3,0 após 2 h de contato com o bioadsorvente, com uma eficiência de remoção na faixa de 69-100%.¹⁷ Já Salamun e colaboradores (2015) estudaram

a adsorção do íon Hg(II), em água desionizada, utilizando a farinha da casca de banana ativada com HCl, obtendo-se $Q_m = 372 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 7,0 após 180 min de contato.¹⁸ Resultados satisfatórios também foram obtidos para funcionalização da casca de banana e em outros adsorventes semelhante, aplicados na adsorção de Mn(II) e corantes.^{19,20}

A retenção de arsênio baseada no uso de adsorventes de origem natural ainda não é largamente explorada da mesma forma que ocorre para outros metais tóxicos, necessitando de maiores estudos que viabilizem o procedimento. Diante disto, o presente trabalho avaliou o uso da farinha da casca de banana em sua composição natural (*in natura*: FBN) e modificada quimicamente com tiosemicarbazida (FBM) para a remoção de As(III) em diferentes matrizes aquosas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

Água deionizada foi obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Gehaka, São Paulo, Brasil) e utilizada para o preparo de todas as soluções. Todos os frascos e vidrarias utilizadas foram previamente descontaminados em banho de HNO_3 10% (v/v), lavados com água deionizada e deixados para secagem em temperatura ambiente e livre de poeira. Soluções de trabalho de As(III) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas diariamente a partir de uma solução padrão (1000 mg L^{-1}) de HAsO_2 em meio de HCl (Tec-Lab, São Paulo, Brasil). Solução de NaBH_4 (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi preparada em meio de NaOH 0,5% (m/v) (Vetec, São Paulo, Brasil) e utilizada como redutor na etapa de determinação de As(III). Como reagente de funcionalização do material adsorvente foi utilizado tiosemicarbazida, $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$ obtida da Sigma-Aldrich (Chemie, Steinheim, Alemanha). Para ajuste do pH do meio, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl a 0,10 mol/L, utilizando pHmetro de bancada TECNAL modelo TE-4007-10/20, equipado com eletrodo de vidro combinado e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

2.2. Equipamentos

Balança analítica com capela Ohaus com precisão de 0,0001g; estufa com renovação e circulação de ar; agitador magnético modelo

0110, Evlab; pHmetro de bancada, Gehaka; mesa agitadora ORBITAL TE-141, com velocidade de até 250 rpm; liquidificador industrial, com copo de capacidade de 2L; sistema purificador de água, Gehaka; peneiras granulométricas, Bertell, (20, 32, 60, 80, 100 e 170 mesh); microscópio eletrônico de varredura ZEISS Modelo EVO MA10 com detector de elétrons secundários; analisador de análise elementar Perkin Elmer – Série II CHNS/O Analyser 2400; espectrofotômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier IR PRESTIGE-21 Shimadzu; Espectrômetro de Absorção Atômica com chama de ar-acetileno e com uma vazão de 13,5L min⁻¹ e 2,0 L min⁻¹, respectivamente, modelo SpectrAA-220 (Varian, Victoria, Austrália) equipado com um acessório de gerador de hidretos modelo VGA 77 (Varian, Victoria, Austrália), utilizando o gás N₂ com uma vazão de 100,00 mL min⁻¹. Lâmpada de catodo oco de As (Varian, Victoria, Austrália)

2.3. Preparo do bioadsorvente

Cascas de banana do tipo prata foram obtidas no comércio local da cidade de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. As cascas foram retiradas dos frutos, lavadas em água corrente para remoção de impurezas na superfície, colocadas para secar ao ar livre por 48 h. Posteriormente, foram trituradas em um liquidificador industrial e passadas em peneiras granulométricas de até 200 mesh, obtendo maior porção de partículas com diâmetro ≤ 80 µm. Parte do material finamente dividido foi lavado em água desionizada, filtrado e colocado em contato com solução de HCl (0,05 mol L⁻¹) durante 10 min, seguida de nova lavagem com água desionizada até a obtenção de pH entre 6-8. Após neutralização, o material finalmente foi levado à estufa a 40°C por 48 h, sendo denominado de FBN.

A modificação da casca de banana com tiosemicarbazida para obtenção da FBM foi realizada com adição de 50,0 mL de solução de tiosemicarbazida 0,01 mol L⁻¹ a 20,0 g da FBN. A mistura foi submetida a agitação constante através do uso de um agitador magnético durante o período de 1 h, filtrada e levada à estufa a 40°C durante 24 h.

2.4. Caracterização do material adsorvente

A morfologia dos bioadsorventes (FBN e FBM) foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, ZEISS Modelo EVO MA10) com detector de

elétrons secundários. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, sendo aplicado uma voltagem de aceleração de 20 kV.

Para elucidação dos grupos funcionais presentes, utilizou-se um Espectrofotômetro de absorção no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR, IR PRESTIGE-21, Shimadzu). As amostras foram preparadas em pastilhas prensadas de KBr na proporção 100:1 (KBr:amostra) e foram analisadas em uma faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra. Para a análise elementar (CHNS) foi utilizado um analisador CHNS/O Perkin Elmer – Série II CHNS/O Analyser 2400.

O Ponto de Carga Zero (PCZ), é um parâmetro utilizado para estimar o comportamento elétrico superficial do adsorvente, determinando o pH no qual a carga líquida do material é nula. O procedimento para determinação do PCZ foi realizado conforme descrito a seguir: Suspensões foram preparadas a partir de 25,0 mL de água deionizada com pH previamente ajustado (pH inicial) e 200,0 mg do adsorvente. Em seguida ajustou-se o pH utilizando soluções de HCl ou NaOH 0,10 mol L⁻¹ com o intuito de se obter os valores de pH inicial. As suspensões foram colocadas em frasco com tampa, agitadas manualmente e deixadas em repouso durante 24 h.²¹ Em seguida as misturas foram filtradas e o pH do sobrenadante foi medido, determinando o pH final.

2.5. Determinação de As(III) por HG-AAS

A determinação de As(III) foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS). As medidas de absorbância foram obtidas por um Espectrômetro de Absorção Atômica Varian Spectra AA-220 (Victoria, Austrália) equipado com módulo de geração de vapor VGA-77 em uma chama ar-acetileno nas condições recomendadas pelo fabricante (vazões de 13,5 e 4,5 L min⁻¹ respectivamente). Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de catodo oco operando em 193,7 nm e 10,0 mA em uma abertura da fenda espectral de 0,5 nm no sistema óptico do equipamento e lâmpada de deutério para correção de fundo (*background*).

Os parâmetros experimentais para geração do hidreto de arsênio²² (AsH₃) foram previamente otimizados e empregados na determinação, com os seguintes valores: vazão do gás de arraste (N₂, 99,9996%) em 100 mL min⁻¹; solução de HCl 7,0

mol L⁻¹ sob vazão de 2,5 mL min⁻¹; solução do redutor NaBH₄ 0,6% (m/v) estabilizada com NaOH 0,5% (m/v) sob vazão de 2,0 mL min⁻¹ e vazão da solução de amostra de 10,0 mL min⁻¹.

