

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO(V) E CRÔMIO(VI) PELA BIOMASSA DERIVADA DO *POLYGONUM PUNCTATUM ELLIOT**

Mateus Augusto Martins de Paiva¹

Ângela de Mello Ferreira²

Andréa Rodrigues Marques³

Flávia Regina de Amorim⁴

Resumo

Este estudo tem como objetivo avaliar a possibilidade de remediação de águas e áreas contaminadas com Arsênio(V) e Crômio(VI) em pH levemente ácido pela biomassa *Polygonum punctatum Elliot*, planta presente na imediação da lagoa da Pampulha em Belo Horizonte e em várias regiões do estado de Minas Gerais. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em pH 5 por 24h a 25°C. A biomassa foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho e o ponto de carga zero (PCZ) foi determinado por titulação potenciométrica. A concentração inicial e remanescente após adsorção para As(V) e Cr(VI) foram obtidas por espectrometria de absorção atômica (AAS). A capacidade de remoção para As(V) foi de 1,14 mg por grama de biomassa enquanto para Cr(VI) foi de 7,4 mg por grama de biomassa. A biomassa apresentou excelente resultado de adsorção para a espécie Cr(VI), portanto um bom potencial para aplicação para descontaminação de efluentes contendo este contaminante.

Palavras-chave: Adsorção; Biorremediação; Arsênio; Cromo hexavalente.

ADSORPTION CAPACITY ASSESSMENT FOR ARSENIC(V) AND CHROMIUM (VI) BY BIOMASS DERIVATED FROM *POLYGONUM PUNCTATUM ELLIOT*

Abstract

This study aimed to evaluate the remediation of contaminated areas with arsenic(V) and Chromium(VI) in slightly acid pH by biomass *Polygonum punctatum Elliot*, which is a plant easily found in the Pampulha Lagoon in Belo Horizonte and also in various regions of the state of Minas Gerais. All sorption tests were performed at pH 5 for 24 h at 25 °C. The biomass was characterized by infrared spectroscopy and point of zero charge (PZC) was determined by potentiometric titration. The initial and residual concentration after adsorption to As(V) and Cr(VI) were obtained by atomic absorption spectrometry (AAS). The As(V) uptake was 1.14 mg per gram of biomass while for Cr(VI) was 7.4 mg per gram of biomass. The biomass results showed excellent adsorption capacity toward the species Cr (VI), this presenting a good potential to be applied to the decontamination of effluents containing this contaminant.

Keywords: Adsorption; Arsenic; Bioremediation; Chromium.

¹ Graduando em Bacharelado em Química Tecnológica, Bolsista CNPq, CEFET-MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, professor, CEFET-MG, Belo Horizonte, Brasil.

³ Doutorado em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre, professor, CEFET-MG, Belo Horizonte, Brasil.

⁴ Química, Doutora em Química Analítica, professora, Departamento de Química, CEFET-MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A poluição decorrente do crescimento populacional e econômico acarreta o aumento dos problemas ambientais principalmente relacionados a dejetos civis e industriais liberados nos rios e lagos. A elevação dos níveis de íons metálicos nos mananciais é um dos problemas hídricos mais sérios para a saúde humana [1].

Dentre às espécies poluidoras mais tóxicas, o arsênio e o cromo podem ser destacados devido ao risco à saúde humana. A poluição de sistemas hídricos por tais espécies pode estar relacionada à origem natural ou pela ação do homem. No Brasil, a fonte de contaminação para arsênio está relacionada a ação mineradora do ouro, cobre e urânio [2]. O cromo possui como principal fonte de contaminação o setor industrial, principalmente na sua forma hexavalente, como cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [3].

