



Adsorção de níquel utilizando blendas de polianilina/casca de banana

Joyce Leticia Massoni Tonetto¹, Fernanda Batista de Souza², Michele Di Domenico³, Ana Paula Romio⁴, Claiton Zanini Brusamarello⁵

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (joycemassoni@hotmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná (fernandasouza@utfpr.edu.br)

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (micheled@utfpr.edu.br)

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (anaromio@utfpr.edu.br)

⁵ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (claitonz@utfpr.edu.br)

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar uma forma de remoção eficaz de metais de efluentes líquidos, utilizando casca de banana revestida com polianilina na adsorção de Ni (II) em solução aquosa. A síntese do sólido adsorvente foi realizada por meio do processo de polimerização oxidativa da anilina, juntamente com a casca de banana com um tamanho de partícula de 28 mesh. O sólido final foi caracterizado por meio das análises de MEV/EDS e FTIR. Os testes de adsorção em batelada foram feitos em temperatura ambiente, sob agitação constante, para diferentes concentrações de Ni (II), pH da solução, massa de adsorvente e tempo de reação. Ao final de cada experimento, a amostra sólida foi filtrada, e a porcentagem de remoção do metal calculada. Os resultados mostraram que o adsorvente proposto neste trabalho, ou seja, a blenda de polianilina/casca de banana, é eficiente na remoção do metal em estudo, com uma remoção superior a 92%, nas condições de pH 3, tempo de contato de 10 minutos, massa de adsorvente 0,01 g e concentração de níquel de 50 mg L⁻¹.

Palavras-chave: Adsorção. Níquel (II). Polianilina. Casca de banana.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Adsorption of nickel using blends of polyaniline/banana peel

Abstract

The objective of this work is to present a form of efficient removal of metals from liquid effluents using polyaniline coated banana peel in Ni (II) adsorption in aqueous solution. The adsorbent solid synthesis was carried out by the oxidative polymerization process of the aniline together with the banana peel having a particle size of 28 mesh. The final solid was characterized by MEV / EDS and FTIR analyzes. The batch adsorption tests were performed at constant ambient temperature at different concentrations of Ni (II), solution pH, adsorbent mass and reaction time. At the end of each experiment, the solid sample was filtered, and the percent removal of the calculated metal. The results showed that the adsorbent proposed in this work, that is, the polyaniline / banana peel blender, is efficient in the removal of the metal under study, with a removal of more than 92%, under the conditions of pH 3, contact time of 10 minutes, adsorbent mass 0.01 g and nickel concentration of 50 mg L⁻¹.

Key words: Adsorption. Nickel(II). Polyaniline. Banana peel.

Theme Area: Environmental Technology.



1 Introdução

Os efluentes industriais precisam ser tratados para que não contenham contaminantes, como metais pesados. Entre esses metais, o níquel desperta o interesse, pois é um metal estável, tem alta significância toxicológica e está presente em muitos processos industriais. É especialmente prejudicial aos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações. Um nível elevado de níquel no ambiente é motivo de preocupação devido à sua reação alérgica, efeitos cancerígenos e tóxicos (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

Segundo a Confederação Nacional de Agricultura (CNA), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de banana, e esta fruta é a mais consumida no país. Devido ao seu grande consumo, há uma grande disponibilidade de suas cascas, que geralmente são descartadas. A casca da banana possui fibras lignocelulósicas, que vêm sendo estudadas e consideradas para usos industriais e reforço de polímeros (MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011). As fibras da casca de banana ainda apresentam algumas vantagens em comparação a outros materiais como baixo custo, baixa densidade, flexibilidade, além de ser um resíduo biodegradável.

Os polímeros vêm sendo amplamente utilizados nas mais diversas áreas, entre elas, na adsorção de metais pesados de efluentes líquidos (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013). A polianilina (PANi) apresenta vantagens em relação a outros polímeros, como baixo custo, síntese direta e bom rendimento. A polimerização da anilina pode ser feita por três métodos: químico, eletroquímico e fotoquímico. A síntese química é a mais utilizada, e, industrialmente, é mais vantajosa pois possibilita a produção de grande quantidade do material (MELOROSE; PERROY; CAREAS, 2000). A síntese química mais utilizada envolve a adição de um material oxidante, como por exemplo o persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, o cloreto de ferro III hexahidratado $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e o cloreto de ferro III (FeCl_3) (MERLINI et al., 2014).

