

# ESTUDO DA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE BIOMASSAS MODIFICADAS

STUDY OF HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL FROM WASTEWATER WITH THE  
APPLICATION OF MODIFIED BIOMASS

Márcio da Costa Nogueira<sup>1,2</sup>, Cristiane Gimenes de Souza<sup>3</sup>; Edson Rodrigo Fernandes dos Santos<sup>4</sup>,  
Fernando Gomes de Souza Júnior<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Ciências e Tecnologia – Centro Universitário Serra dos Órgãos (UNIFESO)<sup>2</sup> Laboratório de Biopolímeros e Sensores – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.<sup>3</sup> Laboratório de Combustíveis – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.<sup>4</sup> Laboratório de Controle de Qualidade - Bio Scie, Anápolis, Goiás.

## Resumo

Numerosos estudos relatam a aplicação da bioissorção para o tratamento de efluentes de diversas origens, com resultados muito satisfatórios. Macrófitas submersas têm um potencial significativo para bioconcentrar metais pesados devido à sua maior área de superfície em comparação com plantas não submersas. Este trabalho tem como base a modificação química de materiais biológicos para avaliar a sua eficiência da remoção de cátions de metais tóxicos, em especial cromo e níquel, presentes em ambientes aquáticos. A biomassa particularmente utilizada é da espécie *Eichhornia crassipes*, com a modificação química a partir da aplicação de um anidrido orgânico. Os testes mostram resultados satisfatórios, com índices de remoção metálica em torno dos 90% de eficiência, sendo, pois, um processo relevante no contexto do tratamento de efluentes industriais.

**Palavras chave:** *Eichhornia crassipes*, metais tóxicos, bioissorção, efluentes industriais.

## Abstract

Numerous studies report the application of biosorption for the treatment of effluents from various sources, with very satisfactory results. Submerged macrophytes have significant potential for bioconcentrating heavy metals due to their larger surface area compared to non-submerged plants. This work is based on the chemical modification of biological materials to evaluate their efficiency of the removal of cations of toxic metals, in particular chromium and nickel, present in aquatic environments. The biomass particularly used is of the species *Eichhornia crassipes*, with the chemical modification from the application of an organic anhydride. The tests show satisfactory results, with metallic removal rates around 90% efficiency, being, therefore, a relevant process in the context of industrial effluent treatment.

**Keywords:** *Eichhornia crassipes*; toxic metals; biosorption.

## Introdução

A água é um bem essencial para a sobrevivência de todas as espécies de vida

existentes no planeta Terra. Além disso, existem grandes quantidades de águas residuais industriais geradas em indústrias como galvanoplastia, metalurgia e couro,

em que existem muitos metais pesados, incluindo cromo, cobre, zinco, níquel, chumbo e outros, que são prejudiciais ao ambiente e organismos vivos. A poluição por metais pesados tem atraído cada vez mais atenção. Entre estes metais pesados, o cromo é conhecido por sua alta toxicidade e por ser carcinogênico (KONG *et al.*, 2014).

A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade (KIELING *et al.*, 2009). A contaminação ambiental proveniente de efluentes industriais tem agravado a situação de degradação do meio ambiente e o equilíbrio dos ecossistemas naturais. Os metais tóxicos se apresentam muito nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, devido a sua capacidade de bioacumulação e ao alto tempo de permanência no meio (DAL MAGRO *et al.*, 2013).

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a capacidade da remoção de cromo presente em ambientes aquáticos a partir da utilização de macrófitas da espécie *Eichhornia crassipes*, modificadas com anidrido succínico, no desempenho da remoção metálica.

### **Aplicação de biomassas no tratamento de águas**

Os mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção baseiam-se na troca iônica, na coordenação, na complexação, na adsorção e na precipitação química. As variáveis que apresentam maior influência no processo de bioadsorção de metais devem ser testadas com variações em torno do nível que apresentou maior remoção do metal pela biomassa. Os fatores mais importantes que devem ser considerados são: a concentração inicial da biomassa e do metal, tempo reacional, grau de agitação, aplicação de um pré-tratamento e pH (KLOS *et al.*, 2014).

O potencial de hidrogênio (pH) é um dos parâmetros mais importantes no processo de bioadsorção de metais tóxicos, visto que a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor. A adsorção é favorecida à medida que o pH é aumentado. Esse comportamento sugere a adsorção dos íons metálicos pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) presentes na estrutura química do bioadsorvente. Em meio ácido, os íons H<sup>+</sup> competem com os íons metálicos pelos grupos funcionais dos materiais adsorventes, de forma que a adsorção é menor. Quanto maior o valor de pH menor a quantidade de íon H<sup>+</sup> na solução, portanto menor competição com os cátions metálicos

pelo OH- e C=O aumentando, dessa forma, a adsorção dos mesmos (SILVA *et al.*, 2013; ADITYA *et al.*, 2012).