2.6. Estudo das condições de adsorção

As variáveis que influenciam no processo de adsorção de As(III) pela farinha da casca de banana (pH, massa do adsorvente e tempo de contato), foram otimizadas de forma univariada e em triplicata para FBN e FBM. Os resultados foram expressos em porcentagem de remoção de As(III), conforme a equação 1, onde C_o é a concentração inicial e C_e é a concentração em equilíbrio no sobrenadante, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Para tanto, foram preparadas soluções de 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) em pH de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0. Os valores de pH foram ajustados com HCl e NaOH 0,10 mol L⁻¹. Para cada alíquota de 25 mL da solução, adicionou-se 50 mg de FBN ou FBM. A mistura foi agitada em mesa agitadora com velocidade fixada em 250 rpm durante 60 min a 25 °C e posteriormente foram filtradas, conforme proposto no trabalho de Regabulto e colaboradores (2004)²¹. O sobrenadante recolhido foi levado para determinação de As(III) residual por HG-AAS.

A influência da massa do adsorvente (FBN e FBM) foi avaliada utilizando-se 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg de cada material. Para cada massa, foram adicionados 25 mL de solução 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) em pH 4, agitados em mesa agitadora a 250 rpm durante 60 min, com posterior filtração e separação do sobrenadante para análise no HG-AAS.

O tempo de contato foi analisado em um intervalo de 10 a 150 min, variando a cada 10 min até o momento em que se constatou o alcance do equilíbrio de adsorção (60 min). Para tanto, foi utilizado uma massa de 250 mg de adsorvente (FBN e FBM), em 25 mL de As(III) 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em pH 4. A mistura foi agitada a 250 rpm durante 60 min, filtradas e o sobrenadante levado ao HG-AAS para análise.

2.7. Estudo Cinético e Isotermas de Adsorção

Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção de As(III) pela FBM e FBN, foram realizados estudos cinéticos a

partir dos resultados obtidos para variação do tempo de contato até o alcance do equilíbrio. Os resultados foram aplicados aos modelos teóricos de pseudo-primeira e segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami por regressão linear, utilizando Origin 9.0 como software gráfico.

A capacidade máxima adsorvente do As(III) pelo melhor adsorvente, foi estimada pelas isotermas de adsorção. Os dados experimentais foram tratados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Este procedimento permitiu verificar a quantidade máxima de As(III) que pode ser adsorvida numa dada massa (em gramas) de adsorvente. Nestes experimentos, 50 mg do material adsorvente foram dispostos em frascos de polietileno, seguida da adição de 25 mL de soluções de As(III) com concentrações crescentes de 1,0 a 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em pH 4. As misturas foram agitadas (250 rpm) e posteriormente filtradas, sendo os filtrados recolhidos e levados posteriormente para análise por HG-AAS.

Para o estudo da cinética e isotermas de adsorção, a quantidade relativa de As(III) adsorvida no equilíbrio foi avaliada pelo parâmetro q_e de acordo com a equação 2, onde C_o e C_e são respectivamente a concentração inicial e a concentração em equilíbrio de As(III) no sobrenadante em $\mu\text{g L}^{-1}$, V é o volume da solução em litros e m é a massa do material adsorvente em gramas.

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

2.8. Avaliação e aplicabilidade do procedimento proposto

O método foi aplicado para a remoção de As(III) em amostras de águas de mar sintética, previamente fortificada com As(III). Esta matriz foi escolhida em função da alta concentração de sais que podem influenciar no processo de adsorção. Tal amostra foi constituída de 28,0 g de NaCl; 5,5 g de MgCl₂·6H₂O; 3,4 g de MgSO₄ e 2,0 g de CaCl₂·2H₂O para cada litro de água, com pH ajustado a 4.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização do bioadsorvente

As imagens de micrografia (MEV) dos materiais FBN e FBM são apresentadas na Figura 1 (A e B), onde observa-se que o material apresenta uma

estrutura porosa heterogênea. Tal característica é consequência de uma grande diversidade de componentes que constituem a biomassa em estudo, como celulose, hemicelulose e lignina, além de proteínas e ácidos graxos. É visível a presença de algumas deformações na superfície do tecido vegetal, que refletem condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas nos interstícios.²³

O adsorvente modificado quimicamente (Figura 1B) apresenta uma estrutura mais porosa, quando comparado com o adsorvente *in natura* (FBN) (Figura 1A). Este aspecto sugere que a modificação química propiciou um perfil morfológico mais adequado para a retenção de As(III).

A FT-IR possibilita elucidar os grupos funcionais que estão presentes nos adsorventes, em particular no que diz respeito à disponibilidade dos principais grupos envolvidos nos fenômenos de adsorção.²⁴ Os espectros FT-IR (Figura 2) apontam os principais grupos funcionais ativos nas cascas da banana.

Observa-se pela Figura 2 a presença de um número razoável de bandas que refletem a natureza

complexa do adsorvente. De forma geral, o espectro na região do infravermelho do material nas formas FBN e FBM mostra diversos grupos funcionais que sugerem a presença de celulose, lignina, ácido pectínico, ácidos orgânicos, ésteres e proteínas.²⁵

A banda com máximo em 3413 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento axial dos grupos O-H característicos da celulose e provenientes da água retida na superfície do adsorvente.²⁶ O alargamento dessa banda compreendendo a região de $3750\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ pode também estar associado a um estiramento N-H de amins secundárias e amidas.²⁷ Este último grupo pode ser confirmado pela presença de uma banda bem definida a 1641 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação N-H.²⁸ O aumento da intensidade dessas bandas no material FBM em relação a FBN é uma evidência da inserção de grupos amins provenientes do tratamento com tiosemicarbazida.

Observa-se ainda pelo destaque da Figura 2, através da sobreposição dos espectros, um ligeiro alargamento de banda nas imediações de 2200

