



BIOADSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} PELO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DA ALGA *Sargassum Filipendula*

C. Bertagnolli¹; M. T Munaro²; S. J. Kleinübing¹; E. A. da Silva², M. G. C. da Silva¹

1- Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Av. Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas – SP – Brasil

Telefone: (19) 3521-3900 – Fax: (19) 3521-3910 – Email: meuris@feq.unicamp.br

2- Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Rua da Faculdade, 645 – CEP: 85903-000 – Toledo- PR – Brasil

Telefone: (45) 3379-7090 – Fax: (45) 3379-7002 – Email: mauriciomunaro@hotmail.com

RESUMO: Neste trabalho estudou-se a bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em soluções monocomponentes pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. Técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e energia dispersiva de raios-x foram utilizadas para a análise dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente e envolvidos no processo de bioadsorção, observando-se que os grupos carboxila, amino e o mecanismo de troca iônica são significativos no processo. Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem foram ajustados aos dados da cinética de bioadsorção, sendo que o pseudoprimeira ordem apresentou um melhor ajuste para ambos os metais. O modelo de Langmuir foi ajustado aos dados de equilíbrio indicando uma capacidade de adsorção de 1,759 mmol g⁻¹ para Cu^{2+} e 1,608 mmol g⁻¹ para Ni^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: bioadsorção; metais pesados; resíduo da extração do alginato.

ABSTRACT: The Cu^{2+} and Ni^{2+} biosorption was studied in single-component solutions by the alginate-extraction residue from the seaweed *Sargassum filipendula*. Techniques such as spectroscopy in the infrared region and energy-dispersive x-ray spectroscopy were used to analyze the functional groups in the biosorbent and its relation with the process of biosorption. It was observed that the groups carboxylate, amino and the ion-exchange mechanism are significant in the biosorption. The kinetics of biosorption data were adjusted according to pseudo-first order and pseudo-second order models, showing a better fit to the first for both metals. The Langmuir model was applied to the equilibrium data showing a maximum adsorption capacity of 1.759 mmol g⁻¹ for Cu^{2+} and 1.608 mmol g⁻¹ for Ni^{2+} .

KEYWORDS: biosorption; heavy metals; alginate-extraction residue.

1. INTRODUÇÃO

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos é de grande preocupação, pois são contaminantes não biodegradáveis e representam uma ameaça por serem perigosos mesmo em baixas concentrações, devido à capacidade de acumulação e retenção em organismos vivos e a sua toxicidade.

Entre as principais fontes de efluentes industriais contendo metais como chumbo, níquel,

zinco e cobre encontram-se indústrias de fertilizantes, pigmentos, baterias e o setor de galvanoplastia.

Várias tecnologias de tratamento como a precipitação, resinas de troca iônica, processos com membranas e extração com solvente são utilizadas na remoção de metais. No entanto, apresentam algumas limitações relacionadas às concentrações que devem atender aos limites legais e ao elevado custo (Kleinübing *et al.*, 2012). Enquanto tais métodos não são eficazes no tratamento de efluentes muito diluídos e possuem



um alto custo, a bioadsorção se apresenta como uma tecnologia promissora e economicamente viável (Davis *et al.*, 2000). Nesse contexto, o uso de diferentes espécies de alga como adsorventes no processo de remoção de metais de soluções vem sendo estudado por diversos autores (Diniz e Volesky, 2005; Deng *et al.*, 2009; Kleinübing *et al.*, 2012).

As espécies de algas marrons possuem em sua composição o biopolímero alginato, principal componente da parede celular, o qual é responsável pela resistência mecânica e significativa capacidade de sorção (Sharma e Gupta, 2002). Este possui uma grande aplicação industrial devido a propriedades como viscosidade e como estabilizante.

O resíduo proveniente da extração do alginato é descartado ou utilizado como ração animal. Mesmo após a extração do alginato, constituintes da alga ainda estão presentes neste resíduo, apresentando, portanto, um potencial para a sorção de metais pesados, principalmente em soluções aquosas em baixas concentrações e em condição na qual os processos convencionais não são viáveis (Bertagnolli *et al.*, 2014). Desse modo, a presença de grupos funcionais presentes na alga como fosfato, sulfato, amino e hidroxila e carboxilas presentes no alginato são responsáveis pelas interações físicas e químicas entre os metais e o bioadsorvente (Davis *et al.*, 2003). Além disso, o uso deste material possui um interesse econômico, uma vez que é um resíduo de processo.

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo caracterizar o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*, e avaliar sua aplicação como bioadsorvente na remoção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

2. METODOLOGIA

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada da Praia das Cigarras, litoral norte de São Paulo, transportada sob refrigeração, lavada e seca a 60 °C por 24 horas e peneirada em frações menores que 1 mm.