O uso de espécies de plantas para limpeza de solos poluídos e águas residuais denominadas fitorremediação ganhou crescente atenção de muitos pesquisadores desde a última década, como uma tecnologia emergente mais econômica e ecologicamente amigável para remoção de metal de forma moderada de águas contaminadas. Mais de 400 espécies de plantas, representadas por um mínimo de 45 famílias, foram identificadas como exemplares hiperacumuladores de metal. Os hiperacumuladores são espécies capazes de acumular metais a níveis 100 vezes superiores aos tipicamente medidos em plantas sem a capacidade de acumulação (BASILE *et al.*, 2012).

As macrófitas são consideradas componentes importantes do ecossistema aquático, não apenas como fonte de alimento e *habitat* para invertebrados aquáticos e peixes, mas como acumuladores eficientes de metais pesados. As macrófitas submersas possuem potencial significativo para bioconcentrar metais pesados devido à sua maior área superficial em comparação com plantas não submersas (PANDEY, 2016). Rubio e colaboradores (2004) destacam como variedades comuns ao Brasil a *Eichhornia crassipes*, a *Pistia*

*stratiotes*, as do gênero *Salvinia* e *Potamogeton*. Ressalta ainda que ao receberem nutrientes (nitrogênio e fósforo), elas apresentam uma imensa capacidade de reprodução, o que pode inviabilizar projetos de remediação com sua utilização (MURITHI *et al.*, 2014).

As plantas aquáticas têm sido utilizadas como objeto de estudo de diversos autores que visam avaliar a capacidade destas espécies no tratamento de efluentes devido às suas elevadas taxas de crescimento. Sendo assim, segundo eles, as macrófitas aquáticas - por possuírem elevada capacidade de estocar nutrientes na biomassa, assim como a alta produtividade primária - são consideradas, em geral, eficientes ao tratamento de efluentes (WEI *et al.*, 2017).

Giri e colaboradores (2012), por exemplo, optaram por avaliar o efeito da utilização de carbono ativado derivado da biomassa moída e tratada da espécie *Eichhornia crassipes* na remoção de cromo. Os resultados (Tabela 1) mostraram remoções metálicas acima de 70%, chegando até a índices superiores a 90% de eficiência de remoção. Os resultados revelaram também que o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo naturalmente endotérmico.

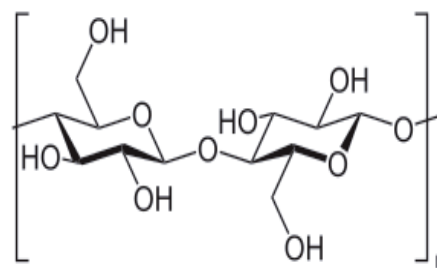
Tabela 1 – Remoção de cromo VI em função da variação da temperatura

Temperatura (°C)	% de remoção de Cromo (VI)		
	Concentração Inicial de Cromo (VI)		
	10 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
25°C	75% a 80%	75% a 80%	75% a 80%
45°C	80% a 85%	85% a 90%	75% a 80%
55°C	85% a 90%	88% a 90%	90% a 95%

### Modificação química da biomassa

Um aspecto muito atrativo das fibras lignino-celulósicas é a sua composição química, com uma grande quantidade de unidades hidroxilas e que, conseqüentemente, podem ser atacadas por uma variedade de grupos funcionais. Entretanto, de uma maneira geral, a celulose não modificada possui uma baixa capacidade de complexar metais pesados (GONZÁLEZ *et al.*, 2015). Como a capacidade da celulose de complexar metais pesados é pequena devido à presença de poucos grupos com afinidade por metais, a modificação da celulose através da introdução de grupos ácidos carboxílicos ou de aminas melhora muito a adsorção uma vez que tais funções possuem uma maior afinidade por metais pesados (FAKHRE & IBRAHIM, 2018). A Figura 1 mostra a estrutura polimérica natural da celulose.