Os principais métodos normalmente utilizados para remoção de metais pesados são precipitação química, adsorção, membranas, eletrocoagulação, dentre outros. Alguns desses métodos de descontaminação de metais pesados nas águas são eficientes, contudo possuem pontos negativos como, por exemplo, o aspecto econômico, a geração de grandes quantidades de lamas e a baixa eficiência para remoção de elementos traço [4]. Assim ainda há uma necessidade de se estudar métodos eficientes e de baixo custo para a descontaminação de áreas e efluentes contaminados com arsênio e cromo. Como uma alternativa viável, a biossorção mostra-se um método promissor, onde é utilizado um adsorvente de origem natural comum na região. Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da biomassa derivada de *Polygonum punctatum Elliot*, naturalmente encontrada nas margens da Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte, como um adsorvente de baixo custo para remoção de arsênio e cromo de águas contaminadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Biomassa

Amostras de folhas e caules foram coletadas da espécie *Polygonum punctatum Elliot* em local úmido e ensolarado da Lagoa da Pampulha (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil). As amostras foram lavadas em água corrente, destacando as folhas dos caules. Foram secas em estufa de ventilação forçada (MARCONI – MA035) por 24 horas a 45°C. A biomassa já seca foi moída em microprocessador e peneirada através de série de peneiras (série de Tyler) de abertura de 65,100 e 250 Mesh.

2.2 Caracterização da Biomassa

Para a caracterização dos grupos funcionais presentes na biomassa estudada, foi utilizado a técnica de espectroscopia na região do infravermelho aplicado a transformada de Fourier (FTIR), sendo o equipamento de modelo IRPrestige-21, Shimadzu, com resolução de 4cm^{-1} a um comprimento de onda na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} . O material foi colocado diretamente sobre o cristal de ATR e analisado.

O ponto de carga zero do material foi determinado através de titulação potenciométrica. Meio grama de biomassa foi adicionado em erlenmeyer com

25 mL de água deionizada. As soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio foram padronizados com padrão primário de carbonato de sódio (P.A Vetec). Os valores de pH foram medidos com pHmetro da marca Digimed modelo DM22.

2.3 Ensaios de Adsorção e Análise

O ensaio de adsorção para As(V), utilizou-se o sal $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, enquanto para Cr(VI) foi utilizado o sal $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos ensaios a uma concentração inicial de $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 5. Foram adicionadas 100 mg de biomassa seca com diferentes granulometrias (65, 100 e 250 mesh) aos erlenmeyers com solução de cromato, enquanto para as soluções com arsenato foram adicionadas 200mg de biomassa seca com a mesma faixa granulométrica.

Os ensaios de adsorção para os dois adsorvatos foram realizados sob agitação constante por 24h, 200rpm à temperatura de 25°C no *shaker* da marca Marconi, modelo MA-830. Ao final do ensaio, as soluções foram filtradas e separadas para análise da concentração remanescente.

A biomassa, após adsorção, foi analisada no espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, em pastilha de KBr de 4000 a 400cm^{-1} para verificação dos grupos funcionais presentes na estrutura da biomassa. As concentrações das soluções filtradas de ambos os íons foram analisadas em espectrômetro de absorção atômica (AAS) marca Varian modelo spectrAA 55B para avaliação das concentrações de As e Cr.

A determinação da concentração do cromato foi realizada também por um segundo método para confirmação, a espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis pelo método de complexação com difenilcabazida em solução ácida 1:1. A concentração de cada amostra foi determinada no espectrofotômetro de UV-Vis de marca MAPADA modelo-1100D, através da curva de calibração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Biomassa

O espectro de FTIR da biomassa *Polygonum punctatum*, com as principais bandas identificadas, pode ser observada na figura 1 a seguir.

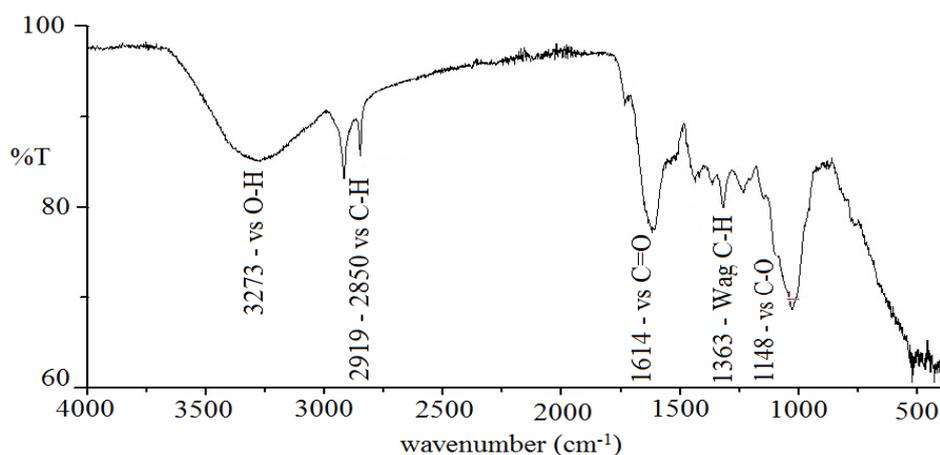


Figura 1. FTIR da biomassa *Polygonum punctatum*.