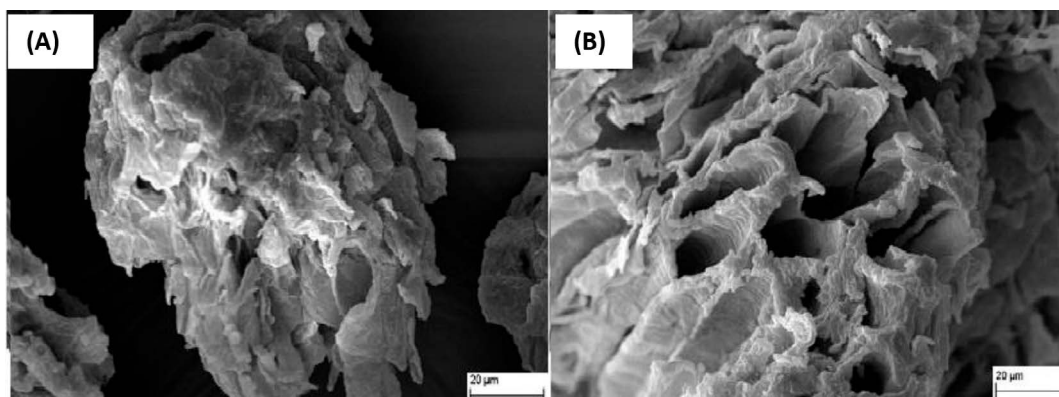


Figura 1. Micrografia para FBN (A) e FBM (B) ampliadas 2000 vezes

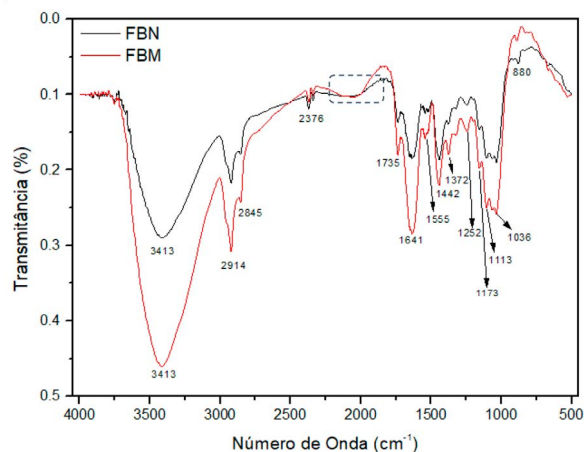


Figura 2. Espectro FT-IR obtido para FBN e FBM

cm^{-1} que ocorre para a FBM, e da qual não é bem definido para FBN. A presença de bandas nessa região pode ser atribuída a uma deslocalização eletrônica envolvendo as ligações $\text{N}=\text{C}=\text{S}$.²⁸ Vibrações de grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{NH}$ provenientes da tiosemicarbazida e compostos relacionados como tiosemicarbazonas, apresentam bandas de absorção em 3410, 3250 e 1645 cm^{-1} .²⁹ Tais bandas são observadas com maior intensidade em FBM, além de uma pequena banda de baixa intensidade, que se torna mais definida em 1555 cm^{-1} . Esta banda é decorrente de tiosemicabazonas aldeídicas N-metil substituídas, da qual sugere-se uma interação da tiosemicarbazida com grupos carbonilados provindos da casca de banana.^{29,30}

As bandas na região de 2914 a 2852 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$ de grupos alifáticos componentes da estrutura da celulose, enquanto as bandas compreendidas entre 1173 e 1036 cm^{-1} são características das ligações $\text{CH}-\text{OH}$.^{31,32} A banda em 1735 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação axial de $\text{C}=\text{O}$, derivados de vários grupos carbonilados, como ocorre em ligações peptídicas de proteínas, carboxilatos (ácido pético ou ácido cítrico) e ésteres de ácidos graxos presentes na casca de banana.³³ O conjunto de bandas entre 1442 em 1252 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação $\text{C}-\text{O}$ de ésteres e éteres associados a estrutura fenólica da lignina.^{32,33} Esta região também sofre interferência da mudança da energia de ligação $\text{C}-\text{N}$, da qual pode ser observada uma banda com maior intensidade em 1372 cm^{-1} para FBM. A banda em 1113 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento associado aos grupos $\text{S}-\text{OH}$ ou $\text{P}=\text{O}$. A banda em 880 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular fora do plano da ligação $\text{C}-\text{H}$ em aromáticos,³⁴ bem como também a uma pequena porção de haletos alquílicos, como o cloreto.²⁸

A análise elementar CNHS possibilita a determinação da composição elementar de quatro componentes (Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre) em uma mistura da amostra.³¹ Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Observa-se um aumento, de FBN para FBM, na porcentagem dos quatro elementos analisados, em decorrência da adição de tiosemicarbazida em FBM.

O aumento de fração CNHS possibilita inferir que o bioadsorvente modificado possa conter grupos funcionais do tipo tioamida em relação à FBN.

O Ponto de Carga Zero (PCZ) é uma característica eletrostática da superfície do adsorvente. Os grupos funcionais tais como as hidroxilas, carboxilas e outros grupos nitrogenados (amidas e amins), existentes no adsorvente, podem ganhar ou perder prótons ocasionando uma variação da carga líquida superficial com a variação do pH da solução.¹⁴

O pH_{PCZ} é caracterizado pelo valor de pH do meio para qual a carga superficial se anula. Para um valor de pH menor que o PCZ a carga superficial é positiva, e para um valor de pH maior que o PCZ, essa carga é predominantemente negativa. A fim de se obter um melhor entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa, foram realizadas medidas de pH para obtenção do PCZ para os adsorventes em estudo, das quais estão registrados na Figura 3.

Observa-se que FBN e FBM apresentaram, respectivamente, PCZ entre 5 e 8. Nessa região ocorre um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente, gerando uma carga total nula da superfície. Em $\text{pH}>8$ os adsorventes estão carregados negativamente e podem adsorver espécies positivas, enquanto que em $\text{pH}<5$, encontram-se positivamente carregado e irão adsorver espécies negativas.

3.2. Estudo das condições de adsorção do As (III)

Após caracterização dos materiais, foram realizados ensaios para determinar as melhores condições de adsorção para o As(III) em cada material adsorvente obtido.

A casca da banana pode adsorver cátions e ânions dependendo da carga elétrica de sua superfície, logo o pH é um parâmetro determinante no processo de adsorção das espécies de As.^{35,36} Nesse sentido, o controle do pH da solução contendo As(III) pode ocasionar diferentes porcentagens de adsorção, uma vez que diferentes espécies de As(III) se manifestam em composições diferentes em função do pH. O estudo referente a variação do pH é apresentada na Figura 4.