2.1. Extração do alginato e preparação do resíduo

A extração do alginato foi realizada de acordo com o método descrito por McHugh (1987). Primeiramente, para clarificar o material e

remover compostos fenólicos, 15 g de alga seca permaneceu em contato com uma solução de formaldeído 0,4 % por 30 minutos sendo, em seguida, lavada e colocada em contato com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ por 2 horas.

Na próxima etapa, a extração do alginato foi realizada a 60 °C por 5 horas utilizando uma solução de carbonato de sódio 2%. Na presença de carbonato de sódio, o ácido algínico é convertido em alginato de sódio solúvel. A mistura foi filtrada a vácuo para a separação do resíduo e a solução de alginato, o qual foi precipitado utilizando-se etanol. O resíduo foi exaustivamente lavado em água deionizada e seco a 60 °C.

Para ser utilizado nos ensaios de bioadsorção, 5 g do resíduo proveniente da extração do alginato foi protonado com a adição de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ sob agitação constante até a estabilização do pH a 5. A biomassa foi então lavada e seca a 60 °C. Esta etapa ajuda no controle do pH, uma vez que, compostos orgânicos presentes na amostra podem se dissolver durante o processo de bioadsorção aumentando o pH com a possibilidade de precipitação do metal (Chen e Yang, 2005).

2.2. Estudos da bioadsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados sob pH constante de 4,5 e a temperatura de 20 °C para as soluções de Cu^{2+} e Ni^{2+} . As soluções monocomponentes foram colocadas em contato com quantidade fixa de material bioadsorvente (1g), sob agitação constante e com a retirada, em intervalos de tempo pré-determinados, de amostras das soluções. Os modelos de pseudoprimeira ordem proposto por Lagergren (Equação 1) e de pseudosegunda ordem proposto por Ho e McKay (Equação 2) foram ajustados aos dados experimentais.

$$q(t) = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que: $q(t)$ e q_{eq} representam as capacidades de adsorção no tempo t e no equilíbrio (mmol g⁻¹), respectivamente, e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹).

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2)$$



Sendo k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g (mmol min)^{-1}).

A determinação da capacidade adsorviva do resíduo foi obtida por uma série de ensaios em soluções de 20 mL com diferentes concentrações de metal ($0,5\text{-}7 \text{ mmol L}^{-1}$) nas temperaturas de 20°C e 40°C . O pH dos experimentos foi ajustado em 4,5 com ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com base no estudo de especiação química realizada com o Software *Visual MINTEQ*. As soluções monocomponentes foram colocadas em contato com 0,04 g de bioadsorvente sob agitação constante e pelo tempo determinado nos ensaios cinéticos.

A quantidade de metal adsorvido pelo resíduo no sistema foi calculada pela Equação 3.

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (3)$$

Em que V é o volume de solução (L); m é a massa de bioadsorvente (g); C_0 e C_{eq} (mmol L^{-1}) são as concentrações de metal antes e no equilíbrio, respectivamente.

O modelo de Langmuir (Equação 4) foi ajustado aos dados para a determinação da capacidade máxima de adsorção.

$$q = \frac{q_{\max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

Em que q_{\max} representa a capacidade máxima de adsorção do bioadsorvente (mmol g^{-1}) e b é a constante relacionada com a energia da adsorção (L mmol^{-1}).

2.3. Caracterização do bioadsorvente

Para obter informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais do bioadsorvente, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o intervalo 650 a 4000 cm^{-1} . Amostras do resíduo antes e após a saturação com os metais pesados foram analisadas para avaliar os comprimentos de onda das ligações envolvidas e a interação adsorvente-adsorbato. A técnica permite além do conhecimento dos grupos funcionais presentes no material, analisar as mudanças que podem ter ocorrido após o processo de bioadsorção

e avaliar os mecanismos de remoção dos íons metálicos.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foi utilizada para a determinação da composição elementar do resíduo antes e após o processo de bioadsorção para a avaliação, de modo qualitativo, da presença de mecanismos como troca iônica no processo de remoção dos íons metálicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do bioadsorvente

A capacidade de um bioadsorvente remover determinados íons é relacionada à presença de grupos funcionais em sua estrutura, ou seja, existem sítios ativos na biomassa responsáveis pela remoção de metais pesados da solução (Niu e Volesky, 2006). A Figura 1 mostra os resultados das análises dos grupos funcionais por FTIR para o resíduo acidificado e também para a biomassa saturada com íons Cu^{2+} e Ni^{2+} .