Para remover metais pesados de soluções aquosas, a adsorção é um método eficiente e barato. Uma das abordagens mais utilizadas para isso é o revestimento de materiais orgânicos pelo polímero. Conforme relatos da literatura, a PANi apresenta uma forte afinidade com íons metálicos devido a quantidade de grupos funcionais de amina e imina em sua estrutura (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é remover níquel (II), de uma forma eficaz, de soluções aquosas contendo este metal, por meio da adsorção em batelada utilizando uma blenda de fibra de casca de banana revestida por polianilina, sintetizada pelo método de polimerização oxidativa.

2 Materiais e Métodos

2.1 Preparação da casca de banana

As fibras de banana foram obtidas a partir da casca de banana, a qual foi lavada com água destilada e seca por 48 h em estufa na temperatura de 70°C. Após a secagem, as cascas foram trituradas e separadas em tamanhos de 115, 42, 32, 28 e 9 (mesh). Para adicionar a casca de banana na síntese do adsorvente composto (fibra da casca de banana envolto por PANi) utilizou-se o tamanho de partícula da malha de 28 mesh.

2.2 Preparação e caracterização das fibras de casca de banana revestidas por polianilina

Para a síntese do adsorvente composto adicionou-se 5 g da casca de banana em 50 mL de água destilada. Posteriormente, foi adicionado 2 mL de anilina ao reator, onde já se encontrava a casca sob agitação. Após 10 min, sob agitação constante, adicionou-se gota a gota o cloreto de ferro III dissolvido em 50 mL de água destilada (MERLINI et al., 2014). A



reação processou-se durante 24 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, o produto foi filtrado e seco em estufa à temperatura de 60 °C. A massa obtida após a secagem foi de 2,81 g. Acredita-se que a perda de massa, de 5 g para 2,81 g, ocorreu devido à umidade e solubilidade em água de açúcares presentes na casca.

O adsorvente foi caracterizado por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS), para analisar a morfologia das partículas obtidas, e análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para identificar grupos funcionais presentes no adsorvente. Ambas as análises utilizam o princípio de absorção de energia luminosa através da excitação atômica.

2.3 Experimentos de adsorção

Os estudos de adsorção foram feitos em 19 experimentos, com variações na concentração do metal, pH da solução, massa de adsorvente e tempo de agitação. A escolha das variáveis para cada experimento (Quadro 1) se deu através de um planejamento experimental fatorial 2^4 gerando 19 combinações diferentes (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

Todos os experimentos seguiram o mesmo procedimento: adicionou-se 50 mL de solução de Ni (II) em um erlenmeyer, juntou-se o adsorvente e colocou-se sob agitação constante de 100 rpm pelo tempo previsto no planejamento. Ao final, o produto foi filtrado e calculou-se a remoção do metal (em porcentagem) através das Equações (1) e (2), respectivamente.

$$q_e = \frac{(c_i - c_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde q_e é o valor da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio, C_i e C_f são as concentrações inicial e final no equilíbrio (em mg L⁻¹), respectivamente, m é a massa do adsorvente (em g) e V o volume de solução (em mL) (ALOMÁ et al., 2011).

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente é feita para entender o mecanismo de ligação do metal ao adsorvente (ALOMÁ et al., 2011). Nas Figuras 1a e 1b são mostrados os resultados de MEV para as fibras de banana (material puro) e para as fibras de banana revestidas pelo polímero (material composto), respectivamente.