Tabela 1. Porcentagem de CNHS obtida para FBN e FBM

Material	% C	% H	% N	% S
FBN	47,13	6,47	1,34	0,90
FBM	55,35	7,48	3,41	2,25

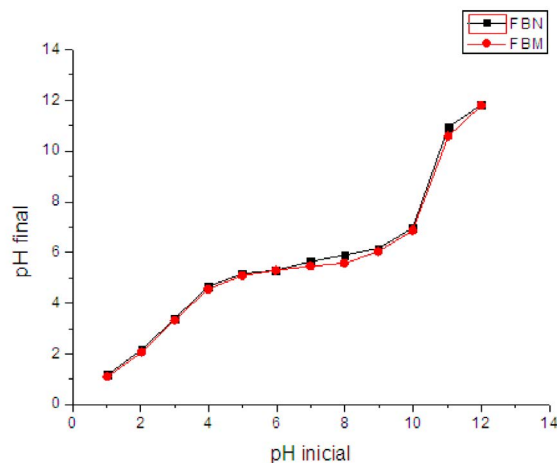


Figura 3. Estudo de obtenção do PCZ para FBN e FBM

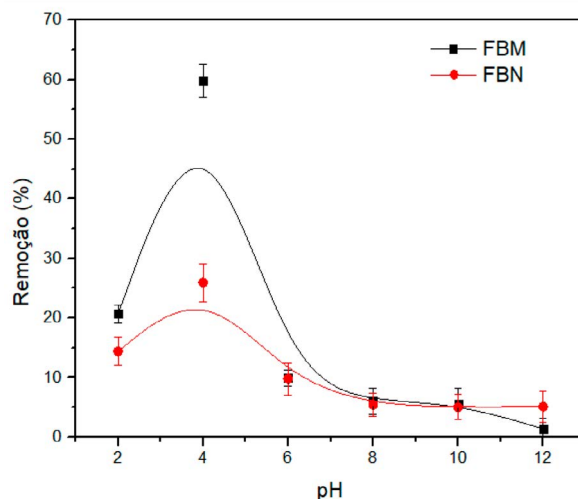


Figura 4. Estudo do pH na adsorção de As(III) para FBN e FBM

Observa-se que a remoção do As(III) utilizando FBN atinge um máximo de 25% em pH 4, apresentando menor remoção (5%) em pH 6, mantendo-se até em pH 12. Já Para a FBM, a adsorção resulta em 60% de remoção em pH 4, diminuindo para 10% em pH 6, sendo que em pH 12 já não se observa remoção significativa. Para tanto, foi escolhido o valor de pH 4,0 para os próximos estudos.

Como neste pH, o As(III) se manifesta majoritariamente como a espécie neutra H_3AsO_3 , torna-se razoável propor que o mecanismo de adsorção não seja controlado por forças de interação eletrostáticas, mas provavelmente se deve a ocorrência da formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície carregada positivamente e o meio que contém contra-íons e co-íons provindos da solução de HCl para ajuste do pH do meio. Nesse caso, a espécie H_3AsO_3

solvatada é adsorvida de forma não específica em relação a uma interação de natureza química.³⁵

Para a mesma concentração de As(III), foi realizado o estudo da influência da massa de FBN e FBM na faixa de 25 a 1000 mg. Os resultados (Figura 5) mostram um aumento na remoção da espécie de interesse até 250 mg para FBN e FBM com valores de adsorção alcançando, respectivamente, de 40 e 90%.

Acima de 250 mg do adsorvente, observa-se uma ligeira diminuição da remoção com tendência ao alcance de estabilidade para FBN. Em relação ao aumento de massa de FBM, observa-se uma queda mais acentuada na porcentagem de adsorção após a referida massa de adsorvente. Propõe-se neste estudo, que as moléculas de tiosemicarbazida foram previamente adsorvidas na etapa de modificação química. Na superfície do material, estas moléculas de tiosemicarbazida

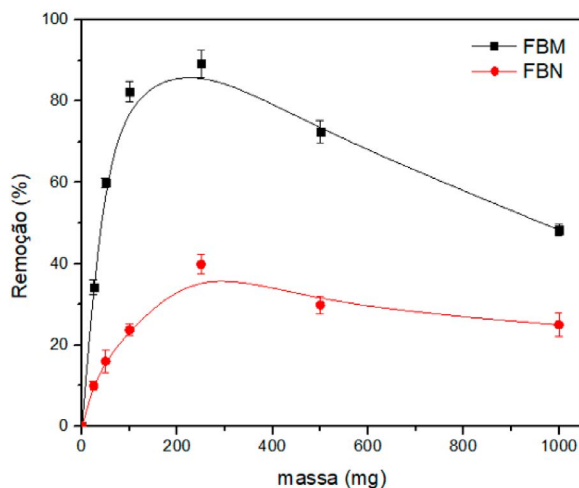


Figura 5. Estudo da variação da massa na adsorção de As (III) com FBN e FBM

adsorvidas provavelmente estejam em maior contato durante a agitação. Desta forma as moléculas estarão interagindo mais entre si, com formação preferencial de dímeros por ligações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos amino, em detrimento a interação com As(III).

O efeito do tempo de contato foi estudado na faixa de 10 a 150 min (Figura 6). A quantidade de As(III) retida pelo adsorvente aumentou até 60 min para FBN (35% de remoção) e FBM (85% de remoção). Em intervalos de tempo superiores a 60 min, não houve variação significativa na remoção do arsênio, indicando o alcance do equilíbrio.

De acordo com os resultados obtidos, o biossorvente na forma de FBM apresentou maior percentual de remoção em relação à FBN na adsorção de As(III), sendo selecionado o tempo de 60 min como sendo necessário para o alcance do equilíbrio. Em intervalos de tempo superiores ocorre uma ligeira diminuição no percentual de

remoção podendo ser atribuído ao deslocamento desse equilíbrio, provavelmente devido à ocorrência de processos competitivos de dessorção.

3.3. Estudo da cinética de adsorção de As(III)

A cinética de adsorção é importante para auxiliar na elucidação de mecanismos das interações envolvidas entre o adsorvato e o adsorvente, obtendo informações referentes à velocidade de adsorção e a identificação das etapas limitantes do processo.³⁵ De forma geral, o processo de adsorção compreende os estágios de transporte do adsorvato sobre a superfície externa do material, a difusão para dentro dos poros e a retenção sobre a superfície ativa interna ou nos poros do adsorvente.³⁶

Estabelecido o equilíbrio de adsorção de As(III) pela FBM e FBN, conforme observado no teste de variação do tempo de contato, foram testados cinco modelos cinéticos a saber: Pseudo-primeira ordem, pseudo-

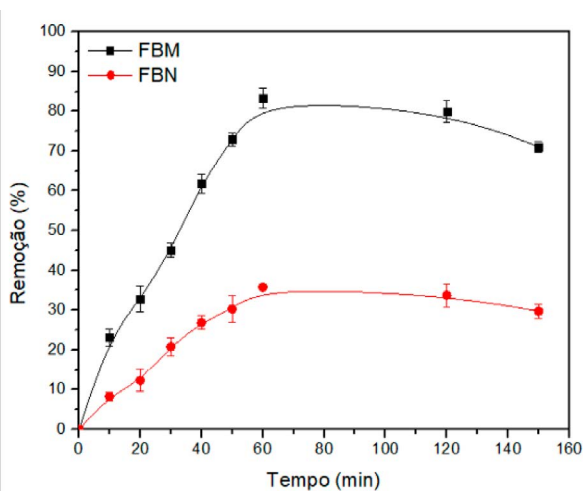


Figura 6. Estudo do tempo de contato do adsorvente na adsorção de As (III)

segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami. Os dois primeiros são empregados com maior frequência, sendo que no modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergreen, a adsorção é controlada apenas pela quantidade de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, enquanto que na cinética de pseudo-segunda ordem, a velocidade de adsorção é dependente não somente da quantidade de sítios ativos, como também da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio. Considera-se ainda neste modelo, que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química.³⁷

