Biossorção de Cr (VI) Utilizando-se o Farelo de Sabugo de Milho

Glalber L. R. Ferreira & Karla C. R. C. Moraes

Foi investigada a capacidade de adsorção do Cr(VI) em solução aquosa, pela aplicação da biomassa de farelo de sabugo de milho, coletadas junto ao comércio local do município de Goiânia/GO, em sistema de batelada, apresentando taxa de remoção de Cr(VI) da ordem de 100% para a concentração iniciais de Cr(VI) e nas concentrações de 30 e 40 mg/L do metal resultado numa Efbiossorção de 98,87 e 92,27%, respectivamente, com qeq máximo de 1,54 mg/g para um período de 120 horas para um conteúdo de 5 g da biomassa. Uma vez já definido que a respectiva biomassa é um resíduo industrial, e sabendo que esse vem sendo estudado na reutilização em outros processos, os resultados obtidos demonstram elevado potencial para o farelo de sabugo de milho, o qual pode ser utilizado em sistemas de adsorção para tratamento do respectivo metal pesado Cr(VI), podendo esse ser aplicável nas atividades industriais geradoras do respectivo resíduo.

Palavras-chave: Cr(VI), farelo de sabugo de milho, adsorção, biomassa.

The adsorption capacity Cr(VI) was investigated in aqueous solution by the application of biomass corncob meal, collected at the local shops in the city of Goiânia/GO, batch system, with removal rate Cr(VI) of the order of 100% for the initial concentration of Cr(VI) and the concentrations of 30 and 40 mg/L resulted in a metal Efbiosorption 98,87 and 92,27%, respectively, with a maximum of q and q 1,54 mg/g for a period of 120 hours to a content of 5 g of biomass. Once we decided that their biomass is an industrial waste, and knowing that it has been studied in reuse in other processes, the results show high potential for bran corn cobs, which which can be used in adsorption systems for the treatment of the respective heavy metal Cr (VI) and the same is applicable in the industrial activities generating the respective residue.

Keywords: Cr(VI), corncob meal, adsorption, biomass.

Introdução

Os efluentes industriais têm agravado a contaminação ambiental devido à situação de degradação ambiental e do equilíbrio dos ecossistemas naturais. Um dos compostos mais preocupantes encontrados nesses efluentes são os metais pesados, os quais se apresentam nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, devido a sua capacidade de bioacumulação e alto tempo de permanência no meio.

Esses metais são responsáveis pela degradação ambiental, visto que esses produzem alterações na qualidade das águas e do solo. Estas alterações têm um impacto direto no equilíbrio dos ecossistemas ambientais, afetando direta ou indiretamente a saúde dos seres humanos^{1,2}. Dentre os metais, o cromo se destaca, devido à grande gama de utilização em diversos processos industriais, como na indústria do aço e de ligas, indústria de cimento, galvanoplastia, curtumes, entre outras^{2,3}.

Os compostos de Cr(VI) como, cromatos, dicromatos e o ácido crômico apresentam alto potencial deletério, devido a sua grande toxicidade para a saúde humana³. Os efluentes contendo o metal possuem alto poder de contaminação, sendo necessário tratamento adequado para serem lançados diretamente nos corpos receptores, obedecendo às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA^{4,5}.

A remoção desses metais dos efluentes líquidos pode ser alcançada por vários processos físico-químicos, como a oxidação/redução, precipitação/filtração, coagulação, troca iônica, separação por membranas. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens como a remoção incompleta de metais, a elevada necessidade de energia, a geração de subprodutos ou resíduos tóxicos e custo elevado⁶.

Recentemente, estudos têm sido realizados visando à descoberta de agentes adsorventes de baixo custo, como o caso de biomassas como bioadsorventes na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos. As vantagens de se utilizarem bioadsorventes estão notadamente na relação custo–benefício inerente a essa tecnologia contemporânea. Entendem-se por bioadsorventes biomassas como: algas, bactérias, fungos e materiais biológicos, em geral (casca de coco, madeira, turfa, etc.), revelando eficácia na captura de íons metálicos em ambientes aquosos, sendo que sua disponibilidade regional diminui o custo total de sistemas de tratamento^{7,8}.