Figura 1 – Estrutura da celulose



Fonte: própria autoria

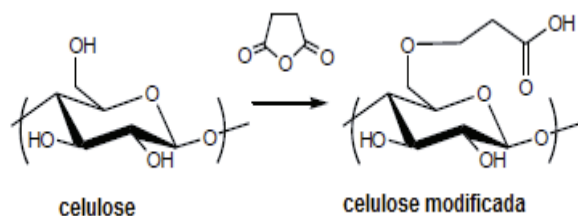
Modificações químicas de materiais como a celulose são normalmente realizadas para desenvolver polímeros de celulose com diferentes propriedades físico-químicas como o acetato de celulose, o nitrato de celulose, e a carboximetilcelulose, entre muitos outros. Uma modificação do material celulósico com grupos quaternários de amina é perfeitamente aceitável para a remoção de metais de efluentes, tais como o cromo (ZHOU *et al.*, 2012).

Existem variadas rotas sintéticas para modificação química da celulose. Entretanto, em muitas delas, há a utilização de piridina anidra por ocasião do refluxo constituinte da síntese. A piridina é uma substância orgânica, com algumas características semelhantes ao benzeno, mas com um heteroátomo de nitrogênio em torno do que retrataria o anel benzênico. Também possui um elevado caráter tóxico, podendo ocasionar sérias conseqüências ambientais. Portanto, rotas sintéticas menos agressivas do ponto de vista ambiental serão prioritárias.

A preferência pelo anidrido succínico em detrimento do ácido succínico se justifica pelo fato do ácido ser menos reativo que anidrido succínico, o que exigiria a adição de compostos catalisadores no processo de síntese. Ao contrário, o anidrido succínico é mais reativo e, conseqüentemente, será usado na modificação da celulose presente na matéria-prima vegetal. Sendo assim, será experimentada uma síntese sem a presença de catalisadores, com agitação constante por algumas horas, em temperatura ambiente.

A introdução do anidrido succínico terá como função modificar o material biossorvente, a partir da reação do material natural com os seus grupos funcionais, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Modificação química da celulose com anidrido succínico.



Fonte: própria autoria

Durante a reação, ocorre a abertura do anel do anidrido succínico originando um grupo -COOH, o qual pode interagir via ligações de hidrogênio com outro grupo -OH da celulose da fibra, ou com uma hidroxila da matriz fenólica, quando faz parte do composto.

O principal objetivo para a modificação química da celulose presente na biomassa tem relação com o fato de que a celulose natural não possui uma relevante capacidade de adsorção de metais. Sendo assim, busca-se potencializar a capacidade de sorção de metais, a partir de modificações na estrutura química da biomassa.

## Metodologia

### *Separação por faixas granulométricas*

Para analisar a influência do diâmetro das partículas da biomassa no processo,

primeiramente foi avaliada a distribuição granulométrica do material. A Figura 3 mostra a aparência da biomassa *in natura*.

Figura 3 – Aspecto da biomassa *in natura*.



Fonte: arquivo pessoal

As biomassas dos exemplares da espécie *Eichhornia crassipes* foram moídas em um moinho de facas de modo a apresentar tamanhos diferentes, segundo três faixas granulométricas e de acordo com a configuração citada na Tabela 2. Para tanto, 50 gramas de adsorvente foram submetidos a um peneiramento por meio de um conjunto de peneiras da série Tyler (Bertel) com as seguintes aberturas das malhas: 60 mesh, 80 mesh e 100 mesh, que equivalem respectivamente a aberturas de 0,250 mm, 0,177 mm e 0,149 mm. As amostras secas e moídas foram guardadas em sacos plásticos, em local limpo, ausente de umidade e arejado.

Tabela 2 – Experimentos para remoção de cromo (VI)

Material bioissorvente	Malha das peneiras (mesh)	Concentração de Cr (VI) (mg.L <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
Biomassa <i>in natura</i>	60	10	25
Biomassa com anidrido succínico	80	50	50
	100	100	80

