



MODIFICAÇÃO DE SABUGO DE MILHO PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE EFLUENTES

SILVA, E.S.¹, GURGEL, L.V.A.², LEÃO, V.A.³,

¹Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Escola de Minas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. E-mail: eloisa.stephanie@hotmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Química, Laboratório de Química Orgânica e Ambiental. E-mail: legurgel@ufop.edu.br

³Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Bio&hidrometalurgia. E-mail: versiane@ufop.edu.br

RESUMO

Um dos grandes problemas ambientais na atualidade é a contaminação de recursos hídricos e solo por elementos tóxicos, como o arsênio proveniente de diversas atividades industriais e minerárias. Atualmente, existem numerosas técnicas de remoção de arsênio, contudo devido ao custo associado à remoção pelos processos convencionais, os processos alternativos vêm se destacando. Um desses processos consiste na remoção por bioadsorção utilizando diversos resíduos agrícolas, que *in natura* têm eficiência limitada, mas que pode ser ampliada a partir de tratamentos químicos. Neste estudo, foi avaliado o emprego de sabugo de milho impregnado com ferro na adsorção de arsênio (V). Foram realizados ensaios em batelada de adsorção de As(V) em soluções sintéticas, variando-se o pH e a concentração inicial de As(V) na solução. Nas condições estudadas, a adsorção foi mais eficiente em pH 3,5, alcançando-se um carregamento máximo de 0,23 mmol de As/g. O sabugo de milho carregado foi eficiente na adsorção de As(V), não tendo sido observados efeitos significativos da concentração inicial de As(V) sobre a eficiência de remoção do elemento.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de arsênio, sabugo de milho, tratamento de efluentes, bioadsorção

ABSTRACT

Currently one of the most challenging environmental issues is the contamination of water resources and soil by toxic metals, such as arsenic, which is produced in several industrial activities and mining operations. There are numerous arsenic removal techniques, however alternative processes have gained prominence due to the cost of the removal by conventional processes. One of these processes consists in the removal by biosorption in agricultural wastes, which in the raw form have limited efficiency, but such efficiency can be improved by chemical treatments. In this study, the use of iron impregnated corn cob on arsenic (V) adsorption was assessed. Batch adsorption of As(V) from synthetic solutions was performed as a function of the solution pH and the initial As concentration in solution. Under the conditions studied, the adsorption was more efficient at pH 3.5, with a maximum adsorption capacity of 0.23 mmol As/g of corn cob. The impregnated corn cob was effective in removing arsenic, and no significant effects of the initial concentration on arsenic removal efficiency were observed.

KEYWORDS: Arsenic removal, corn cob, effluent treatment, biosorption

1. INTRODUÇÃO

O lançamento indiscriminado de efluentes contendo arsênio em corpos hídricos tem se tornado um grave problema ambiental, pois causa a contaminação da água e do solo (Prado *et al.*, 2008). O arsênio é encontrado em aproximadamente 200 tipos de minerais, muito comuns nas minerações de ouro em Minas Gerais. Além disto, esse elemento também se destaca pela sua toxicidade, sendo as formas inorgânicas mais tóxicas do que as orgânicas. E das espécies inorgânicas, o As(III) apresenta toxicidade mais elevada do que o As(V) (Deschamps; Matschullat, 2007).

Uma vez ingerido, o arsênio pode causar diversos danos ao corpo humano, levando à hiperpigmentação, problemas neurológicos e gastrointestinais, má-formação congênita em fetos, câncer de bexiga, pulmão e pele (Deschamps; Matschullat, 2007). Desde o incidente de contaminação em massa por arsênio ocorrido em Bangladesh, na década de 1980, o arsênio tornou-se um caso de saúde pública em nível mundial, o que induziu o estabelecimento de padrões internacionais mais restritivos (Smith *et al.*, 2000). Atualmente, o valor máximo permitido desse elemento em águas destinadas ao consumo humano é de 10 µg/L, estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2018). No Brasil, o padrão de lançamento de efluentes apresenta o limite de 0,5 mg/L de arsênio (CONAMA 430/2011).