O sabugo pertence a parte central da espiga de milho na qual os grãos estão presos, sendo gerado após ser debulhado o milho. É sabido que para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 18 kg (70% base úmida), são formados pelo sabugo. O sabugo se torna um resíduo excedente e sem utilização definida, que na maioria das vezes, é deixado no campo após a colheita, ou mesmo, é servido como ração animal⁹.

Diante das considerações anteriormente expostas e do impacto sócio-ambiental da presença dos metais pesados nos efluentes industriais e pelos potenciais deletérios comprovados para a saúde humana, este trabalho visa estudar a eficiência do farelo de sabugo de milho frente a testes de bioadsorção do Cr(VI) em solução sintética em diferentes concentrações.

Materiais e Métodos

SOLUÇÃO SINTÉTICA DE CR(VI)

A solução de Cr(VI) foi preparada a partir do reagente dicromato de potássio P.A. ($K_2Cr_2O_7$), da marca Synth e pureza 99%, para 1 L de solução sintética, na concentração de 1000 mg/L. O valor do pH foi ajustado para 5,6 utilizando-se as soluções de HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol/L.

QUANTIFICAÇÃO DO ÍON CR(VI)

A quantificação do íon Cr(VI) para determinação da equação de regressão linear e posterior verificação de sua concentração nos materiais em estudo nos experimentos, foi utilizado como agente de complexação o reativo difenilcarbazida PA, da marca Synth e pureza 100%, segundo metodologia apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater¹⁰.

BIOMASSA CELULÓSICA

A biomassa utilizada foi sabugo de milho, sendo coletado junto ao comércio local do município de Goiânia, Goiás, sendo seco em estufa de circulação a 60 °C por 48 horas, posteriormente, foram moídas em moinho de facas e em seguida passado em peneira de 70 mesh, e armazenado em saco plástico com uso da seladora a vácuo para posterior utilização.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O processo de bioissorção para o íon Cr(VI) foi determinado por meio de planejamento experimental, com o uso de 3 repetições. A variável de entrada corresponde a quantidade do íon metálico (5, 10, 20, 30, 40, 80 e 160 mg/L). Os demais parâmetros como temperatura, pH, agitação orbital, foram mantidos constantes. A variável resposta para essa etapa corresponde à concentração de íons Cr(VI) adsorvidos.

ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DE CR(VI)

A pesquisa de adsorção foi realizada em triplicata para cada concentração citada anteriormente, sendo verificado a concentração do metal em solução a cada 24 horas num período máximo de 120 horas. Foram pesados 5 g do adsorvente (farelo de sabugo de milho) em erlenmeyers de 300 mL, sendo adicionada a alíquota da solução padrão de Cr(VI) correspondente à concentração previamente estabelecida para determinação da curva padrão. Os erlenmeyers foram avolumados para 100 mL com água destilada, e conduzidos para uma mesa de agitação regulada para 120 rpm.

A cada período de 24 horas, foram retiradas alíquotas de 1,5 mL da solução para tubos eppendorf e centrifugados a 3000 rpm por 5 minutos. Foi retirado um volume de 1,0 mL dos tubos eppendorf para tubos de ensaio e adicionado 1 mL de difenilcarbazida 0,5%, observando o comportamento do adsorvente frente ao metal pesado.

A capacidade de adsorção de um adsorvente é dada por (qeq) e representa a massa de adsorvato (em miligramas) retida pela massa de bioissorvente (em gramas), a expressão de (qeq) está definida na Equação 1 abaixo representada:

$$q_{eq} = (C_o - C_{eq})V/M \quad (1)$$

Em que, “Co” e “Ceq” representa as concentrações iniciais e de equilíbrio do metal em solução (mg/L), respectivamente, “V” é o volume da solução em litro (L) e “M” a massa do resíduo em grama (g).

