

I-148 - REMOÇÃO DE ÍONS FERRO (II) EM ÁGUA UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL DE CASCA DE BANANA

Jéssica Rodrigues do Carmo⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Aysla Cristine Santos Mayrink⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Luiza Pitanguy Maia⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Andréa Rodrigues Marques Guimarães⁽¹⁾

Graduada em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Minas Gerais (1993), mestre em Ecologia (Conservação e Manejo da Vida Silvestre) pela Universidade Federal de Minas Gerais (1997) e doutorada em Ecologia (Conservação e Manejo da Vida Silvestre) pela Universidade Federal de Minas Gerais (2002). Tem experiência na área de Biologia Geral, com ênfase em Botânica e Ecologia aplicadas à conservação da vida silvestre e dos ecossistemas. Faz parte do grupo de pesquisa Análise e Modelagem de Sistemas Naturais.

Adilson Candido da Silva

Graduação em Química pela Universidade Federal de Lavras (2008). Mestrado em Agroquímica pela mesma universidade (2009). Doutorado em Físico-Química pela Universidade Federal de Minas Gerais e pós-doutorado pela UFMG (2013). Atualmente professor Adjunto A, da Universidade Federal de Ouro Preto. Tem experiência na área de química ambiental, desenvolvimento e caracterização catalisadores heterogêneos, tratamento de rejeitos industriais e inovação tecnológica.

Endereço⁽¹⁾: Av. Amazonas, 5253 – Nova Suíça – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 30421-169 - Brasil - Tel: +55 (31) 9913-2944 - e-mail: jessrcarmo@gmail.com

RESUMO

A poluição das águas por metais tem sido um problema para as estações de tratamento e à saúde humana, já que podem ser acumulados no organismo. Portanto é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para recuperar os recursos já prejudicados. Na região de Minas Gerais, a contaminação por íons ferro é proveniente principalmente das atividades mineradoras presente na área. Para serem viáveis, estas tecnologias devem ter baixo custo operacional e eficiência na remoção dos poluentes. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a capacidade da casca de banana como bioadsorvente na remoção de íons ferro (II) em meio aquoso e encontrar o modelo de adsorção que mais se adequa e descreve o processo de adsorção. No estudo, foi analisada a eficiência na remoção de íons-ferro em água utilizando casca de banana, um tipo de biomassa residual. As cascas foram caracterizadas por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Parâmetros como tempo de contato, superfície de contato e variações na concentração inicial de Fe (II) foram estudados e aplicados aos modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich. A casca de banana apresentou-se eficaz na remoção de íons ferro em água (superior a 90%) com um tempo de contato de 30 minutos. O adsorvente de menor granulometria (partículas $\leq 1\text{mm}$) apresentou uma eficiência de adsorção maior de que o de maior granulometria (partículas $\geq 2\text{mm}$). E o modelo que melhor descreveu a adsorção do ferro (II) foi o de Langmuir. A Organização Mundial de Saúde recomenda um valor máximo de 0,3 mg/L de ferro em água para consumo humano que foi alcançado para a maioria dos ensaio com a menor granulometria. As principais vantagens desta alternativa são: custo do processo, facilidade e simplicidade de preparação do adsorvente, sensibilidade e rápida estabilização na remoção, um fator importante do ponto de vista prático.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de Ferro, Adsorção, Casca de Banana, Biomassa Residual.

INTRODUÇÃO

O ferro é um dos elementos metálicos mais abundantes na crosta terrestre, apenas em menor quantidade que o alumínio. Ele ocorre naturalmente na água, principalmente subterrâneas, na forma solúvel como Fe^{2+} ou $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (íons ferroso) ou os íons trivalentes na forma complexada como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que se precipita. Nos demais seres vivos, segundo Freitas (2002), a presença de microrganismos que retiram sua fonte de energia de reações químicas de oxidação é muito comum na natureza. No caso das ferrobactérias, as fontes de energia são sais solúveis de ferro, os quais após a metabolização transformam-se em hidratos de ferro, formando precipitados de cor marrom que normalmente apresentam-se em forma de flocos.

Várias atividades antrópicas, principalmente as indústrias mineradoras, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos contendo metais que impactam intensamente o meio ambiente. A ocorrência de íons ferro na água também origina-se de atividades industriais como: mineração, indústria de ferro e aço, corrosão de metais e galvanoplastia. E em muitas situações industriais o ferro e outras impurezas devem ser removidos da solução (GHOSH *et al.*, 2008).