Muitas são as tecnologias empregadas na remoção de arsênio de água, tendo destaque os seguintes métodos convencionais: (i) adsorção e/ou co-precipitação com metais, (ii) adsorção em resina de troca iônica e alumina ativada e (iii) osmose reversa (Deschamps; Matschullat, 2007). Dentre os métodos emergentes, são citados os de imobilização *in situ* e o tratamento biológico (Deschamps; Matschullat, 2007). O reaproveitamento de resíduos agrícolas vem emergindo como uma alternativa para a remoção de arsênio, com emprego de materiais orgânicos renováveis, eficientes e de baixo custo. Neste sentido, diversos resíduos agrícolas têm sido estudados para tal finalidade, pois possuem potencial de bioadsorver metais, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura (Mohan; Pittman, 2007).

Diversos estudos de bioadsorção de arsênio foram desenvolvidos nos últimos 20 anos com emprego de distintos resíduos agrícolas a partir da incorporação de íons férricos com intuito de elevar a adsorção do arsênio. São citados: resíduos de laranja e celulose (Ghimire *et al.*, 2003), farelo de trigo (Dupont *et al.*, 2007), biomassa animal (*Aspergillus niger*) (Pokhrel; Viraraghavan, 2008), mesocarpo de coco (Rijith *et al.*, 2012), palha de trigo (Tian *et al.*, 2011), casca de arroz (Pehlivan *et al.*, 2013a) e bagaço de cana (Pehlivan *et al.*, 2013b). De maneira geral, os estudos citados demonstram que a remoção de arsênio é viável em distintas biomassas atingindo carregamentos satisfatórios. Em alguns estudos, foi realizada a adsorção de arsênio em resíduos agrícolas *in natura*, tais como: folhas de pinheiro (Shafique *et al.*, 2012), biomassa de sorgo (Haque *et al.*, 2007), casca de ovo, semente de ameixa, casca de castanha, espiga de milho, resíduos de chá e casca de romã (Shakoor *et al.*, 2019).

Dentre as biomassas, o milho (*Zea mays*) tem importância estratégica para o agronegócio brasileiro, uma vez que é o segundo produto agrícola produzido e comercializado no Brasil (IPEA, 2012). Neste trabalho, foi realizada a impregnação do sabugo de milho com ferro, com intuito de ampliar a capacidade desse material em bioadsorver o As(V), por meio de diferentes interações entre os íons arsenato e os óxidos de ferro presentes na superfície do sabugo de milho impregnado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de sabugo de milho foi previamente seca em estufa, a 60°C, por 24 horas. Em seguida, foi triturado em um liquidificador (Mondial, Vitamaxis filter 500W) e peneirado, com intuito de se obter um material com a granulometria mais fina e homogênea. Duas frações foram selecionadas para avaliar o efeito da granulometria na capacidade de adsorção, são elas: maior que 0,5 mm e menor que 0,25 mm. Em seguida, o material foi lavado com água destilada e seco novamente em estufa, a 60°C, por 24 horas.

Com intuito de promover a adsorção do arsênio, o sabugo de milho (SM) foi impregnado com ferro, segundo o procedimento proposto por Badeenezhad *et al.* (2019) com algumas modificações. Uma massa de 0,5 g de sabugo de milho foi imersa em 20 mL de uma solução contendo 0,3 g de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 0,8 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, o pH foi elevado para 11 com adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. A mistura foi agitada a 130 rpm, na temperatura de 30°C, durante 24 horas, com intuito de promover a formação de um revestimento de Fe_2O_3 no sabugo de milho. Decorridas as 24 horas, foi adicionada uma solução aquosa de NaOH 6,5 mol/L, gota a gota, corrigindo o pH novamente para 11. Após 30 min, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada, até que não apresentasse coloração. O sólido foi então seco em estufa, a 60°C, por 24 horas.

Após a etapa de impregnação, foi determinado o ganho de massa (*pgm*) por gravimetria, conforme a Equação 1:

$$pgm/(%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad (1)$$

onde m_f é a massa do sabugo de milho modificado e m_i é a massa do sabugo antes da impregnação.

