Desenvolvimento de tecnologia social para remoção de metais pesados utilizando cascas de banana como adsorvente

Rodrigo B. Rabelo[1*], Juliana Q. Albarelli[1], Marisa M. Beppu[1]

[1] *Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas-SP rodrigoballoni@gmail.com*

Resumo

A poluição das águas por metais pesados é um grave problema devido à alta toxicidade e não biodegradabilidade destes poluentes. A contaminação por metais pesados ocorrida no Rio Ribeira de Iguape na Região do Vale do Ribeira devido atividades de refino e mineração, prejudica a saúde da população local. A adsorção de metais pesados, neste caso, aparece como uma interessante opção de tecnologia social para descontaminação da água para uso da comunidade. Esta tecnologia apresenta convenientemente a utilização de resíduos agrícolas como material adsorvente, baixo custo e elevada eficiência para remoção de metais em baixas concentrações. Desta forma, o presente trabalho visou contribuir preliminarmente para o desenvolvimento de uma tecnologia social simples e barata para remoção de metais pesados de águas fluviais a serem utilizadas por comunidades locais a partir da adsorção em cascas de banana. Utilizou-se como metal modelo para as análises de adsorção, o cobre e seus íons. Os resultados preliminares mostraram que a casca de banana sem tratamento e sem secagem apresenta melhor percentual de remoção diante de outros tratamentos encontrados na literatura. Desta forma, tem-se que este material adsorvente pode ser utilizado em filtros caseiros elaborados a partir de materias como garrafa PET, para eficiente tratamento da água.

Palavras Chave: Tecnologia social, Contaminação por metais pesados, Adsorção, Casca de banana, Vale do Ribeira.

1 Introdução

A poluição das águas é hoje um grave problema no mundo em função da escassez desse recurso natural, comprometendo a agricultura, a sobrevivência dos animais e dos seres humanos. O problema já é uma realidade em vários locais do planeta, levando à adoção de leis e medidas que evitem o desperdício e a degradação, e que promovam um uso mais sustentado da reservas hídricas em toda a Terra.

Dentre as formas de poluição das águas, podemos citar aquela por metais pesados, que podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, em função de seus altos potenciais tóxicos e não biodegradabilidade.

Na região do Vale do Ribeira, sul do estado de São Paulo e norte do estado do Paraná, destaca-se um caso evidente de contaminação das águas fluviais por metais pesados. Atividades de mineração e refino de chumbo e outros metais, que ocorreu na região até 1995, foram responsáveis pela.contaminação dos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape, conforme apontado por estudos desde a década de 1970. Estudos realizados por pesquisadores (FIGUEIREDO ; CAPITANI ; GITAHY, 2004) mostraram que as comunidades locais apresentam elevada concentração de metais no organismo, sendo os mais afetados as crianças.

Diversas tecnologias para remoção de metais pesados são conhecidas, entre elas a adsorção aparece como uma das mais eficientes para remoção de metais em pequenas concentrações,

como é o caso na região do Vale do Ribeira. Muitos materiais podem ser utilizados como adsorventes, entre estes, podem-se citar os resíduos agrícolas.

A grande maioria da produção agrosilvícola do território do Vale do Ribeira se origina do plantio de culturas permanentes. Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) em pesquisas realizadas em 2003, o destaque é para a produção de banana, que proporciona nada menos que quase 57% de toda a receira bruta aferida no território com produtos agrícolas. Além da banana, contribuem para os altos valores percentuais das culturas perenes, a produção de tangerina, pêssego, chá da índia, maracuja, palmito entre outros.

Diante disto, o presente trabalho pretende contribuir de forma inicial para o desenvolvimento de uma tecnologia social para remoção de metais pesados de aguas fluviais a serem utilizadas por comunidades locais. Utilizando-se dos próprios recursos locais sugereiu-se a tecnologia de adsorção de metais em casca de banana por ser uma tecnologia simples e barata, de fácil assimilação e apropriação da comunidade.

2 O vale do ribeira e a contaminação por metais pesados

O Vale do Ribeira é conhecido como a região que apresenta baixos indicadores de renda e desenvolvimento humano em um total de 32 municípios onde residem, aproximadamente, 500.000 habitantes. A região tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por hospedar parte significativa dos remanescentes da Mata Atlântica, pelo fato do rio Ribeira de Iguape e afluentes constituírem um importante reservatório de água doce, à meia distância das metrópoles Curitiba e São Paulo, e também pela beleza natural de suas paisagens naturais e patrimônio cultural, representado por suas comunidades ribeirinhas e litorâneas.