A presença de íons ferro na água de abastecimento pode causar problemas, como alteração do sabor e cor, além da deposição de precipitados nas tubulações. Ainda, Mahan (2000) afirmou que o ferro em excesso pode ajudar a gerar quantidades excessivas de radicais livres que atacam as moléculas celulares, desta forma, aumentando o número de moléculas potencialmente cancerígenas. Segundo Chaturvedi *et al.* (2012), em águas doces brutas a concentração de ferro esta geralmente entre 0-50 mg/L.

As águas subterrâneas contêm ferro provindo do processo de filtração descendente da água de chuva pelo solo, rochas e minerais. A elevada acidez e alta concentração de oxigênio dissolvido são fatores que favorecem o processo físico-químico de dissolução de íons ferro em água (CHATURVEDI *et al.*, 2012).

Uma das reações características das águas subterrâneas (Eq. 1), por definição pouco aeradas, pois passam longos períodos distantes do contato com o ar, acontece quando atingem a superfície, o O_2 dissolver-se nelas e seu nível bastante elevado de Fe^{+2} solúvel é convertido em Fe^{+3} insolúvel, formando-se um depósito marron-alaranjado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (OLIVEIRA *et al.*, 2004).



A portaria n.º 518, de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde admite um valor máximo de 0,3 mg/L de ferro para consumo humano assim como a Organização Mundial de Saúde (OMS). Segundo a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n.º 01, de 05 de maio de 2008 é permitido uma concentração de ferro solúvel até 5,0 mg/L para águas nos parâmetros de classe III destinada ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional. Se o ferro estiver presente junto com a matéria orgânica, as águas em geral não dispensarão o tratamento químico (coagulação e precipitação) e a filtração.

Tradicionalmente a remoção do ferro na água é feita através da oxidação pelo ar (aeração) ou por meio de um agente oxidante, como permanganato de potássio que precipita o ferro II na forma mais oxidada, de óxido de ferro III e após a oxidação é feita uma filtração. O estado do ferro na água depende, sobretudo do pH e do potencial redox. A taxa de oxidação do ferro pelo ar aumenta com o pH e pode alcançar valores em torno de 90% de conversão (DIMITRAKOS *et al.*, 1997).

O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativado, porém o alto custo deste material é um sério problema. Assim, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Chaturvedi *et al.* (2012) realizou uma análise comparativa de vários métodos de remoção de ferro em águas para abastecimento como: eletrocoagulação, oxidação/filtração, troca catiônica, adsorção, carvão ativado e outros materiais de filtração, biorremediação, extração por fluido supercrítico, filtro de aeração granular e remoção subsuperficial. O autor destacou que para a adsorção seguida de filtração a eficiência de remoção gira em torno de 84-92% e o seu custo é baixo.

A adsorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas. Vários ciclos de sorção/dessorção podem ser realizados sem uma relevante perda na capacidade de adsorção e degradação física dos materiais (COSTA *et al.*, 2000).

Segundo dados do IBGE (2011), no Brasil são produzidos anualmente em média 7.329.471 toneladas de banana e as regiões que mais se destacam são a do nordeste (39%) seguida da sudeste (33%). Por se tratar de uma biomassa, a casca de banana é formada principalmente por elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio. Por meio da análise do espectro de absorção na região do infravermelho é possível verificar como estes elementos estão ligados e a que grupos funcionais pertencem (BONIOLO *et al.*, 2010). A casca de banana se mostrou eficiente (80-99%) para remover cromo (III) em concentrações iniciais entre 0,5 – 8 mg/L (MEMON *et al.*, 2008).

Considerando que diversas tecnologias para remoção de ferro são conhecidas, entre elas a adsorção aparece como uma das mais eficientes para remoção em pequenas concentrações. Assim, os objetivos deste trabalho foram avaliar a capacidade da casca de banana como bioadsorvente na remoção de íons ferro (II) em meio aquoso e encontrar o modelo de adsorção que mais se adequa e descreve o processo de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

- **Preparo da casca de banana para uso como adsorvente**

As cascas de banana foram lavadas em água corrente, imersas em água destilada e colocadas em estufa a 60-65 °C por 24 horas até a estabilização da massa. Em seguida, as cascas secas foram trituradas com o auxílio de um liquidificador comercial e separadas por uma peneira em duas granulometrias diferentes (≤ 1 mm e ≥ 2 mm), sendo ambas armazenadas em recipientes escuros e secos.