A determinação da área superficial específica foi realizada conforme o procedimento descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), sendo obtida por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio em um equipamento da Quantachrome, modelo NOVA-1200e. A área superficial específica do sabugo de milho é relativamente pequena, cerca de 2,4 m²/g e o volume dos microporos é de 0,001 cm³/g. A Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em um espectrômetro Nicolet modelo Impacto 410, em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra.

Os ensaios de adsorção de arsênio no sabugo de milho impregnado com ferro foram realizados em batelada, por um tempo de contato de 14 horas, empregando as duas frações escolhidas, a 30°C e agitação mantida a 130 rpm em um incubadora termostatizada (New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44). Em todos os ensaios foram empregados 100 mg do sabugo de milho impregnado com ferro. As soluções de arsênio de 50 mg/L e 70 mg/L foram preparadas a partir de arsenato de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). O pH das soluções foram ajustados, para 3,5 e 5,5, com uma adição de solução aquosa de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) ou de ácido clorídrico (1%).

Após o tempo de ensaio, a suspensão foi submetida à filtração simples e as concentrações finais e iniciais de arsênio foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, Varian 725-ES). De posse dessas concentrações, foram calculados os carregamentos do material, usando a Equação 2.

$$q_t = (C_0 - C_f)V/m \quad (2)$$

onde C_0 e C_f são respectivamente, as concentrações de arsênio (em mg/L) na solução no início e no final, V é o volume da fase aquosa (L), e m a massa de material utilizada (g).

Por fim, foi estudada a cinética do processo de adsorção em sabugo de milho impregnado, em pH 3,5. Amostras de 100 mg do material foram colocadas em contato com uma solução de 50 mg/L de arsênio em *erlenmeyers* de 250 mL, que foram retirados da incubadora nos tempos de contato: 10, 25, 45, 80, 120, 180, 240, 300 e 480 minutos. Em seguida, a suspensão passou por filtração simples e as concentrações finais de arsênio foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma. Os carregamentos foram calculados a partir da Equação 2. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de cinética de pseudo segunda ordem (equação 3).

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade, q_e (mg/g) é o carregamento no sólido no equilíbrio e q_t (mg/g) o carregamento no sólido no tempo t .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ganho de massa foi avaliado para o sabugo com granulometria de maior que 0,5 mm e menor que 0,25 mm, com emprego da Equação 1. Após a impregnação de ferro, pode-se concluir que houve um ganho de massa de 32,31% e 49,74%, respectivamente, para as frações >0,5 mm e < 0,25 mm. Observa-se que o ganho percentual foi mais elevado no sabugo de menor granulometria, devido à maior área superficial disponível para contato do sabugo com o ferro precipitado. O carregamento de ferro alcançado no material com granulometria menor que 0,25 mm foi de $5,17 \pm 0,64$ mmol Fe/g SM, valor superior aos carregamentos alcançados por Pehlivan *et al.* (2013b) e Dupont *et al.* (2007), 0,02 e 0,8 mmol Fe/g de material, respectivamente.

No teste preliminar de adsorção empregando as duas frações granulométricas, maior que 0,5 mm e menor que 0,25 mm, ambos com concentração inicial de As(V) de 70 mg/L, em pH 3,5 o carregamento de As(V) alcançado para a menor fração granulométrica foi de $11,26 \pm 1,07$ mg/g, valor ligeiramente superior ao alcançado para a outra fração granulométrica testada, $10,58 \pm 2,29$ mg/g. Isto foi devido à cominuição do material acarretar em aumento da área superficial específica exposta e, por conseguinte, ampliar a impregnação de ferro no material. Por isto, para os ensaios seguintes apenas a fração menor que 0,25 mm foi

empregada. Foi avaliada a influência da concentração inicial de As(V) e do pH da solução aquosa sobre a adsorção.