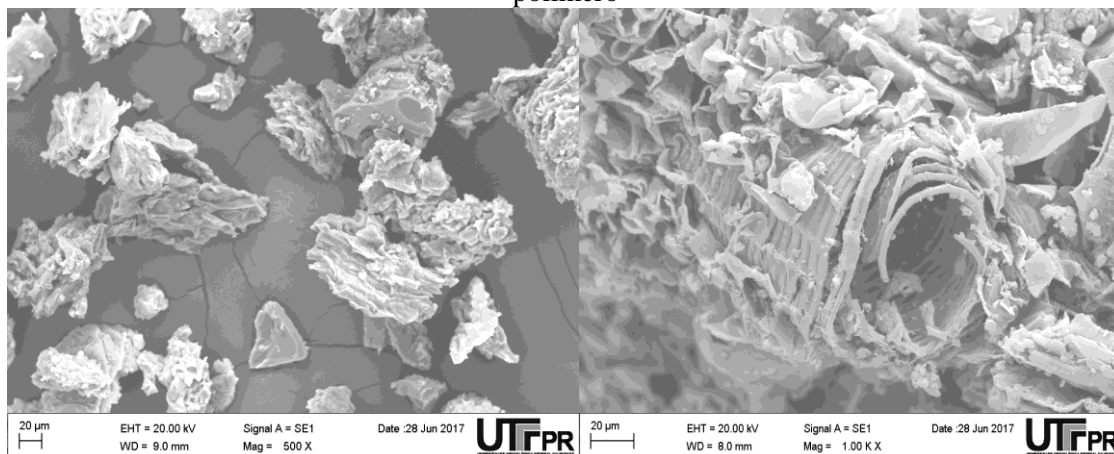
Na Figura 1(a), que contém apenas a casca de banana pura percebe-se que as partículas tem uma tamanho padrão, possuindo uma forma regular e achatada (OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016). É possível observar também que a casca da banana tem uma superfície áspera que pode ser atribuída a presença de hemicelulose, lignina e outros efeitos estruturais (MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011). Essas características da superfície e a porosidade aumentam a superfície para a biossorção (LIU et al., 2012).

Quando analisado o MEV/EDS do polímero com a casca de banana, observa-se o polímero ao redor da casca. Essa percepção pode ser feita, pois a casca de banana é regular e



na Figura 1(b) além da presença de uma parte mais regular, há pequenas partículas que a envolvem, o que caracteriza a presença do polímero (OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016).

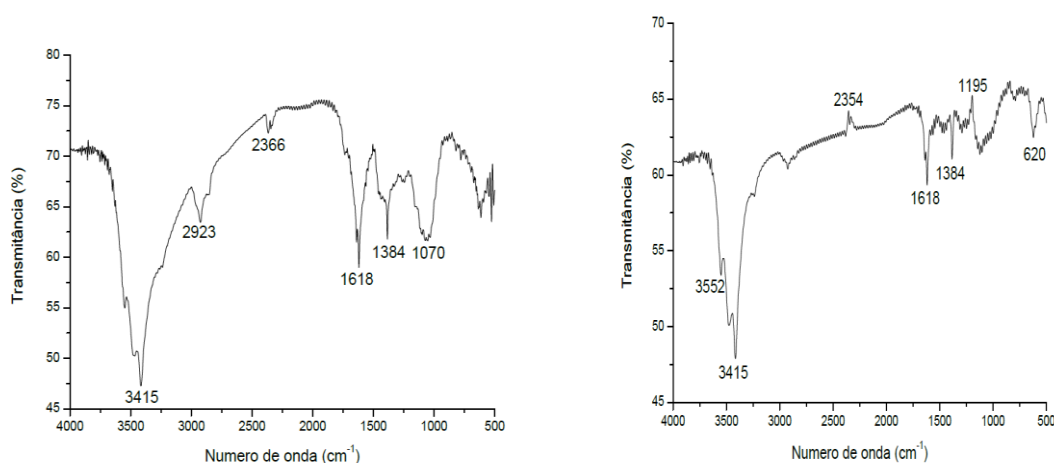
Figura 1 – (a) MEV/EDS da casca de banana. (b)MEV/EDS da casca de banana revestida pelo polímero



Os espectros de FTIR, mostrados nas Figuras 2(a) e 2(b), se referem respectivamente à casca de banana pura e ao adsorvente composto. Essa análise é feita para descobrir quais são as ligações entre os elementos presentes tanto na casca pura quanto na polimerizada, assim como as mudanças que ocorreram durante o processo de polimerização.