O mecanismo definitivo da interação, entretanto, pode não ser explicado apenas por esses dois modelos iniciais, sendo necessário recorrer a outros modelos que consideram a permeabilidade de um filme que pode se difundir para dentro dos poros, assim como no modelo de difusão intra-partícula de Webber e Morris e o modelo de Boyd.³⁸⁻⁴⁰ O mecanismo controlador pode assumir ainda uma quimiossorção lenta e mudanças na taxa de adsorção no decorrer do

tempo, admitindo velocidade de ordem fracionária, das quais são propostas respectivamente pelos modelos de Elovich e de Avrami.^{40,41}

Os resultados referentes à aplicação em cada um destes modelos, bem como as suas respectivas equações e os parâmetros relacionados estão apresentados na Tabela 2. Os parâmetros K_1 e K_2 representam as constantes de velocidade de adsorção para pseudo-primeira e segunda ordem, respectivamente. Para este segundo modelo, pode-se estimar a taxa inicial de adsorção dado pelo parâmetro h . Para os modelos de difusão intra-partícula, tem-se os parâmetros K_d e C das quais representam respectivamente a constante difusional e a relação de espessura do filme que é permeado na superfície do material. Os parâmetros α e β do modelo de Elovich trazem, respectivamente, informações acerca da taxa inicial de adsorção e a extensão de cobertura superficial no adsorvente. Por último, tem-se K_{AV} como a constante cinética de Avrami e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada no mecanismo de adsorção.³³⁻³⁸

Tabela 2. Parâmetros obtidos no estudo cinético da adsorção de As(III) pela FBM e FBN

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor (FBM)	Valor (FBN)
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6,6732	2,7494
		K_1 (min^{-1})	0,0268	0,0024
		r	0,9604	0,9556
		χ^2	0,6733	1,2194
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,6207	3,7355
		K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,0053	0,0109
		h ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,3931	0,1527
		r	0,9637	0,9447
		χ^2	1,9986	7,3727
Difusão intra-partícula	$q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C$	K_d ($\mu\text{g g min}^{-0.5}$)	1,2927	0,5054
		C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,3482	0,8181
		r	0,9880	0,9794
		χ^2	0,1998	0,1186
		α ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,5130	0,2077
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	β ($\text{g } \mu\text{g}^{-1}$)	0,3100	0,6888
		r	0,9608	0,9793
		χ^2	0,6027	0,2537
		q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,8860	3,3800
Avrami	$\ln\left(\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)\right) = n \ln K_{AV} + n \ln t$	K_{AV} (min^{-1})	0,0304	0,0369
		n_{AV}	1,0043	1,7815
		r	0,9738	0,8937
		χ^2	0,6544	1,3557

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{\text{experimental}} - q_{\text{calculado}})^2}{q_{\text{calculado}}}$$

A partir dos resultados de r e χ^2 , observa-se um melhor ajuste para o modelo cinético de difusão intra-partícula na adsorção de As(III) tanto pela FBM, quanto pela FBN. De forma geral a difusão do adsorvato para dentro dos poros é uma etapa rápida. Segundo Webber e Morris (1963), se a difusão intra-partícula é o fator determinante da velocidade de adsorção, então a remoção do adsorvato varia linearmente com a raiz quadrada do tempo. Levando em consideração um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do adsorvato é caracterizada pela difusão da camada limite, denominada como transferência de massa externa, pela difusão intra-poro ou por ambos.³⁸

O ajuste no modelo de difusão intra-partícula geralmente é caracterizado por múltiplos estágios de adsorção, sendo representado por mais de uma região linear, conforme pode ser observado na Figura 7. A primeira etapa do gráfico Q_t versus $t^{0,5}$, quanto este admite multi-linearidade, indica a adsorção na superfície externa do adsorvente (camada limite). A segunda etapa linear, quando houver, é característica da velocidade da adsorção da qual a difusão intra-partícula é determinante. Quando uma dessas regiões tende a uma inclinação nula, tem-se o estágio de equilíbrio de adsorção alcançado, sendo considerada a etapa final devido à baixa concentração do adsorvato na solução.³⁹

O modelo de Webber-Morris sugere que se o ajuste de regressão apresentar coeficiente linear nulo, ou seja, passar pela origem, então a difusão intra-poro controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o mecanismo controlador da velocidade da adsorção se dá pela difusão da

camada limite, ou seja, pelo filme de adsorvato que permeia a superfície do adsorvente, cuja espessura pode ser atribuída ao coeficiente linear, sendo representado pelo parâmetro C .

A Figura 8 mostra a princípio que a curva linear não passa pela origem, sugerindo que o mecanismo de difusão intra-partícula não é dominante sobre a adsorção de As(III). Tal fato pode ser confirmado aplicando-se o modelo de Boyd, uma vez que o modelo de Webber-Morris apresenta limitações para explicar como se dá a adsorção nos momentos iniciais do processo. Para tanto, foi calculado o fator B_t como uma função matemática da capacidade fracional (F), a partir da equação de Reichenberg (equações 3 e 4).⁴⁰ Sendo F a razão entre q_t e q_e , o fator B_t foi calculado a partir da relação abaixo e os valores foram plotados em função do tempo, dando origem aos ajustes lineares da Figura 8.

$$B_t = \begin{cases} \left((\sqrt{\pi}) - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}} \right)^2; & \text{se } F < 0,85 \quad (3) \\ -0,4977 - \ln(1 - F); & \text{se } F > 0,85 \quad (4) \end{cases}$$

A Figura 8 revela que existem coeficientes lineares não nulos, mostrando que nas imediações de $t = 0$ min, a velocidade de adsorção de As(III) é controlada pela difusão da camada limite do adsorvato sobre a superfície do material adsorvente (FBM e FBN) e não pela difusão intra-poro. Tais resultados corroboram com o fato de que adsorvato se manifesta como uma espécie neutra solvatada, estabelecendo a formação de uma dupla camada elétrica, conforme mencionado anteriormente no estudo do pH. Conforme Kong e colaboradores

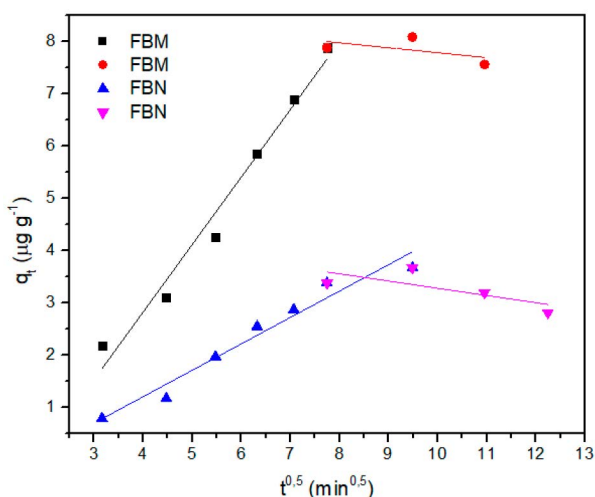


Figura 7. Ajuste linear dos modelos cinéticos de Difusão intra-partícula

(2014), conclusões similares acerca da modelo de Webber-Morris também foram observadas no estudo da cinética de adsorção de espécies de arsênio em zeólitas suportadas em nanoestruturas de óxidos magnéticos binários Fe-Mn.⁴¹

3.4. Isotermas de adsorção do As(III)

A construção das isotermas de adsorção permite verificar a quantidade máxima, em massa do adsorvato que pode ser adsorvida em cada grama de adsorvente, além de ser importante para descrever o comportamento termodinâmico do material frente a sua capacidade adsortiva.⁴² Como os

resultados experimentais anteriores demonstraram uma maior eficiência relativa na remoção de As(III) pela FBM, então somente este material foi levado em consideração para os ensaios de isoterma de adsorção e posterior aplicação em amostras.