Os espectros de FTIR do sabugo de milho *in natura* e impregnado com ferro (Figura 1) indicaram uma banda intensa em 3417 cm^{-1} característica do grupamento hidroxila (OH) de álcoois e ácidos carboxílicos (Silverstein; Webster, 2006), sendo menos intensa no espectro do SM carregado, o que sugere uma interação dos grupos hidroxila com o ferro. Além disso, foram identificadas as bandas de carbonila (C=O) no material *in natura*, a 1640 cm^{-1} e 1744 cm^{-1} , e no sabugo carregado, em 1619 cm^{-1} (Silverstein; Webster, 2006). A presença da carbonila pode indicar a presença de ácidos carboxílicos (-COOH) e possivelmente o desaparecimento da banda ácido carboxílico 1640 cm^{-1} pode ser devido à interação com o ferro.

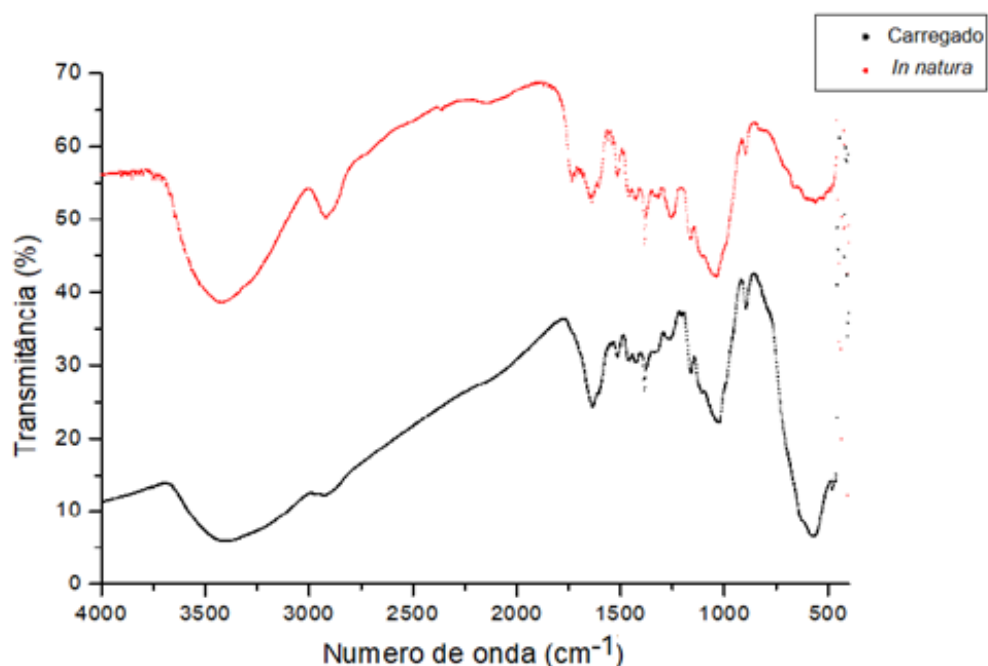


Figura 1: Espectros de FTIR do sabugo de milho *in natura* e do sabugo de milho carregado com ferro. Técnica de pastilha em KBr com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Visando garantir a eficiência da adsorção de arsênio, alguns parâmetros que afetam o processo foram avaliados. São eles: a concentração inicial e o pH da solução de As(V). Para tanto foi empregado o sabugo de milho (granulometria menor que $0,25\text{ mm}$) impregnado com ferro. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Efeito do pH e da concentração inicial na adsorção

Concentração As(V) (mg/L)	pH	Adsorção As(V) (mg/g)
50	3,5	$17,35 \pm 4,98$
50	5,5	$10,86 \pm 0,94$
70	3,5	$14,76 \pm 1,39$
70	5,5	$7,50 \pm 3,11$

Segundo Ghimire *et al.* (2003), a adsorção de arsênio é dependente do pH, sendo favorecida em valores de pH em meio neutro e meio ligeiramente ácido (entre 4 e 7). Contudo, no presente estudo, ficou constatado que a adsorção em pH próximo à neutralidade (5,5), foi menos expressiva do que em pH 3,5.