Figura 1 – Mapa da Bacia hidrográfica do Vale do Rio Ribeira

A agricultura diversificada da região tem considerável participação na economia paulista e seus produtos se destacam no estado de São Paulo e em outros países. Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a produção de banana no Vale do Ribeira no ano de 2004 foi de 747 mil toneladas, o que representa 70% da produção de todo o Estado de São Paulo. Essa produção de banana na região é parte importante da renda dos pequenos e médios produtores, além de ser muito utilizada na alimentação da população local. A cultura da banana, que chegou à região nas décadas de 40 e 50 e ainda é a uma das

principais fontes de renda da região. Cooperativas locais utilizam a banana para produzir diversos produtos, principalmente alimentícios, comercializados na região. A palha da bananeira também é aproveitada, principalmente para o artesanato na confecção de cestos, bijuterias, diversos objetos que são vendidos nas cidades próximas e oferecidos aos turistas.

Em contraste com o valioso patrimônio ambiental que a região possui, o Vale do Ribeira é historicamente uma das regiões mais pobres dos estados de São Paulo e Paraná. Seus municípios possuem índices de desenvolvimento humano inferiores às respectivas médias estaduais, assim como os graus de escolaridade, emprego e renda de suas populações, entre outros indicadores, são tradicionalmente menores do que os de outras populações paulistas e paranaenses. Entretanto, em uma primeira vista não se percebe de maneira imediata o Vale do Ribeira como lugar pobre, diante de tanta exuberância natural e moradores articulados e cientes de seus papéis de cidadãos e líderes diante de diversos projetos comunitários. Hoje na região há uma série de projetos e ações de geração de renda e manejo sustentável de recursos naturais colhendo resultados positivos, dentre elas o turismo se destaca.

Vários estudos, realizados a partir da década de 1980, comprovaram inequivocamente que a bacia do Ribeira foi muito afetada pelas atividades econômicas levadas a efeito na região, em especial, pela atividade de mineração e metalúrgica do Alto Vale. Esses efeitos tornaram-se visíveis na contaminação dos sedimentos fluviais por chumbo, zinco, cobre e arsênio. Entre esses diagnósticos de qualidade ambiental citam-se Tessler et al (1987), Eysink et al (1988), Moraes (1997), Silva (1997).

O Alto Vale do Ribeira foi palco de intensa atividade de mineração e refino de metais até 1996, quando a empresa Plumbum e as últimas minas de chumbo fecharam, deixando para trás importante passivo ambiental. A empresa Plumbum, uma das responsáveis pela contaminação local dos solos e afluentes, era localizada nas proximidades das cidades de Adrianópolis, Ribeira, Iporanga, Eldorado e também Cerro Azul (PR). Acredita-se que desta se originou as emissões de metal para a atmosfera, o qual foi subseqüentemente depositado nos arredores da empresa, o que tendo ocorrido durante décadas de atividade.

A limpeza da água poluída por esses metais é considerada um processo caro e alternativas naturais e econômicas têm sido buscadas para contornar este problema. A casca da banana, produto abuntante na região, se utilizada de maneira construtiva pode gerar uma fonte de descontaminação de metais pesados dos efluentes hídricos contaminados de forma indiscriminada por tanto tempo.

3 Adsorção como tecnologia social para remoção de metais

3.1 A adsorção de metais pesados

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados da água incluem redução, precipitação, troca iônica, redução eletroquímica e osmose inversa. Muitos deles envolvem elevados custos de capital com as despesas recorrentes. A adsorção destaca-se como um dos mais eficientes métodos na remoção de metais pesados em baixas concentrações. Os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica. A utilização de materiais de baixo custo derivado de resíduos agrícolas como alternativa para adsorção vem sendo investigados conforme estudos apresentados por Demirbas (2008).

A adsorção é baseada em um fenômeno de superfície no qual uma quantidade finita de moléculas de um fluido (adsorbato), por afinidade, adere à superfície de um sólido (adsorvente), devido a um não balanceamento de forças. Consiste em um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (CAVALCANTE JR; AZEVEDO,1995).

Estudos realizados por Annadurai, Juang e Lee (2002) apresentam a casca da banana como uma possível alternativa de remoção de metais pesados em meios aquosos. Os resíduos de cascas de banana podem ser processados e convertidos para serem utilizados como adsorventes, pois possuem grandes superfícies de contato se particulados, alta capacidade de expansão, excelentes características mecânicas sendo convenientes para uso em larga escala além de apresentarem grande potencial para adsorver contaminantes nocivos, como metais pesados.