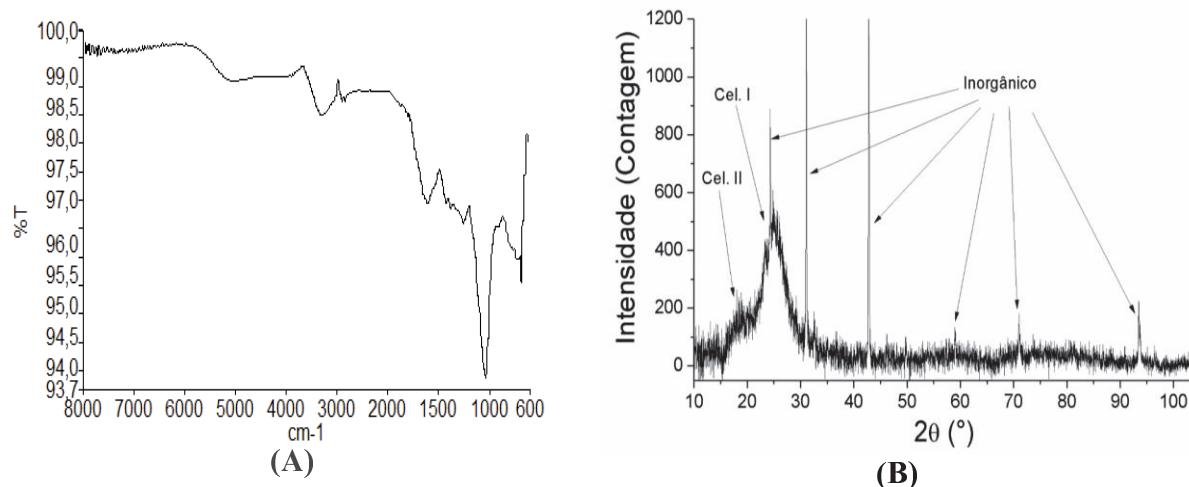
Os experimentos de sorção em batelada foram realizados em Erlenmeyers contendo 100 mL de soluções sintéticas de dicromato de potássio em três concentrações diferentes (10 mg/L, 50mg/L e 100 mg/L), tanto *in natura* como modificados com anidrido succínico. O material sorvente presente na solução foi continuamente agitado por um período de tempo, previamente determinado (até 80 minutos), numa primeira etapa à temperatura ambiente. Em etapas posteriores, a temperatura foi aumentada para uma segunda e terceira faixas, a 50°C e 80° C, respectivamente. Todos os experimentos foram repetidos por três vezes. As análises de eficiência dos

procedimentos de bioissorção foram feitas por Espectrometria de absorção atômica, para a detecção de concentrações residuais de cromo.

### Resultados e Discussões

Inicialmente foram realizados testes de caracterização das amostras das biomassas *in natura* e quimicamente modificadas por difração de Raios X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esses ensaios tiveram o objetivo de conhecer melhor a estrutura das macrófitas e caracterizam esse resultado (**Figura 4 A e B**).

Figura 4 – Caracterização da biomassa por FTIR (A) e por DRX (B).



Fonte: arquivo pessoal

Pelos resultados mostrados nos gráficos da Figura 4, é possível perceber que existem vários picos no gráfico A, o que sinaliza para a presença de grupos funcionais, tais como a hidroxila (-OH) ou mesmo a carboxila (-COOH), grupos esses essenciais para processos de bioabsorção. No gráfico B, o teste de difração de Raios X indica uma vasta presença de celulose na biomassa, o que é de grande relevância para processos de sorção em geral, corroborando com a tentativa de remoção de íons dos metais tóxicos, presentes nas águas residuárias.

Em seguida, foram realizados os testes de sorção metálica, conforme descritos na Tabela 2. Após a realização

desses inúmeros testes, ensaios iniciais de espectrometria de absorção atômica revelaram que o método utilizado foi sempre mais eficiente, com a combinação das seguintes condições: malhas das peneiras de 80 mesh (nas quais só passam partículas sólidas menores que 0,177 mm de diâmetro), concentrações de 50 e de 100 mg.L-1, além de condições de operação em temperatura de 50°C. A partir dessa informação, os testes passaram a ser conduzidos nessas condições, com material sólido retido na peneira de 80 mesh. Além disso, os experimentos prosseguiram com a temperatura otimizada de 50 °C. A Tabela 3 revela os resultados obtidos, em diferentes concentrações.



Tabela 3 – Resultados dos testes de sorção em função de diferentes concentrações das soluções de dicromato de potássio.

Material biossorvente	(% ) máximos de remoção de cromo (VI)		
	10 mg.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>	100 mg.L <sup>-1</sup>
Biomassa <i>in natura</i>	61,2	75,6	77,5
Biomassa com anidrido succínico	73,1	77,9	89,3

Os resultados descritos na Tabela 3 revelam que houve uma notável melhoria na capacidade de remoção de cromo hexavalente com a modificação química da fibra vegetal com anidrido succínico, com rendimentos próximos de 90% de eficiência de remoção dos íons metálicos. Esses resultados estão de acordo com a literatura relacionada ao assunto, em especial aos resultados obtidos nos trabalhos de WEI *et al.* (2017), XING *et al.* (2013) e de GIRI *et al.* (2012) Paralelamente, foi realizada uma avaliação da variação da eficiência do processo utilizado com o aumento do tempo de exposição da água residuária à biomassa. Os resultados iniciais mostraram que as taxas de remoção podem ultrapassar a marca de 95% de eficiência, desde que os tempos de contato do efluente com as biomassas sejam maiores que 12 horas de exposição.