O espectro na região do infravermelho para biomassa revelou a presença de funções orgânicas com potencial para interações eletrostáticas, situadas em 3273, 1614 e 1148 cm^{-1} , referentes respectivamente a estiramento simétricos de hidroxilas, carbonilas e ligação carbono-hidrogênio [5-8].

O ponto de carga zero (PCZ), foi encontrado em pH 6. Assim, no meio com pH abaixo do PCZ da biomassa, a mesma apresentará carga superficial positiva pela protonação das funções orgânicas presentes, portanto abaixo do PCZ a biomassa possui grande potencial para atrair e imobilizar os ânions na forma de cromato e arsenato. Com base neste resultado, o pH 5 foi escolhido para realizar os ensaios de adsorção destas duas espécies.

3.2 Ensaio de Adsorção

3.2.1 Adsorção em As(V)

Os resultados para adsorção de As(V) estão representados na tabela 1.

Tabela 1. Ensaio de Adsorção de As(V) por biomassa em pH5

Amostra	Massa (g)	Adsorvato	Conc. i (mg/L)	Conc. f (mg/L)	Capacidade de imobilização $\text{mgAs/g}_{\text{biomassa}}$	Remoção (%)
Controle	-	As(V)	20,10	20,08	-	
Branco	0,2033	H ₂ O	<LD	<LD	-	
Folha 1	0,2007	As(V)	20,10	15,44	1,14	22,80
Folha 2	0,2013	As(V)	20,10	15,92	1,02	20,40
Folha 3	0,1994	As(V)	20,10	15,56	1,11	22,20

Conc i = Concentração inicial, Conc f = Concentração final

Conforme é mostrado na tabela 1, houve adsorção de até 1,14mg de As(V) por grama de biomassa *P. Punctatum Elliot*. Os dados experimentais mostraram uma remoção média de 22% do ion arsenato em relação à concentração inicial. Quando comparado com a literatura, os resultados se mostram promissores e coerentes. Estudos de KUMARI et al. (2006) mostraram, por exemplo, que as sementes de *Moringa oleifera Lamarck*, espécie reconhecida por sua eficiência na biorremediação, apresenta capacidade de remoção de 2,16 mg As(V)/g. Pode-se afirmar que a biomassa em estudo é um bom adsorvente para As(V), quando levado em consideração que não houve nenhum tipo de tratamento prévio específico da biomassa, a mesma foi utilizada *in natura*, apenas triturada.

3.2.2 Adsorção em Cr(VI)

Os resultados para o ensaio de adsorção de Cr(VI) em biomassa obtidos por AAS estão representados na tabela 2. Os dados da tabela 2 sugerem que o tamanho da partícula não influencia de forma significativa na adsorção do crômio. Com uma média de remoção de 74%, a biomassa mostra ser um excelente adsorvente de baixo custo para cromo hexavalente. Através dos dados da tabela 2 foi possível calcular a quantidade de crômio adsorvido por grama de biomassa. Foi calculado, então, uma média de 7,4 mg de Cr(VI) adsorvidas por grama de biomassa. Este resultado mostra a alta capacidade de adsorção de crômio pela biomassa quando comparado com outros tipos de adsorvente naturais encontrados na literatura e evidenciados na tabela 3 [9].