A Tabela 2 traz uma compilação de carregamentos de arsênio alcançados por diversos autores empregando diversos resíduos agrícolas, *in natura* ou impregnados com ferro. Tais valores são comparados ao presente estudo.

Tabela 2: Estudos de adsorção de arsenato com emprego de biossorventes

Tratamento	pH/Temperatura/T empo de contato	Carregamento (mg/g)	Fonte
Biomassa (<i>Aspergillus niger</i>) revestida com ferro	6,0 / 30°C	0,1	Pokhrel e Viraraghavan (2008)
Palha de trigo impregnada com ferro	30°C	8,06	Tian <i>et al.</i> (2011)
Casca de arroz impregnada com ferro	4,0 / 23°C	2,5	Pehlivan <i>et al.</i> (2013a)
Bagaço de cana impregnado com ferro	4,0 / 22°C	22,1	Pehlivan <i>et al.</i> (2013b)
Sabugo de milho <i>in natura</i>	6,0 / 20°C / 2 h	2,69	Shakoor <i>et al.</i> (2019)
Sabugo de milho tratado com ácido fosfórico/ureia	5,4 / 20°C / 14 dias	4x10 ⁻³	Elizalde-González <i>et al.</i> (2008)
Sabugo de milho carregado com ferro	2,5 / 25°C / 15 h	17,35±4,98	Presente estudo

A partir da análise da Tab. 2, pode-se concluir que a impregnação com ferro potencializa a remoção de arsênio, quando comparada ao carregamento de 2,69 mg/g alcançado em sabugo de milho *in natura* (Shakoor *et al.*, 2019), além de ser bem superior ao carregamento no sabugo modificado, obtido por Elizalde-González *et al.* (2008). Quando comparado ao carregamento em outras biomassas impregnadas com ferro, o sabugo de milho, nas condições estudadas, apresenta carregamento superior ao obtido para palha de trigo e casca de arroz (Tian *et al.*, 2011; Pehlivan *et al.*, 2013a).

Conforme abordado por Pehlivan *et al.* (2013b), os principais mecanismos envolvidos na remoção do As(V) seriam a precipitação superficial, a troca iônica e a complexação. Neste estudo, a adsorção do arsênio possivelmente ocorreu a partir da ligação química entre Fe e As, potencialmente caracterizando uma quimiossorção.

No estudo da cinética do processo de adsorção em sabugo de milho impregnado observou-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de cinética de pseudo segunda ordem. O coeficiente de determinação (R^2) relativo ao ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético é de 0,9956, o que indica que o modelo proposto é adequado para descrever o processo de adsorção. Também o carregamento máximo no equilíbrio (q_e) é de 14,39 mg/g, e a constante de velocidade (k_2) é 0,015 g mg⁻¹ min⁻¹.