Já a eficiência da bioissorção ($E_{f \text{ Bioissorção}}$) do Cr(VI) pelo bioissorvente foi determinada pela Equação 2:

$$E_{f \text{ Bioissorção}} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que o “Ef Bioissorção” confere a eficiência da bioissorção em %, já o “Ci” representa a concentração inicial do íon Cr(VI) na solução (mg/L), e por fim, o “Cf” a concentração final do íon Cr(VI) na solução no tempo t (mg/L).

Análise Estatística

Para a avaliação da influência do Cr(VI) sobre a atividade enzimática do isolado *P. ostreatus*, os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, utilizando o software Statistica 7.0. As médias entre os tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Resultados e Discussão

PRINCÍPIO DO MÉTODO

A reação entre o DFC (H_4L) e dicromato ($Cr_2O_4^{2-}$), decorre do princípio da formação de um quelato na coloração violeta intenso ($[Cr(HL)_2]^+$) e do 1,5-difenilcarbazona (H_2L), conforme apresentado na Equação 1:

Figura 1: Estrutura do complexo DFC + $[Cr(HL)_2]^+$, e da difenilcarbazona (H_2L).

O quelato formado é constituído pelo Cr(III), sendo a reação acima realizada em meio ácido, com pH igual a 5,6, sendo o Cr(VI) reduzido para Cr(III) e complexado com DFC. Com o emprego de cálculos estequiométricos, foi calculada a concentração mínima de DFC para a complexação quantitativa do íon crômio. A curva analítica gerada pelos dados espectrofotométricos apresentou-se linear, resultando num excelente valor do coeficiente de correlação ($r = 0,9994$) e equação da reta linear $y = 0,0641x + 0,1027$.

Estudo da Cinética

A fim de alcançar uma maior eficiência no processo de bioadsorção de Cr(VI) pela biomassa lignocelulósica do farelo de sabugo de milho, teve como objetivo a verificação da influência do parâmetro tempo. Os resultados deste planejamento são apresentados na Figura 2.

Figura 2: Cinética de bioadsorção de Cr(VI) pela biomassa lignocelulósica farelo de sabugo de milho.

Os resultados dos testes cinéticos da bioadsorção do íon Cr(VI), pela biomassa celulósica, são apresentados na Figura 2. Verifica-se que ocorreu uma redução de mais de 50%, nas concentrações de 5, 10, 20, 30 e 40 mg/L do íon metálico na solução sintética, nas primeiras 24 horas, atingindo o equilíbrio em torno de 100 horas, apresentando uma redução acima de 90% nas mesmas concentrações do referido metal em estudo. A cinética de bioadsorção de

Cr(VI) ocorreu em duas fases: sendo evidenciada uma fase inicial, na qual a bioadsorção foi rápida, e assim, contribuindo significativamente para a captação do íon metálico presente na solução, e uma segunda fase, mais lenta, constante e pouco significativa. Esse comportamento, com sorção inicial rápida, seguida de um período mais lento, é típico para a bioadsorção de metais que não envolvem nenhuma reação de energia, mas, com uma interação puramente físico-química, entre a biomassa e a solução do metal.

Verificou-se, também, que após 120 horas, a biomassa atingiu 64,91, 48,08% da sua capacidade de saturação para as concentrações do íon Cr(VI) de 80 e 160 mg/L, respectivamente. A concentração de bioadsorvente utilizada foi de 50 g/L. Esta remoção do Cr(VI) foi devido à ligação do metal em estudo aos sítios ativos do agente lignocelulósico, presente na estrutura celular do material biológico. A partir da cinética de adsorção, foi possível verificar que o tempo de equilíbrio de adsorção é rápido, ocorrendo em 120 horas para a maioria das concentrações do íon metálico. Foi possível verificar eficiência quanto ao percentual de remoção do Cr(VI) em diferentes concentrações, conforme apresentado na Tabela 1.