- **Caracterização da biomassa casca de banana**

A biomassa da casca da banana foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr a 5%. Análise termogravimétrica (TG) foi realizada utilizando-se o equipamento TGA-DTA Shimadzu MOD 8065 D1, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob fluxo de ar. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Quanta 200 FEI.

- **Testes de adsorção de Fe (II)**

Para o preparo das soluções padrões de ferro (II), usou-se uma solução de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$. Os experimentos foram realizados em bateladas, usando 0,1 g de adsorvente (biomassa de casca de banana), para 10 ml de solução de ferro (II), em diferentes concentrações (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 mg L^{-1}). Amostras do sobrenadante foram coletadas após 30, 45, 60 e 75 min de contato para posteriormente serem analisadas em um espectrofotômetro UV-visível digital microprocessado DP-Q798DP QUIMIS, usando o método colorimétrico da 1,10-fenantrolina.

- **Modelos de Adsorção**

A eficiência de adsorção, relação entre as concentrações de ferro na solução inicial e na solução final, foi calculada como demonstra a equação 2.

$$\text{Ads (\%)} = ((C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) / C_{\text{inicial}}) \times 100$$

equação (2)

Os modelos das isotermas foram ajustados somente para o adsorvente com menor granulometria (≤ 1 mm). A isoterma de adsorção dos íons ferro (II) foi realizada variando-se a concentração da solução inicial de 0,5 a 4 mg/L , em

temperatura ambiente, com tempo de contato de 60 minutos. Primeiramente os dados foram ajustados segundo o modelo de Langmuir. Para o cálculo do Q_{eq} , foi utilizada a equação 3.

$$Q_{eq} = (C_{inicial} - C_{eq}) \times V/M \quad \text{equação (3)}$$

Em que $C_{inicial}$ é a concentração inicial na solução; C_{eq} é a concentração final na solução; V é o volume em L; M é a massa de adsorvente em gramas. Os dados também foram ajustados segundo o modelo de Freundlich. Para o modelo foi usada a equação 4.

$$\log Q_{eq} = \log K_F + (1/n) \log C_{eq} \quad \text{equação (4)}$$

Nesta Q_{eq} é quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g); C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg L⁻¹); K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich (mg⁻¹) * (L mg⁻¹) e o parâmetro $1/n$ informa o grau de linearidade da isoterma. O valor de $1/n$ no modelo de Freundlich é um indicador da capacidade e intensidade de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- **Caracterização da biomassa da casca de banana por análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia na região do infravermelho**

A análise termogravimétrica da biomassa objetiva analisar os componentes majoritários da casca de banana, pois lignina, celulose e hemicelulose se decompõem em diferentes temperaturas, e esses componentes da biomassa tem diferentes grupos funcionais na superfície o que pode ajudar a entender o processos de adsorção de cátions (cargas positivas) e de ânions (cargas negativas). A Figura 1a mostra que a primeira e a segunda perda de massa começa a partir de 50°C e 120°C, respectivamente. Essas perdas podem ser referentes a moléculas de água adsorvidas e pequenas moléculas voláteis. Em 220°C, ocorreu outra perda de massa que pode ser relativo à degradação térmica da hemicelulose. Em 350°C, observou-se a decomposição relativa à celulose e um último fenômeno, iniciando-se em 550°C, relativo à lignina presente na biomassa (VIEIRA *et al.*, 2012).