Tabela 2. Ensaio de Adsorção de Cr(VI) por biomassa em pH 5

Amostra / Granulometria	Massa (g)	Adsorvato	Conc. i (mg/L)	Conc. f (mg/L)	Remoção (%)
Controle	0,103	H ₂ O	<LD	<LD	-
Branco	-	Cr (VI)	20,0	19,8	-
Mesh 65	0,098	Cr (VI)	20,0	5,3	73,5
Mesh 65	0,101	Cr (VI)	20,0	6,0	70,0
Mesh 100	0,098	Cr (VI)	20,0	4,7	76,5
Mesh 100	0,102	Cr (VI)	20,0	4,8	76,0
Mesh 250	0,103	Cr (VI)	20,0	5,3	73,5
Mesh 250	0,101	Cr (VI)	20,0	5,2	74,0

Conc i = Concentração inicial, Conc f = Concentração final obtidos por AAS

Tabela 3 - Adsorventes de baixo custo encontrados na literatura para Cr(VI)

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg/g)	pH	Conc.i. (mg/L)
Lama Vermelha	1,60	5,2	30,0
Esmectitas	2,40	4,0–5,0	10,0
Pasta residual de Biog	5,87	2,0	40,0
Agulhas de pinheiro	5,36	2,0	100,0
Serragem	3,30	6,0	50,0
Serragem de coqueiro	3,46	3,0	20,0
Fibras de casca de côco	29,00	2,1	80,0
<i>Polygonum punctatum Elliot</i>	7,40	5,0	20,0

Conc i = Concentração inicial

É importante ressaltar que o valor de adsorção para o cromo apresentada não é a capacidade máxima de adsorção, que será avaliada no futuro através da determinação das isotermas de adsorção e ajustadas através dos modelos de adsorção mais adequados. Como pode ser visto pela comparação com outros estudos, a biomassa do *Polygonum Punctatum Elliot* apresenta grande capacidade de adsorção para o cromo hexavalente, superior a muitos adsorventes naturais relatados na literatura, não saturado e sem nenhum tipo de tratamento prévio.

A espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis com difenilcarbazida também foi utilizada para determinação do cromo, sendo que os resultados obtidos por esta técnica foram muito próximos dos valores determinados por AAS.

A comparação entre os espectros de FTIR da biomassa antes e depois da adsorção com cromo são mostrados a seguir, na figura 2.

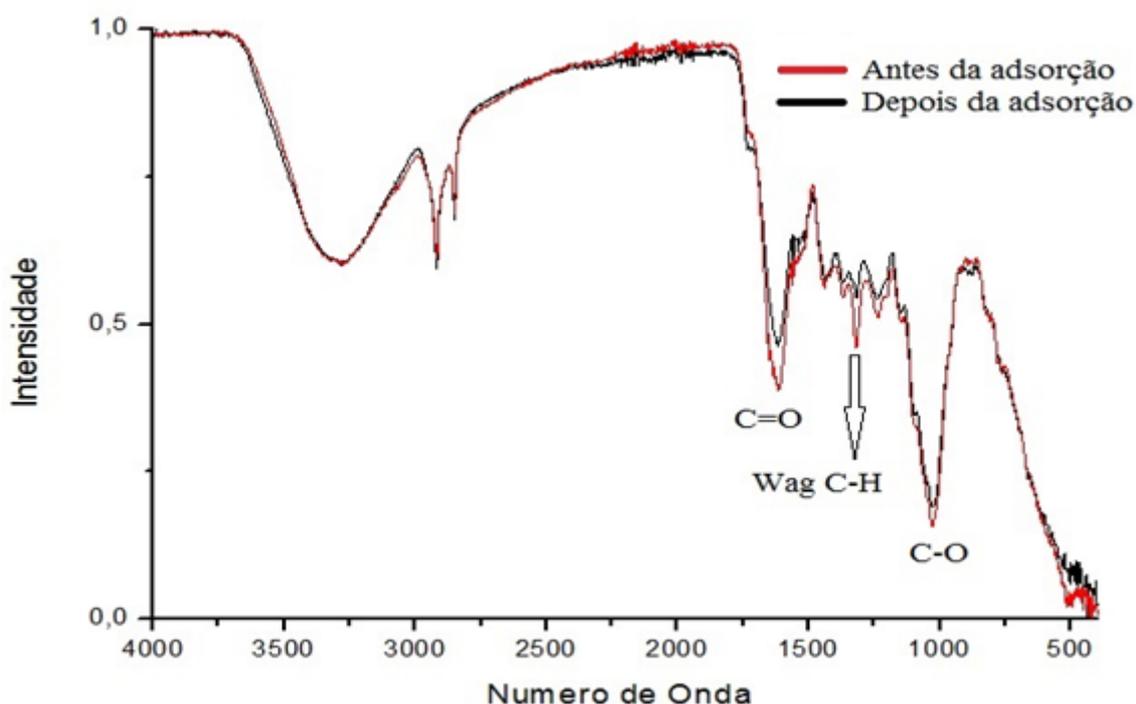


Figura 2. Espectros sobrepostos e normalizados da biomassa sem e com Cr(VI)