A quantidade do metal adsorvido por grama de resíduo (qeq) foi bastante favorável, num período máximo de 120 horas, demonstrando um aumento de qeq conforme se aumentava a concentração do íon metálico, o que é apresentado inversamente proporcional à representação de eficiência do bioadsorvente frente a uma determinada concentração do contaminante, sendo possível observar um aumento progressivo da Ef bioadsorção, conforme a diminuição da concentração do íon metálico.

Tabela 1. Detalhes da bioadsorção do Cr(VI) em meio líquido, em 120 horas de incubação

Cr(VI) mg/L	Espectrofotometria de UV-visível				
	Cr(VI) em solução (mg/L)		Cr(VI) no Biosorvente (mg/L)	Ef bioadsorção %	qeq (mg/g)
	Inicial	Final			
5	4,98	ND	4,98	100,00	0,0996
10	9,92	ND	9,92	100,00	0,1984
20	20,03	ND	20,03	100,00	0,4006
30	29,95	0,34	29,61	98,87	0,5922
40	40,09	3,10	36,99	92,26	0,7398
80	80,02	28,08	51,94	64,91	1,0388
160	160,08	83,08	77,00	48,08	1,5400

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que o farelo de sabugo de milho apresentaram características favoráveis ao seu uso como material adsorvedor do íon metálico Cr(VI) em solução aquosa, sabendo que esse é abundante no estado de Goiás, e que muitas vezes, não é aproveitado da maneira correta, sendo descartado de forma aleatória em feiras e ruas da nossa grande cidade. A biomassa apresentou resultados de remoção de Cr(VI) de até 98,87 e 92,26% para as concentrações máximas de 30 e 40 mg/L do metal, sabendo que o pH foi mantido em 5,6, a variável tempo correspondeu ao fator de maior influência no processo biossorção, resultando em 120 horas. A capacidade adsorptiva atingida pela biomassa foi de 1,54 mg de Cr(VI) por g de biomassa.

Referências Bibliográficas

1. Ahalya, N.; Ramachandra, T. V.; Kanamadi, R. D. Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*. v. 7, n 4, p. 71-79, **2003**.
2. Harte, S.C., W.T. Holdren, G.W. Schnelder And B. Sirley. A guide to everyday pollution hazard- Toxics A to Z, BSMS, Dehradun. p. 112. **1993**.
3. Dal Magro, C.; Deon, M. C.; Thomé, A.; Piccin, J. S.; Colla, L. M., Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. *Química Nova*, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, **2013**.
4. Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre as condições e padrões lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 de novembro de **2014**.
5. Duffus, J. H. "Heavy metals" – a meaningless term? *Pure Applied Chemistry*. v. 75, n 9, p. 1357. **2003**.
6. Souza, M. V.; Vianna, M. W. S.; Zandim, B. M.; Fernandes, R. B. A.; Fontes, M. P. F. Metais pesados em amostras biológicas de bovinos. *Ciência Rural*, Santa Maria, RS, v. 39, n. 6, p. 1774-1781, **2009**.
7. Calfá, B. A.; Torem, M. L. Biorreagentes – aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto, Minas Gerais*, v. 60, n. 3, p. 537-542, **2007**.
8. Carol, D.; Kingsley, S. J.; Vincent, S. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* spent biomass. *International Journal of Engineering Science and Technology*. v.4, n.1. p. 7-22. **2012**.
9. Vieira, R. C.; Antunes, D. P. C.; Bispo, V. G.; Barbosa, R. Q.; Silva, M. C. S.; Almeida, R. M. R. G. Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho. 5º Encontro Nacional de Tecnologia Química. Maceió, AL, **2012**.
10. Apha - American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition. Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, **1999**.

**Glalber L. R.Ferreira* &
Karla C. R. C. Moraes**

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI, Escola Senai Vila Canaã, Rua Professor Lázaro Costa, nº 348, Vila Canaã, CEP 74415-420, Goiânia, Goiás, Brasil.

*E-mail: glalberocha@gmail.com