A banda entre 3286 até 3486 cm^{-1} representa as ligações O-H, sendo encontrada nas Figuras 2(a) e 2(b). O pico em 2923 cm^{-1} está presente somente na Figura 2(a), e se refere às ligações C-H. Após a polimerização, perde-se esse pico, e o comprimento de onda de 3330 cm^{-1} representa ligações N-H, características da polianilina. As bandas de 1481 até 1573 cm^{-1} trazem as ligações C=C. O pico encontrado próximo de 1730 cm^{-1} representa as ligações C=O (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016)

Figura 2. (a) FTIR da casca de banana. (b) FTIR do adsorvente



3.2 Testes de adsorção

O Quadro 1 apresenta os experimentos realizados neste trabalho, variando as condições experimentais de pH, tempo de adsorção, concentração de biomassa e concentração



de níquel. A porcentagem de adsorção do metal Ni (II) também é apresentada no Quadro 1, considerando o planejamento experimental feito.

Quadro 1: Planejamento experimental

<i>Standard</i>	pH	Tempo (min)	Massa de adsorvente (g)	[Ni] (mg L ⁻¹)
1	3	10	0,01	50
2	7	10	0,01	50
3	3	60	0,01	50
4	7	60	0,01	50
5	3	10	0,15	50
6	7	10	0,15	50
7	3	60	0,15	50
8	7	60	0,15	300
9	3	10	0,01	300
10	7	10	0,01	300
11	3	60	0,01	300
12	7	60	0,01	300
13	3	10	0,15	300
14	7	10	0,15	300
15	3	60	0,15	300
16	7	60	0,15	300
17	5	35	0,08	175
18	5	35	0,08	175
19	5	35	0,08	175

Os experimentos que tiveram melhor remoção do metal foram os experimentos 1, com mais de 90% de remoção. Obteve-se também experimentos com baixa adsorção, como o experimento 2 e 8, com menos de 7% e 3% de remoção, respectivamente. Em todos os experimentos de adsorção a massa do adsorvente está entre 0,01g e 0,15g e essa margem apresenta uma ótima adsorção, sendo que com apenas 0,01g já se obtém uma boa remoção (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

3.2.1 Efeito do pH

Um dos fatores mais importantes que afetam a biossorção de metais é a acidez da solução. A adsorção de íons metálicos é afetada pelo pH da solução, alterando assim a carga superficial do adsorvente, os locais de ligação da superfície dos adsorventes e exerce influência sobre o processo geral de adsorção, alterando assim, a sua capacidade (ALOMÁ et al., 2011; JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013; OLAD; AHMADI; RASHIDZADEH, 2013).

Nos valores de pH em torno de 4, os íons hidrogênio competem com os íons Níquel (II) para os locais de troca iônica. Em pH mais elevados, os íons Ni(II) podem formar complexos com ligantes inorgânicos, como –OH, precipitando em forma de óxido. Em pH muito baixo, a polianilina é transformada em ácido dopado, ou seja, os grupos N não são protonados, e isso impede que o polímero se torne um ligante, sendo portanto diminuída a reação de complexação, além da carga superficial do sólido se tornar muito positiva e inviabilizar a adsorção do cátion (ALOMÁ et al., 2012; JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI,



2013; OLAD; AHMADI; RASHIDZADEH, 2013).

Comparando os experimentos 1 e 8 com pH 3 e 7, respectivamente, demonstram que o experimento 8 obteve uma remoção de 2,12% enquanto o experimento 1 obteve uma remoção de 92,78%. Isso confirma os dados apresentados pela literatura, pois em pH 7 a adsorção é afetada devido a formação de hidróxido de Níquel (II), enquanto o pH 3 não é suficientemente baixo para inviabilizar a adsorção do cátion.

3.2.2 Efeito do tempo de contato

Os estudos na área da cinética da reação apresentam tempos ideais de adsorção na faixa entre 10 e 60 min, conforme Javadian, (2013). Observando os experimentos 1 e 8, percebe-se que estes também diferiram no tempo de contato, onde o experimento 1 foi conduzido com 10 minutos de contato, e o experimento 8, com 60 minutos de tempo de contato. Ambos se diferenciam na remoção, pois o experimento 1 obteve 92,78% de remoção, enquanto que o experimento 8, 2,12% de remoção.