### Conclusões

Considerando que os metais presentes em efluentes podem apresentar um alto potencial de degradação ambiental, as

pesquisas sobre métodos eficientes da remoção de cromo presente em ambientes aquáticos possuem um grau de relevância imensurável.

A utilização da macrófita *Eichhornia crassipes* é defendida por vários estudiosos em função da sua facilidade de obtenção, mas principalmente pelos resultados satisfatórios de remoção de íons metálicos, embora haja uma dependência de alguns fatores, tais como dosagem, tempo de contato, concentração inicial metálica e do biossorvente, pH e temperatura.

A utilização de biomateriais quimicamente modificados está fundamentada na biocompatibilidade e na estabilidade desses compostos, caracterizando assim uma excelente opção para a remoção da poluentes orgânicos e inorgânicos presentes na água, apresentando um enorme potencial para a remoção de cromo (VI) e representa portanto uma excelente alternativa, que deve ser amplamente explorada.

**Referências**

ADITYA, G.V.V., PUJITHA, B.P., BABU, N.C; VENKATESWARLU, P. Biosorption of chromium onto *Erythrina Variegata Orientalis* leaf powder. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.29 (1), p. 64-71, 2012.

BASILE, A.; SORBO, S.; CONTE, B.; COBIANCHI, R.C.; TRINCHELLA, F.; CAPASSO, C.; CARGINALE, V. International Journal of Phytoremediation, **2012**, 14, 374-387.

DAL MAGRO, C.; DEON, M.C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L.M. Biosorção passiva de cromo(VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v.36(8), p. 1139-1145, 2013.

FRAKHE, N.A., IBRAHIM, B.M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v.343, p. 324-331, 2018.

GIRI, A.K.; PATEL, R.; MANDAL, S. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* root biomass-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal** v.185–186, p. 71–81, 2012.

GONZÁLEZ, C.I; MAINE, M.A.; CAZENAVE, J.; SANCHEZ, G.C.; BENAVIDES, M.P. Physiological and biochemical responses of *Eichhornia crassipes* exposed to Cr (III).

**Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p.3739–3747, 2015.

HARIJAN, D.K.L.; CHANDRA, V. Magnetite/graphene/polyaniline composite for removal of aqueous hexavalent chromium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133(39), p. 44002-44009, 2016.

**Klos, A.; Gordzielik, E.; Józwiak, M.; Rajfur, M. SORPTION OF CADMIUM AND ZINC IN SELECTED SPECIES OF EPIGEIC MOSSES. BULLETIM OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY, V. 92(3), P. 323-328, 2014.**

KONG, D.; FAN ZHANG, K.; WANG, Z. R.en, WEIDONG, Z. Fast Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Cr(VI)-Imprinted Polymer Particles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Vol.53(11), pp.4434-4441, 2014.

LARA-SERRANO, J.S; RUTIAGA-QUIÑONES, O. M.; LÓPEZ-MIRANDA, J.; FILETO-PÉREZ, H.A.; PEDRAZA-BUCIO, F.E.; RICO-CERDA, J.L.; RUTIAGA-QUIÑONES, J.G. Physicochemical Characterization of Water Hyacinth, **BioResources**, v.11(3), p. 7214-7223, 2016.

MURITHI, G.; ONINDO, C.O.; WAMBU, E.W.; MUTHAKIA, G.K. Cd absorption by

hyacinth. **BioResources**, v.9 (2), p.3613-3631, 2014.

PANDEY, V.C. Phytoremediation efficiency of *Eichhornia crassipes* in fly ash pond. **International Journal of Phytoremediation**, v.18(5), p. 450–452, 2016.

RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H.; RIBEIRO, T.; COSTA, C. A.; KALLFEZ, C. A. Plantas aquáticas: sorventes naturais. **Revista Ciência Hoje**, v. 35, p. 68–71, 2004.

SILVA, K.M. D.; REZENDE, L.C.S.H.; SILVA, C.A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D.S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v.15(1), p. 43-50, 2013.

WEI, Y.; FANG, Z.; ZHENG, L.; TSANG, E. P. Biosynthesized iron nanoparticles aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal. **Applied Surface Science**, v.399, p.322-329, 2017.

XING, W.; WU, H.; HAO, B.; HUANG, W.; LIU, G. **Bioaccumulation of heavy metals by submerged macrophytes: looking for hyperaccumulators in eutrophic lakes.** *Environmental Science & Technology*, v.47(9), p.4695, 2013.

ZHOU, Y.; JIN, Q.; HU, X.; ZHANG, Q.; MA, T. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. **Journal of Polymer Science**. v.47, p. 5019–5029, 2012.