3.2 Apropriação da tecnogia pela comunidade

A tecnologia apropriada se coloca em alguma posição entre a mais primitiva técnica da idade da pedra e a mais sofisticada tecnologia informática, posição precisa mais apropriada às necessidades de uma determinada sociedade. Por esta razão esta tecnologia também é conhecida como tecnologia intermediária.

Ernest Schumacher, um economista inglês, introduziu em 1961 o termo tecnologia apropriada a partir de seu interesse e identificação com as obras de Ghandi na Índia. Mais tarde em seu livro "Small is beautiful", enfatiza quatro critérios para essa tecnologia: pequeno, simples, barato e pacífico. (SCHUMACHER, 1973).

O desenvolvimento de tecnologias sociais na universidade deve visar uma fácil apropriação pela comunidade a ser beneficiada, buscando a aplicação de conhecimentos adquiridos na academia para a solução de problemas identificados pela própria comunidade, no caso em questão: a contaminação da região do Vale do Ribeira por metais pesados.

A adequação de uma tecnologia para obtenção de água livre metais pesados na região, necessita da utilização de matérias primas e energias locais, de modo a exercer pequeno impacto ambiental e favorecer a autonomia local. Sendo esta simples e de baixo custo, elaborada para fácil entendimento, sendo assimilada culturalmente com rapidez. Desta forma a adsorção de metais pesados utilizando casca de banana, se enquadra exatamente dentro dessas caracteristicas, como iremos observar pelos esquemas propostos.

De modo a verificar a possibilidade de se utilizar a casca de banana para se obter um filtro caseiro para remoção de metais pesados que beneficiasse as comunidades afetadas no Vale do Riberia, foram realizados experimentos utilizando a casca de banana em diferentes condições, como pode ser visto a seguir.

3.3 Obtenção do adsorvente

Seguindo o método disponível na literatura (ANNADURAI et al., 2002) as cascas de banana foram cortadas em pequenos pedaços, sendo efetuada uma lavagem com água destilada seguido de uma secagem em estufa a 100 °C por 24 h. Após a secagem, 10,0 g do adsorvente foi submetidos a um tratamento ácido com solução de HNO_3 0,4 M. Utilizou-se ácido acético, conhecido popularmente como vinagre, próximo a concentração encontrada comercialmente de 10% v/v, como alternativa ao tratamento ácido com HNO_3. Utilizou-se 100 ml de cada solução ácida com 5,0 g de adsorvente em cada caso, sendo estes mantidos sob agitação e por um período de 6 h. Finalmente, os adsorventes foram filtrados e lavados com água destilada até o pH do filtrado ser neutro.

De modo a simplificar ainda mais a preparação do adsorvente e verificar comparativamente a capacidade de adsorção, utilizaram-se cascas de banana cortadas em pequenos pedaços e lavadas com água destilada. O diagrama da Figura 2 mostra uma maneira simples e barata de reprodução desta estapa para fácil assimilação pela comunidade local.