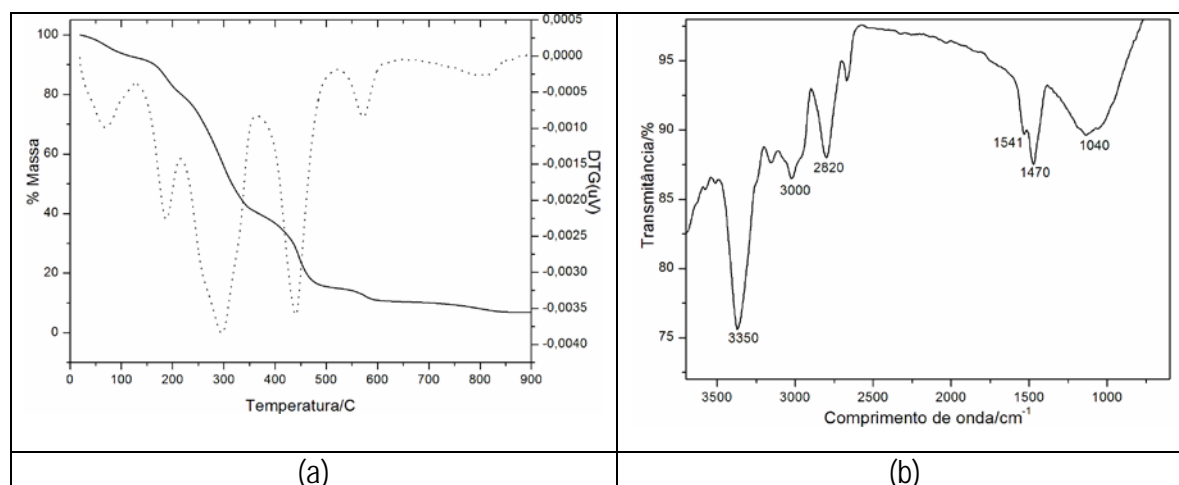


Figura 1: Análise termogravimétrica (a) e espectro infravermelho (b).

A análise por espectroscopia na região do infravermelho identificou alguns grupos funcionais presentes na biomassa da casca da banana (Fig. 1b). Observaram-se vibrações em 1040 cm⁻¹ e 1470 cm⁻¹, referentes as ligação C-C e C-O respectivamente. Em 2820 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹, bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de C-H. A vibração relativa a grupo hidroxilas O-H foi observada pela banda em 3350 cm⁻¹. Segundo Boniolo *et al.* (2010), sugere-se que um dos grupos responsáveis pela adsorção de íons pela casca da banana é o grupo hidroxila. E este está presente em toda a estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados, que totalizam uma carga negativa favorável para a fixação de íons metálicos de carga positiva.

- **Caracterização da biomassa da casca de banana por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Observou-se através da microscopia que o material apresenta a morfologia fibrosa da casca de banana (Fig.2). A presença de fibras pode ser um fator colaborador na capacidade de adsorção do material, uma vez que, pode estar relacionado com a maior superfície de contato do material (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

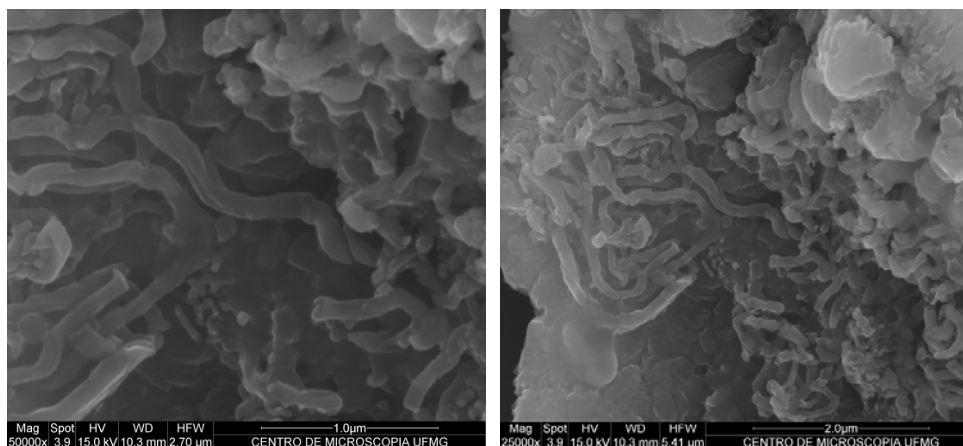


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da casca de banana.

- **Eficiência de Adsorção considerando o efeito do tamanho da partícula do adsorvente**

Os resultados mostraram que o adsorvente de menor granulometria (partículas $\leq 1\text{mm}$) apresenta uma eficiência de adsorção maior, estando entre 57% e 97% enquanto o de maior granulometria (partículas $\geq 2\text{mm}$) apresenta eficiência entre 34% e 83% (Fig. 3). Isso pode ser atribuído a uma área específica maior dos pequenos grãos adsorventes, favorecendo o fenômeno de adsorção (PORPINO, 2009).