Os estudos de isoterma de adsorção são realizados a partir da construção de gráficos que compreendem a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato removido da fase aquosa (q_e) e a quantidade remanescente em solução (C_e), à temperatura constante. Essa relação para adsorção de As(III) pela FBM, frente a cada concentração inicial (C_0) estudada até o alcance do equilíbrio está representado na Figura 9.

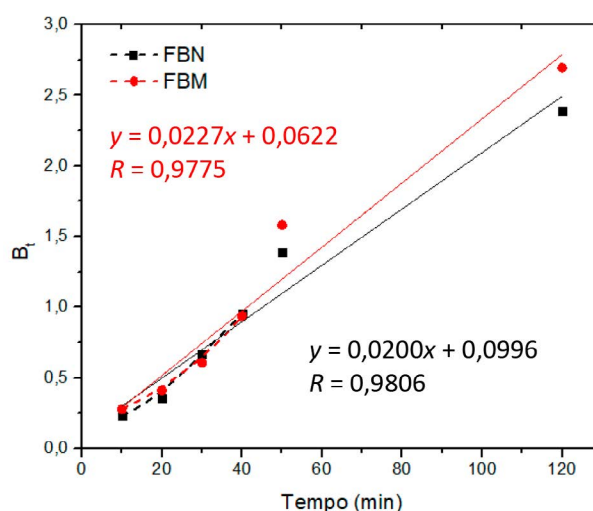


Figura 8. Ajuste linear aplicado ao modelo de Boyd, sendo que as linhas pontilhadas representam as condições em que $F < 0,85$

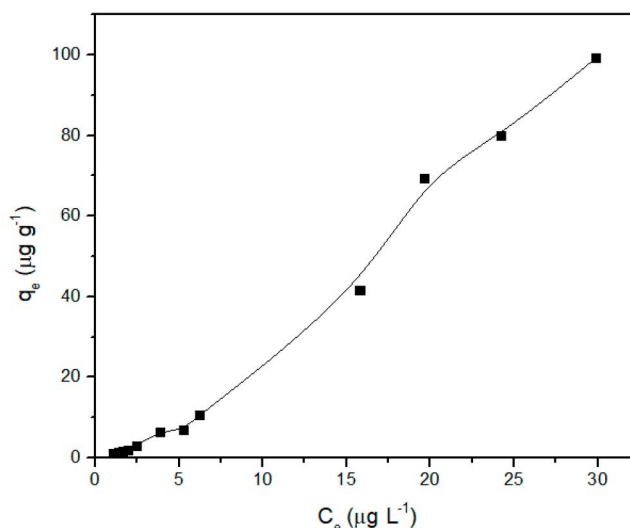


Figura 9. Isotherma de adsorção de As (III) em FBM. Condições empregadas: Granulometria $\leq 80 \mu\text{m}$; pH: 4,0; Faixa de C_0 : 1,0 – 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; $t = 60 \text{ min.}$ e $m = 250 \text{ mg}$

Os dados experimentais da isoterma obtida apresenta um perfil que se assemelha ao tipo “S” de acordo com a classificação de Giles.⁴³ Este tipo de isoterma apresenta concavidade em relação à abscissa, frequentemente seguida por um ponto de inflexão. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção, a medida em que a concentração da solução aumenta.-

Os dados experimentais de isoterma de adsorção de As(III) foram tratados matematicamente pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips por ajuste de regressão linear. As representações dos ajustes lineares são apresentadas na Figura 10, ao passo que as equações matemáticas com os valores dos parâmetros associados a cada modelo constam na Tabela 3.

Apesar dos modelos de Langmuir e Freundlich apresentarem bons coeficientes de correlação

(r) e baixos valores de erro (χ^2), melhores ajustes foram observados pelo modelo de Freundlich. Os resultados são condizentes com a natureza heterogênea do material, levando a formação de multicamadas de As(III) adsorvidos, conforme é previsto por Freundlich.^{44,45}

Observa-se também um valor de n_f que reflete uma maior afinidade do adsorvente pelo solvente do que pelo As(III) ($n_f < 1$).⁴² Essa observação é condizente com a ideia de dupla camada elétrica, uma vez que as forças intermoleculares da espécie neutra H_3AsO_3 em meio aquoso, são prevaletentes sobre a interação da camada de tiossemicarbazida previamente adsorvida. Desta forma, propõe-se a formação de um filme líquido de água permeado sobre a superfície do material, que por sua vez, carrega a espécie neutra de As(III) através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. Tal fato