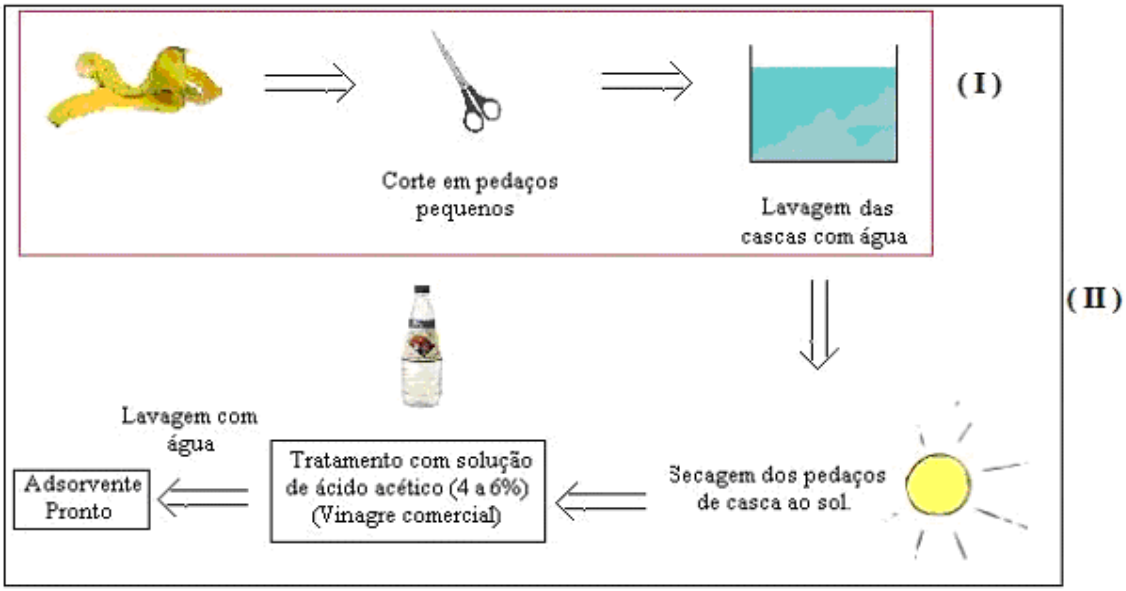

Figura 2 – Fluxograma simplificado da preparação do adsorvente sem secagem e tratamento ácido (I), com etapa de secagem e tratamento com ácido acético (II).

3.4 Análise de massa seca

A fim de verificar a quantidade de água presente na casca de banana e permitir a comparação dos resultados obtidos na adsorção, foi realizado um estudo de massa seca. Neste estudo as cascas de banana foram cortadas e pesadas, aproximadamente uma quantidade de 5,0 g foi seca em estufa a 100 °C por 24 h. Após a secagem a massa final foi determinada, tornando possível obter o percentual de massa seca da casca de banana inicial.

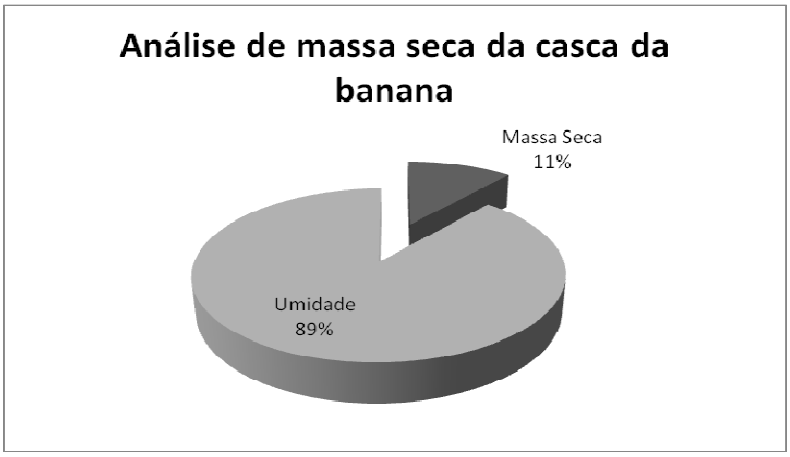

Figura 3 – Análise de massa seca da casca da banana

Verifica-se que cerca de 90% do peso da casca da banana é referente a água presente e apenas 10% a materia organica, que é responsável pela adsorção.

3.5 Ensaios de adsorção em batelada

O ensaio de adsorção em batelada foi realizado para determinar a capacidade de adsorção máxima da casca de banana utilizando diferentes tratamentos. Cobre (II) foi utilizado como metal modelo para adsorção por ser um dos contaminantes presentes na região. Os testes foram efetuados sob agitação em banho de uma solução de 20 ppm de Cu^{+2} com pH ajustado em 5,0 preparada através de $CuNO_3$, com cerca de 0,3g de adsorvente, por um período de 24

h. Sendo após este período retirada uma alíquota da solução, onde a determinação de metal residual foi efetuada por espectrofotometria de adsorção atômica. A quantidade de metais adsorvidos foi calculada pelo balanço de massa.

Foram efetuadas análises com o adsorvente tratado com ácido acético 10% v/v, ácido nitríco 0,4 M e com a casca de banana sem secagem e sem tratamento ácido. Ajustou-se o pH da solução de Cu^{+2} para 5,0, de modo a evitar a possível precipitação deste metal o que acarretaria um erro no cálculo da capacidade de adsorção.

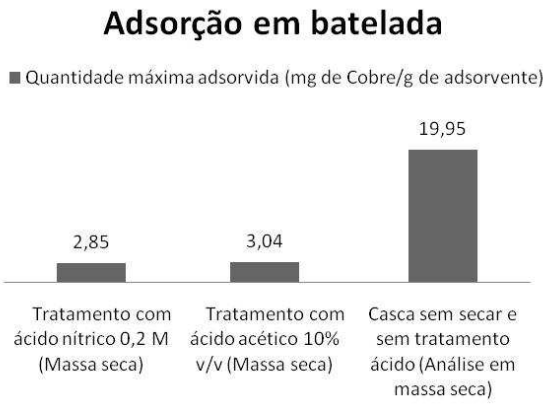

Figura 4 – Resultados relativos aos ensaios de adsorção em batelada

Analisando os dados obtidos, verificou-se que a maior capacidade de adsorção foi referente a casca de banana sem tratamento e sem secar. Desta forma, tem-se de maneira oportuna que o método de preparo mais simples também se mostrou mais eficiente.