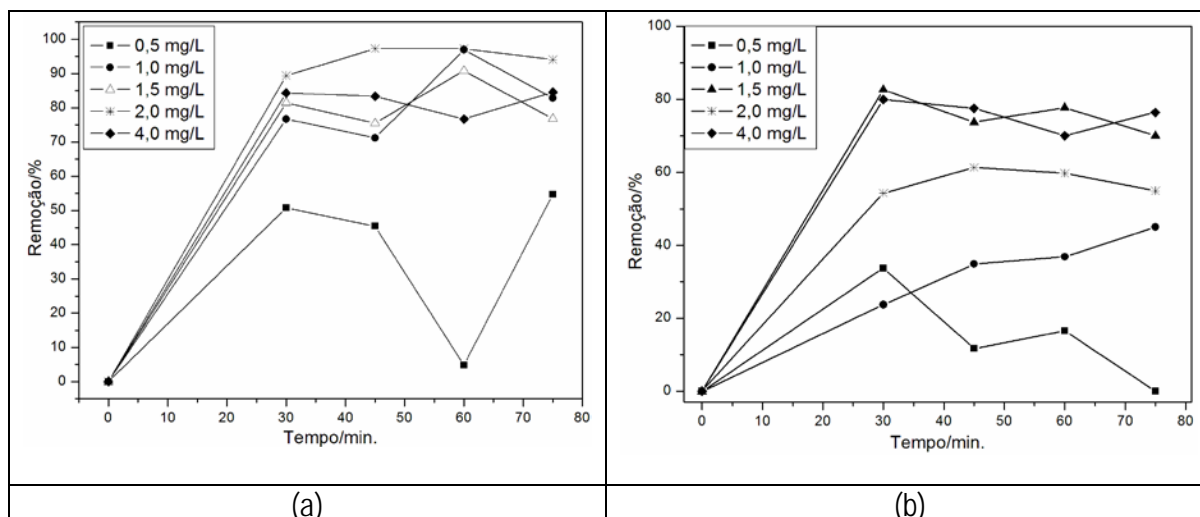


Figura 3: Cinética de adsorção de Fe (II) em diferentes concentrações para grãos menores que 1 mm (a) e grãos maiores que 2 mm (b).

- **Eficiência de Adsorção considerando o efeito da concentração inicial da solução padrão**

Notou-se que quanto maior a concentração inicial de adsorbato, íons ferro na solução, maior é a eficiência de remoção (Fig. 3). O aumento da concentração do adsorbato favorece o aumento da intensidade de interação com a superfície do adsorvente (OLIVEIRA *et al.*, 2008). No entanto, a percentagem adsorvida diminui com o aumento da concentração inicial, pois os sítios de adsorção tornam-se insuficientes para acomodar os íons Fe (II) em concentrações crescentes (PORPINO, 2009).

- **Modelos de Isotermas de adsorção**

Na Figura 4 é apresentado ajuste usando a isoterma de Langmuir e de Freundlich para a remoção de íons ferro (II). A isoterma de adsorção de Langmuir é a que melhor se adequou ao processo de adsorção da casca de banana pelos íons Fe (II), por apresentar maior coeficiente de correlação ($r^2 = 0,986$). Este modelo ainda mostra que a capacidade máxima de adsorção (Q) foi de 0,3379 mg de íons Fe (II) por grama de casca de banana. A isoterma de Freundlich descreve que o processo de adsorção é favorável visto que o parâmetro $1/n$ apresentou valor menor que 1 (Tab. 1).

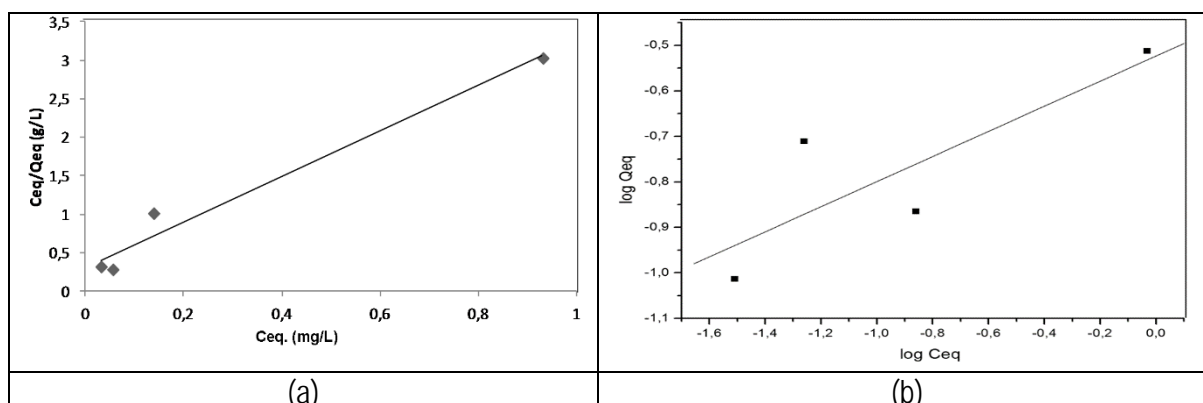


Figura 4: Isoterma de adsorção de Langmuir (a) e de Freundlich (b) para menor granulometria e tempo de contato de 60 minutos.