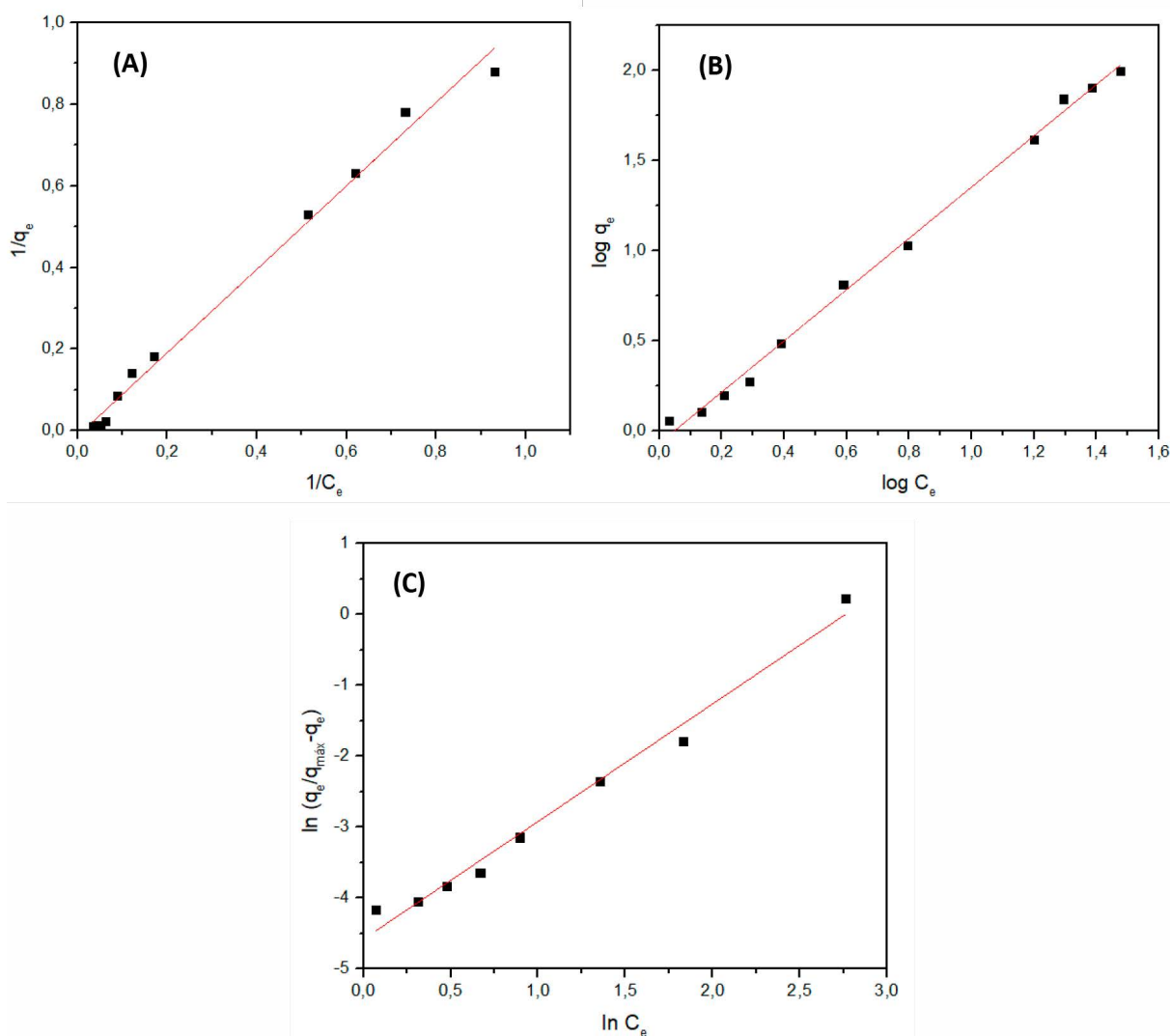


Figura 10. Ajuste linear da isoterma de adsorção de As (III) pela FBM frente aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich e (C) Sips

Tabela 3. Parâmetros obtidos pelos ajustes lineares aos modelos de isoterma de adsorção

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor (FBM)
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}bC_e}$ $K_L = q_{m\acute{a}x}b$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{m\acute{a}x}}$	$q_{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	74,627
		b	0,0131
		K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	0,9777
		R_L	0,0331
		r	0,9959
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	K_f ($\mu\text{g g}^{-1})(\mu\text{g L}^{-1})^{-1/n}$)	0,8558
		n_f	0,7035
		r	0,9982
		χ^2	0,0265
		Sips	$\ln\left(\frac{q_e}{q_{m\acute{a}x} - q_e}\right) = \frac{1}{n} \ln C_e + \frac{1}{n} \ln K_s$
K_s ($\mu\text{g L}^{-1})^{-1/n}$)	0,0632		
n	0,6029		
r	0,9925		
χ^2	2,7284		

não se torna um fator limitante do processo, pois se tem caracterizado um processo reversível de fisiosorção, concordantes com o estudo cinético, que leva a porcentagens de remoção significativas de As (III) ($\approx 70\%$).

Observa-se ainda que um fator de separação nas condições limites $0 < R_L < 1$ foi obtido, refletindo um processo de adsorção favorável.⁴⁶ Nas condições otimizadas, a capacidade de adsorção de As(III) pela farinha da casca de banana tratada com tiosemicarbazida apontam para o estabelecimento do equilíbrio com adsorção de 7,88 μg de As(III) por grama de FBM, podendo esse valor chegar até quase dez vezes mais para o alcance da capacidade máxima adsorptiva prevista (74,68 $\mu\text{g g}^{-1}$). Os resultados alcançados demonstram eficiência de adsorção de As(III) pela farinha da casca de banana modificada com tiosemicarbazida, comparável ao uso de materiais sintéticos como hidróxido de ferro e dióxido de manganês dopados com carbono ativo, da qual foi reportado capacidade adsorptiva de 1 mmol g^{-1} de As(III) ($\approx 0,075 \text{ mg g}^{-1}$).⁴⁷

3.5. Aplicação do método em amostra de água do mar

Nas melhores condições otimizadas em água desionizada: (i) 250 mg do adsorvente; (ii) pH 4,0; (iii) 60 min de contato do analito com bioadsorvente e (iv) 25 mL de amostra, aplicou-se método para a remoção de As(III) em amostra de água do mar sintética. O intuito de aplicar o método para amostras de alto teor salino como a água de mar é para avaliar o possível efeito de íons concomitantes no processo de adsorção de As(III) na FBM. O resultado obtido para a determinação de As(III) em água do mar antes e após o procedimento de adsorção (Tabela 4).

Os resultados indicam eficiência da adsorção de As(III) pela FBM, com taxa de adsorção que correspondem a aproximadamente 70% de remoção, mesmo em um meio aquoso com alto teor salino. A taxa de remoção é suficiente, para que após aplicação do procedimento, as amostras de água possam ser consideradas remediadas pela contaminação de As(III), uma vez que as

Tabela 4. Aplicação do método para adsorção de As(III) pela FBM em amostra de água de mar

Amostra	As(III) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As(III) encontrado após adsorção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)
Água de Mar	20,00	6,34 \pm 0,19	68,3 \pm 0,91
	40,00	10,56 \pm 0,37	73,6 \pm 0,93

concentrações finais podem recair dentro do limite tolerado pela legislação vigente. Portanto a FBM, possui condições satisfatórias de ser aplicada em amostras reais.

4. Conclusões

O uso da farinha da casca da banana modificada quimicamente com tiosemicarbazida mostrou-se eficiente para remoção de As (III) em diferentes meios aquosos, com remoção satisfatória quando aplicadas em matrizes com alto teor salino, como em água do mar. Estudos cinéticos juntamente com a adequação do equilíbrio de adsorção pela isoterma de Langmuir apontam para mecanismos de fisiosorção não controlados por difusão intra-partícula. Os resultados indicam a formação de uma dupla camada elétrica que se estende em uma camada limite permeada sobre a FBM.

Considerando que a casca da banana é uma biomassa de baixo custo, o presente estudo sugere a possibilidade do uso deste material no desenvolvimento de tecnologias alternativas eficientes, sustentáveis e acessíveis para remediação de ambientes aquosos contaminados com arsênio. Tais tecnologias podem vir a ser aplicadas complementando os processos convencionais de tratamento já existentes.