O experimento 8, de maior tempo de contato, tem sua adsorção máxima nos primeiros minutos e só se mantém constante essa adsorção, pois segundo Alomá (2011) a partir de 20 minutos a porcentagem de adsorção se mantém constante. No experimento 1, com tempo de 10 minutos, há uma boa remoção do metal, segundo Javadian (2013), isso se deve ao fato de que em 2 minutos de contato, já é possível uma adsorção próxima de 75%, e, com 16 minutos de contato é possível remover quase 100%. Essa adsorção rápida nos primeiros minutos se dá devido a abundante acessibilidade dos sítios de ligação, não sendo necessário muito tempo de contato, pois até 20 minutos a capacidade máxima de remoção já é atingida (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

Nos demais experimentos realizados, verificou-se que o tempo de contato utilizado não influenciou na adsorção, visto que nos primeiros 10 minutos praticamente todos os sítios do adsorvente já deveriam ter sido ocupados pelo metal.

3.2.3 Efeito da concentração inicial de Ni (II)

As concentrações utilizadas nos experimentos foram 50 mg/L, 175 mg/L e 300mg/L de níquel. Quando aumenta-se a concentração de Ni (II) na solução a capacidade de remoção diminui e isso pode ser explicado pela saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente, além do aumento da concentração proporcionar maior precipitação de hidróxido de níquel em pH básico, por isso a concentração limite de 300mg/L foi utilizada (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013; OLAD; AHMADI; RASHIDZADEH, 2013). Em baixas concentrações, a área superficial e a acessibilidade dos locais de adsorção são relativamente altas, portanto os íons metálicos são facilmente adsorvidos (JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013).

Analisando os experimentos, explica-se o motivo do experimento 8 ter apresentado uma remoção de 2,12%, pois há uma elevada concentração de Níquel(II) em solução, sendo assim a concentração de níquel residual maior (OLAD; AHMADI; RASHIDZADEH, 2013).

4 Conclusões

O método de adsorção usado apresentou resultados positivos. Na análise por MEV percebeu-se que o polímero teve uma boa adesão a matéria orgânica, o que confere uma maior estabilidade entre os compostos e consequentemente uma eficiente troca iônica com o metal. Na análise FTIR percebeu-se também a presença do polímero pelas ligações N-H, além de apresentar grupos químicos específicos responsáveis pela adsorção, como amina e imina.



Nos experimentos de adsorção, o experimento 1 apresentou o melhor resultado, com 92,78% de remoção de Níquel (II), ou seja, apresentou as melhores variáveis testadas no trabalho (pH, tempo de contato, massa do adsorvente e concentração de metal) para a remoção. O experimento 8 obteve uma baixa remoção devido ao pH e concentração inicial de Ni (II), não tendo então, boas variáveis para que seja possível remover o metal eficazmente.

5 Referências

ALOMÁ, I. et al. "Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse". **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 43, n. 2, Outubro de 2011, p. 275–281.

JAVADIAN, Hamedreza; VAHEDIAN, Parisa; TOOSI, Mohammadreza. "Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder". **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 284, Junho de 2013, p. 13–22.

LIU, Cong et al. "Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water". **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 119, Junho de 2012, p. 349–354.

MELOROSE, J.; PERROY, R.; CAREAS, S. "Polímeros Condutores". **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, [s. l.], v. 1, Maio de 2000.

MERLINI, Claudia et al. "Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil". **Polymer Testing**, [s. l.], v. 38, Junho de 2014, p. 18–25.

MERLINI, Claudia; SOLDI, Valdir; BARRA, Guilherme M. O. "Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites". **Polymer Testing**, [s. l.], v. 30, n. 8, Agosto de 2011, p. 833–840.

OLAD, Ali; AHMADI, Shirin; RASHIDZADEH, Azam. "Removal of Nickel (II) from aqueous solutions with polypyrrole modified clinoptilolite: kinetic and isotherm studies". **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 51, n. 37–39, Setembro de 2013, p. 7172–7180.

OYEWO, Opeyemi A.; ONYANGO, Maurice S.; WOLKERSDORFER, Christian. "Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water". **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 164, Agosto de 2016, p. 369–376.