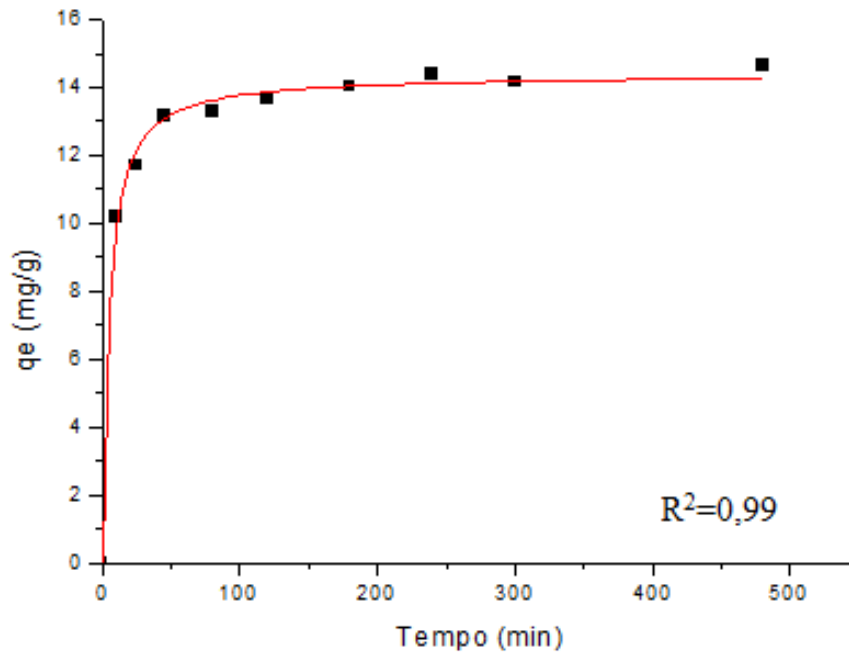


Figura 2: Ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo segunda ordem. Concentração inicial de As 50 mg/L, pH 3,5, tempo de contato de 8 horas.

4. CONCLUSÕES

A impregnação de ferro no sabugo de milho foi provavelmente responsável pelo aumento da capacidade de adsorção do material. Observou-se uma diminuição na remoção de As(V) em pH 5,5, em comparação com a eficiência de remoção de As(V) alcançada em pH 3,5.

Pode-se concluir é que o sabugo de milho impregnado com ferro apresenta potencial para ser aplicado como bioadsorvente de arsênio no tratamento complementar de efluentes com baixa concentração de arsênio visando o enquadramento dos mesmos ao padrão de lançamentos de efluentes (CONAMA 430/2011).

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado. À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Às agências financiadoras, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

6. REFERÊNCIAS

Badeenezhad A, Azhdarpoor A, Bahrami S, Yousefinejad S. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles. *Molecular Simulation*, 2019; 45(7); 564–571.

Brasil. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, 2011; Brasília, DF. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 10 de Junho de 2019.

Deschamps E, Matschullat J. Arsênio antropogênico e natural: um estudo em regiões do quadrilátero ferrífero. 2007; Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente.

Dupont L, Jolly G, Aplincourt M. Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environmental Chemistry Letters*, 2007; 5(3), 125–129.

Elizalde-González MP, Mattusch J, Wennrich R. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresource Technology* 2008; 99; 5134–5139.

Ghimire NK, Inoue K, Yamaguchi H, Makino K, Miyajima T. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research* 2003; 37; 4945–4953.

Haque MN, Morrison GM, Perrusquía G, Gutierrez M, Aguilera AF, Cano-Aguilera I *et al.* Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 145(1-2); 30–35.

IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada 2012. Brasília: [s.n.].

Mohan D, Pittman CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 142(1-2); 1–53.

Pehlivan E, Tran HT, Ouédraogo WKI, Schmidt C, Zachmann D, Bahadir M. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions. *Food Chemistry* 2013a; 138(1); 133–138.

Pehlivan E, Tran HT, Ouédraogo WKI, Schmidt C, Zachmann D, Bahadir M. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk. *Fuel Processing Technology* 2013b; 106; 511–517.

Pokhrel D, Viraraghavan T. Arsenic removal from an aqueous solution by modified *A. niger* biomass: Batch kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 150; 818–825.

Prado PF, Cunha CD, Leite SGF, Oliveira FJS. Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado. 2008. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 57p.

Rijith S, Anirudhan TS, Shripathi T. Evaluation of iron(III) chelated polymer grafted lignocellulosics for arsenic(V) adsorption in a batch reactor system. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012; 51(32); 10682–10694.

Silverstein RM, Webster FX. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Tradução Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. 7ª ed. LTC; 2006. Rio de Janeiro.

Shafique U, Ijaz A, Salman M, Zaman WU, Jamil N, Rehman R, Javaid A. Removal of arsenic from water using pine leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2012; 43(2); 256–263.

Shakoor MB, Niazi NK, Bibi I, Shahid M, Farrakh M, Shaheen SM, Wang H, *et al.* Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water. *Environment International* 2019; 123(December); 567–579.

Smith AH, Lingas EO, Rahman M. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization* 2000; 78(9) 1093–1103.

Tian Y, Wu M, Lin X, Huang P, Huang Y. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 193; 10–16.

WHO, World Health Organisation. Arsenic. Disponível em: <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>. Acesso em: 10 de junho de 2019.