O modelo de Langmuir supõe um grande número de sítios de adsorção, sendo que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma espécie adsorvida. Esse resultado se explica devido ao fato dos sítios serem equivalentes e os íons de ferro adsorvidos não interagem uns com os outros, nem saltam de um sítio para o outro, tendo uma carga positiva que causa a repulsão entre eles, correspondendo à formação de apenas uma monocamada de adsorbato (TAVARES, 2009).

Tabela 1: Parâmetros dos modelos utilizados.

Modelo / Parâmetro	1/n	$K_F [(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})]$	$Q (mg\ g^{-1})$	$K_L [L\ mg^{-1}]$	r^2
Langmuir	---	---	0,3379	9,622	0,9868
Freundlich	0,27597	0,2997	---	---	0,8321

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O trabalho apresentou uma proposta de remoção de ferro em água utilizando uma alternativa de baixo custo por se tratar de um resíduo comum da sociedade, a casca de banana. As principais vantagens desta alternativa são: custo do processo, facilidade e simplicidade de preparação do adsorvente, sensibilidade e rápida estabilização na remoção, um fator importante do ponto de vista prático.

A biomassa da casca de banana mostrou-se um eficaz adsorvente na remoção de íons de ferro (II) em água atingindo valores superiores a 90% com um tempo de contato de apenas 30 min, como demonstrada para outros íons. O modelo que melhor descreveu a adsorção do ferro (II) foi o de Langmuir, que supõe um grande número de sítios de adsorção, sendo que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma espécie adsorvida, formando uma monocamada. A

Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda um valor máximo de 0,3 mg/L de ferro em água para consumo humano que foi alcançado para a maioria dos ensaios com a menor granulometria.

Sabe-se da influência de outros fatores sobre o equilíbrio de adsorção como pH e quantidade de adsorvente que podem ser investigados em trabalhos futuros para analisar melhor os efeitos sobre a capacidade de adsorção da casca de banana na remoção de íons Fe (II). Outros pontos de recomendação são o aumento da superfície de contato do adsorvente através da diminuição do tamanho das partículas de adsorventes e a coleta de amostras em menores intervalos de tempo (10, 20, 30min, por exemplo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, p. 547-551, 2010.
2. CHATURVEDI, S., DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. Elsevier: *Desalination*, n.303, p.1-11, 2012.
3. COSTA, C. A., SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: Uma alternativa moderna para remoção de metais pesados em efluentes industriais. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.5, p.19-24, 2000.
4. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 9 de março de 2014.
5. DIMITRAKOS, G., NIEVA, J. M., VAYENAS, D. V., LIBERATOS, G. Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Research*. v.31, p.991- 996, 1997.
6. FREITAS, C. A., Projeto piloto de combate a ferro bactérias em poços tubulares no aquífero aluvionar de Amaro Lanari – Vale do Aço – MG. 12o Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS/DNPM /UFSC-PPGEA. Florianópolis, 2002.
7. GHOSH, D., SOLANKI, H., PURKAIT, K. Removal of Fe (II) from tap water by electrocoagulation technique. *J. Hazard. Mater.* n.155, p.135-143, 2008.
8. IBGE. Produção Agrícola Municipal, 2011.
9. MAHAN, B. M. Química: Um curso universitário. n.4. Ed. Blücher. São Paulo, 2000.
10. MEMON J. R., MEMON S. Q., BHAGER M. I., KHUHAWAR M. Y. Banana Peel: A green and economical sorbent for Cr (III) removal. *Environmental Chemistry*. v.9. n.1, 2008.
11. OLIVEIRA, D. A.; SCHMIDT, G., FREITAS, D. M. Avaliação do teor de ferro em águas subterrâneas de alguns poços tubulares, no plano diretor de Palmas - TO. 2004.Net. Cuiabá, jan. 2012
12. OLIVEIRA, D. Q. L., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L. C. A., GUILHERME, L. R. G. Removal of AS (V) and Cr (VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials*. v.151. p.280-284, 2008.
13. PORPINO, K. K. P. Bioadsorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*. 2009, 50f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.
14. Portaria n 518/2004; Disponível em: <http://www.abessp.org.br/arquivos/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 9 de março de 2014.
15. TAVARES, S. R. L. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
16. VIEIRA, S. S., MAGRIOTIS, Z. M., SANTOS, N. A. V., CARDOSO, M. G., SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 151-161, 2012.