3.6 Aplicação da tecnologia

Diante dos resultados obtidos pretende-se desenvolver um filtro utilizando cascas de banana sem tratamento e sem secagem para remoção de metais pesados de águas a serem coletadas de poços ou diretamente do rio. A água tratada poderá ser utilizada para as mais diferentes finalidades como irrigação da agricultura familiar, preparo de alimentos, lavagem de utensílios domésticos entre outras. Um esquema construtivo do filtro pode ser visto na Figura 5. A utilização de materiais recicláveis como garrafas PET, permite a fácil construção do sistema pelas comunidades.

Figura 5 – Procedimento de aplicação da tecnologia na irrigação pelo método dinâmico

Apesar dos grandes avaços demostrados por este trabalho, ainda é necessário analisar o comportamento de adsorção deste material no filtro proposto, a fim de se estipular o tempo

necessário para troca do adsorvente devido a saturação. Será necessário também realizar um estudo da adsorção de diferentes metais simultaneamente neste adsorvente partindo do efluente real, antes de sua aplicação nas comunidades.

4 Conclusões

Conclui-se que a utilização de cascas de banana como adsorvente para utilização na remoção de metais pesados em tecnologias sociais é possível. A utilização deste material irá proporcionar uma tecnologia simples e de facil operação para as comunidades afetadas pela poluição destes compostos na região do vale do Ribeira. Entretanto maiores estudos deverão ser realizados a fim de determinar o tempo de saturação do material na utilização em filtros caseiros e o comportamento deste adsorvente na presença de diferentes íons metálicos.

5 Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

6 Referências Bibliográficas

ANNADURAI, G.; JUANG R.S.; LEE D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, v. 47, n.1, p. 185–190, 2002.

CAVALCANTE JR., C.L. ; AZEVEDO, D. C. S. Adsorção e Peneiras Moleculares: um Novo Processo de Separação. *Revista Engenharia – Fortaleza*, v.12, p. 61-66, 1995.

CHU, K. H., Removal of Copper from Aqueous Solution by Chitosan in Prawn Shell: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v.90, p.77-95, 2002.

EYSINK,G.G.J.; PÁDUA,H.B.; PIVA-BERTOLETTI,A.E.; MARTINS,M.C.; PEREIRA,D.N. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia* , n. 2, v.1, p. 6-13, 1988.

FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; GITAHY L. C. Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no vale do ribeira (SP-PR). *II Encontro da ANPPAS*, Indaiatuba , São Paulo, 2004.

DEMIRBAS, A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.157, p.220-229, 2008.

HENDERSON, R.W.; LIGHTSEY, E.R.; POONAWALA, N.A. Competitive adsorption of metal ions from solution by low cost organic materials. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, v.18, p.340–344, 1977.

JEEVAN RAO, K.; SHANTARAM, M. V. Effect of urban solid wastes on cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest. *Poland. Jounal of Environmental Biology*, Muzaffarnagar, v.17, n.1, p.25-32, 1996.

LOW, K.S.; LEE, C.K. The sorption characteristics of lead and copper by the moss, *Calymperes delessertii* besch. *Pertanika*, v.10, p.321–326, 1987.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; TAI, C.H. Biosorption of copper by water-hyacinth roots. *Journal of Environmental Science Health*, v. A29, p.171–198. 1994.

MARSHALL, W.E.; CAMPAGNE, E.T.; EVANS, W.J. Use of rice milling byproducts (hulls and bran) to remove metal ions from solution. *Journal of Environmental Science Health*, v. A28, p.1977–1992, 1993.

MORAES, R.P. Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

TESSLER,G.M.; SUGUIO,K.; ROBILOTTA, P.R. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. *Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*, Cananéia, São Paulo, v.2, p.255-263, 1987.

SILVA, R.H.P. Geoquímica e Impacto Ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SPPR), Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SCHUMACHER, E.F. *Small is Beautiful: Economics as if People Mattered*, (1973 – 1ª ed.) London : Blond & Briggs Plubisher, 1999