5. Material Suplementar

Os gráficos referentes aos ajustes de regressão linear dos modelos cinéticos testados (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami) estão disponível em <http://rvq.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura disponível e aos órgãos de fomento (FAPEMIG, CNPq e a CAPES) pelo auxílio financeiro,

Referências

¹Pholosi, A.; Naidoo, E. B.; Ofomaja, A. E. Enhanced Arsenic (III) adsorption from aqueous solution by magnetic pine cone biomass. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *222*, 20. [CrossRef]

² Singh, K.; Gautam, M. J. Development of inexpensive biosorbents from de-oiled mustard cake for effective removal of As(V) and Pb(II) ions from their aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 4728. [CrossRef]

³Ministério da Saúde. Portaria 2914/2011. [Link]

⁴Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357/2005. [Link]

⁵Alves, V. N.; Neri, T. S.; Borges, S. S. O.; Carvalho, D. C. Coelho, N. M. M. Determination of inorganic arsenic in natural waters after selective extraction using *Moringa oleifera* seeds. *Ecological Engineering* **2017**, *106*, 431. [CrossRef]

⁶Ali, S.; Rizwan, M.; Shakoor, M. B.; Jilani, A.; Anjum, R. High sorption efficiency for As(III) and As(V) from aqueous solutions using moveal almond shell biochar. *Chemosphere* **2020**, *243*, 125330. [CrossRef] [PubMed]

⁷Hassan, M.; Naidu, R.; Du, J.; Liu Y.; Qi, F. Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment. *Science of the Total Environment* **2020**, *702*, 134883. [CrossRef]

⁸Neris, J. B.; Luzardo, F. H. M.; Da Silva, E. G. P.; Velasco, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *357*, 404. [CrossRef]

⁹Bhatnagar, A.; Sillanpää, M.; Witek-Krowiak, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *270*, 344. [CrossRef]

¹⁰Libatique, M. J. H.; Lee, M-C.; Yeh, H-Y.; Jhang, F-J. Total and inorganic arsenic biosorption by *Sarcodia suiae* (Rhodophyta), as affected by controlled environment conditions. *Chemosphere* **2020**, *248*, 126084. [CrossRef] [PubMed]

¹¹Asere, T. G.; Stevens C. V.; Laing, G. D. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Science of the Total Environment* **2019**, *676*, 706. [CrossRef] [PubMed]

¹²Annadurai, G.; Juang, R. S.; Lee, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology* **2003**, *47*, 185. [CrossRef] [PubMed]

¹³Ogunleye, O. O.; Ajala, M. A.; Agarry, S. E. Evaluation of Biosorbent Capacity of Banana (*Musa paradisiaca*) Stalk for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Protection* **2014**, *5*, 1451. [CrossRef]

- ¹⁴ Ahmad, T.; Danish, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management* **2018**, *206*, 330. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Stavrinou, A.; Aggelopoulos, C. A.; Tsakiroglou, C.D. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption, kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 6958. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Massocatto, C. I.; Paschoal, E. C.; Buzinaro, N., Oliveira, T. F.; Tarley, C. R. T.; Caetano, J.; Gonçalves Júnior, A. C.; Dragunski, D. C.; Diniz, K. M. Preparation and evaluation of kinetics and thermodynamics studies of lead adsorption onto chemically modified *Desalinization and Water Treatment* **2013**, *52*, 5682. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Ahmad, T.; Danish, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management* **2018**, *206*, 330. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Ashraf, A.; Bibi, I.; Niazi, N. K.; Ok, Y. S.; Murtaza, G.; Shahid, M.; Kunhikrishnan, A.; Li, D.; Mahmood, T. Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. *International Journal of Phytoremediation* **2017**, *19*, 605. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Salamun, N., Triwahyono, S., Jalil, A. A.; Matsuura, T.; Salleh, N. F. M. Acid-vacuo heat treated low cost banana stems fiber for efficient biosorption of Hg(II). *Royal Society of Chemistry* **2015**, *5*, 14129. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Ali, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2017**, *7*, 57. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Regalbuto, J. R.; Robles, J.; *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)*, University of Illinois: Chicago, 2004. [[Link](#)]
- ²² Coelho, N. M. M.; Silva, A. C.; Silva, C. M. Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *460*, 227. [[CrossRef](#)]
- ²³ Montero, J. I. Z.; Monteiro, A. S. C.; Gontijo, E. S. J.; Bueno, C. C.; Moraes, M. A.; Rosa, A. H. High efficiency removal of As(III) from waters using a new and friendly adsorbents based on sugarcane bagasse and corcob husk Fe-coated biochars. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, *162*, 616. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Lopes, W. A. Esquemas para Interpretação de Espectros na Região do infravermelho. *Química Nova* **2004**, *27*, 670. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Budziak, C. R.; Maia, C. M. B. F.; Mangrich, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova* **2004**, *27*, 399. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Sun, H-W.; Qiao, F-X.; Suo, R.; Li, Li-X.; Liang, S-X. Simultaneous determination of trace arsenic (III), antimony (III), total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *505*, 255. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Corti, G. C.; Botaro, V. R.; Gil, L. F.; Gil, R. P. F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu²⁺ em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2010**, *14*, 313. [[CrossRef](#)] [[Link](#)]
- ²⁸ Ribeiro, C. M. R.; Souza, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. *Química Nova* **2007**, *30*, 1026. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Wiles, D. M.; Suprunchuk, T. The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH₂ and NH vibrations. *Canadian Journal Chemistry* **1969**, *47*, 1087. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Sousa-Pereira, D.; Goulart, C. M.; Reis, C. M.; Echevarria, A. Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazida e tiossemicarbazona 4-N-(p-metoxifenil) substituídas. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 770. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Chatjigakis, K.; Pappas, C.; Proxenia, N.; Kalantzi, O.; Rodis, P.; Polissiou, M. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. *Carbohydrate Polymers* **1998**, *37*, 395. [[CrossRef](#)]
- ³² Paiva, J. M. F.; Trindade, W. G.; Frollini, E.; Pardini, L. C.; Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. *Polymer – Plastics Technology and Engineering* **2004**, *43*, 1187. [[CrossRef](#)]

- ³³ Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Lima, E. C.; Airoidi, C.; Gushikem, Y.; Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 527. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁴ Gong, R.; Jin, Y.; Chen, J.; Hu, Y.; Sun, J.; Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. *Dyes and Pigments* **2007**, *73*, 332. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Walker, G., Weatherley, L. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Resources* **1999**, *33*, 1895. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Simonin, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *300*, 254. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Weber, W. J.; Morris, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **1963**, *89*, 31. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Boyd, G. E.; Schubert, J.; Adamson, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2818. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁰ Reichenberg, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *8*, 75. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Kong, S.; Wang, Y.; Hu, Q.; Olusegun, A. Magnetic nanoscale Fe–Mn binary oxides loaded zeolite for arsenic removal from synthetic groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *457*, 220. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴² Lopes, E. C. N.; Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *263*, 542. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Ahmad, R.; Kumar, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 1628. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoret. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, *47*, 755. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Freundlich, H. Some recent work on gels. *The Journal of Physical Chemistry* **1937**, *41*, 901. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Xiong, Y.; Tong, Q.; Shan, W.; Xing, Z.; Wang, Y.; Wen, S.; Lou, Z. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 618. [[CrossRef](#)]