Como representado na figura 2, após normalização das curvas, a banda de absorção característica da carbonila apresenta uma redução após a adsorção do cromato, sugerindo que este grupo funcional foi envolvido no processo de adsorção do Cr(VI). Como os ensaios de adsorção foram conduzidos em pH 5, abaixo do ponto isoeletrônico (pH 6) acredita-se que o grupo funcional carbonila poderia estar protonado e, portanto, positivamente carregado atraindo assim para sua superfície o íon cromato negativamente carregado.

Como analisada anteriormente, a capacidade de adsorção da biomassa em estudo já comprovada como sendo eficiente para o íon arsenato, mostrou-se ainda melhor para Cr(VI), apresentando resultados surpreendentes de adsorção para este contaminante. Estudos futuros serão conduzidos para avaliação da capacidade máxima de adsorção da biomassa em questão através do levantamento das isotermas de adsorção, bem como estudos para avaliar o principal mecanismo de imobilização dos íons de cromato na superfície do material.

4 CONCLUSÃO

A capacidade de remoção para As(V) foi de 1,14 mg por grama de biomassa enquanto para Cr(VI) foi de 7,4 mg por grama de biomassa. A biomassa apresentou excelente resultado para a capacidade de adsorção para a espécie Cr(VI), portanto um bom potencial para aplicação para descontaminação de áreas e efluentes contendo este contaminante. Os resultados de FTIR da biomassa revelou a presença de funções orgânicas com potencial para interações com os ânions cromato e arsenato, situadas em 3273, 1614 e 1148 cm^{-1} , referentes respectivamente a estiramento simétricos de hidroxilas e carbonilas. O espectro FTIR após adsorção de cromo sugere que o grupo funcional carbonila é o responsável pela imobilização do íon cromato. Diante dos resultados obtidos concluiu-se que a biomassa da planta nativa da região

da Pampulha, *Polygonum punctatum Elliot*, é um adsorvente de baixo custo promissor para remoção das espécies de alta toxicidade como arsenato e cromato presentes em meio aquoso.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Nacional Recursos Minerais, água e Biodiversidade (INCT-Acqua), ao CNPq e ao CEFET-MG pela infraestrutura concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 Kunz, A., Peralta-Zamora, P., de Moraes, S. G., & Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*. 2002; (25):78-82.
- 2 Pataca, L. C. M., Bortoleto, G. G., & Bueno, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. *Química Nova*. 2005;(4): 579-583.
- 3 Uzun, Handan et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource technology*. 2002; (85): 155-158.
- 4 Fu Fenglian, WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011, (92): 407-418.
- 5 Nguyen, H. D., Mai, T. T. T., Nguyen, N. B., Dang, T. D., Le, M. L. P., & Dang, T.. A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013; (4): 15-18.
- 6 Hanif, Muhammad Asif Nadeem, R., Bhatti, H. N., Ahmad, N. R., & Ansari, T. M. . Ni (II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; (139): 345-355.
- 7 Sawalha, Maather F. et al. Biosorption of Cd (II), Cr (III), and Cr (VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: thermodynamic and isotherm studies. *Journal of colloid and interface science*. 2006; 1(300): 100-104.
- 8 De Carvalho, R. P. Freitas, J. R., de Sousa, A. M., Moreira, R. L., Pinheiro, M. V. B., & Krambrock, K. Biosorption of copper ions by dried leaves: chemical bonds and site symmetry. *Hydrometallurgy*. 2003; 1(71): 277-283.
- 9 Dubey, Shashi Prabha; GOPAL, Krishna. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of hazardous materials*. 2007; 3(145): 465-470.