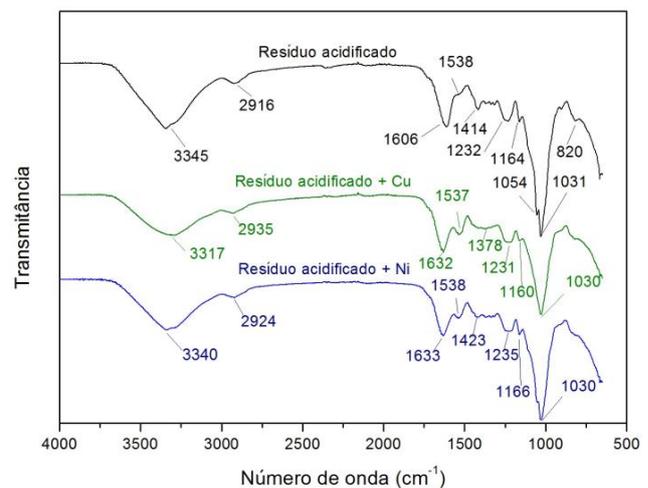


Figura 1. FTIR obtidos para o resíduo acidificado e saturado com os metais do estudo.

A composição do resíduo é semelhante à da alga como identificado pela presença de grupos funcionais amino, sulfonatos e carboxila (Bertagnolli, 2013). Mudanças na posição das bandas relacionadas à presença de grupos carboxila de 1606 cm^{-1} para 1632 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} na bioadsorção do Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, sugerem uma possível coordenação do grupo carboxílico com os íons metálicos (Sheng *et al.*, 2004). As bandas referentes ao estiramento



simétrico deste mesmo grupo de 1414 cm^{-1} no resíduo acidificado se alteraram para 1378 cm^{-1} e 1423 cm^{-1} , indicando a contribuição destes grupos no processo.

Os espectros também evidenciam o desaparecimento após a bioadsorção das bandas relacionadas ao estiramento C-O de grupos alcoólicos de 1054 cm^{-1} para ambos os metais. A mudança da banda de 3345 cm^{-1} no resíduo para 3317 cm^{-1} e 3340 cm^{-1} indicam o envolvimento dos grupos amino da biomassa no processo de bioadsorção.

A análise da composição química por EDX do resíduo acidificado antes e após o processo, apresentada na Tabela 1, demonstrou uma diminuição ou desaparecimento da fração mássica dos elementos Na, Ca, Mg, K, Fe e Al indicando a contribuição do mecanismo de troca iônica na remoção dos metais. Durante o processo de troca iônica os íons alcalinos e os prótons provenientes do tratamento ácido são substituídos pelos metais pesados (Raize *et al.*, 2004).

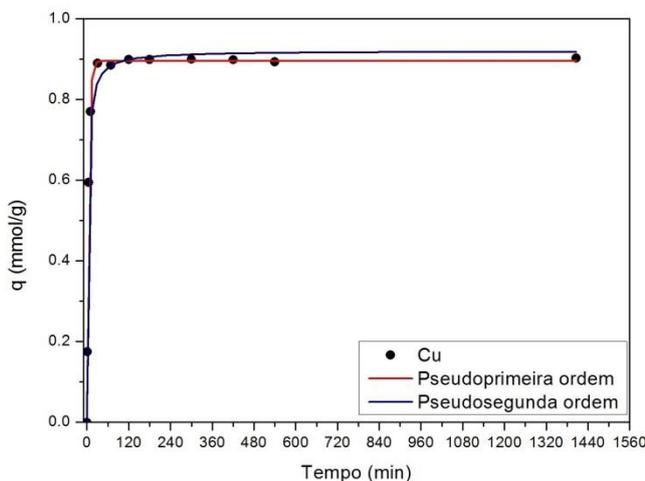
3.2. Cinética de bioadsorção

A Figura 2 apresenta as cinéticas de bioadsorção em sistema estático para ambos os metais. Os dados foram ajustados de acordo com

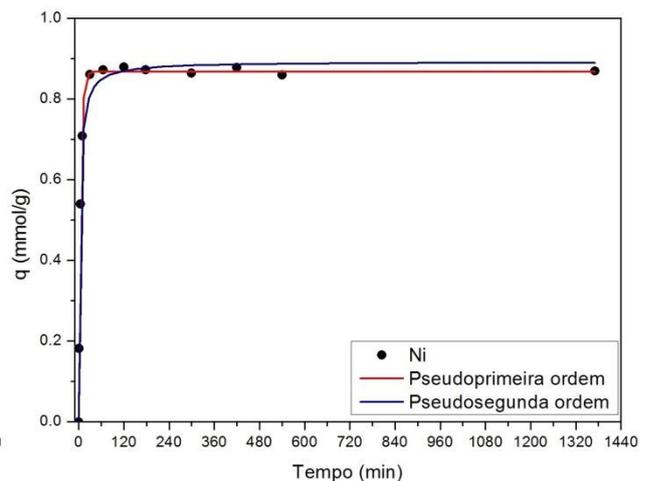
Tabela 1. Composição elementar do resíduo acidificado e saturado com os metais.

Elemento	% mássica		
	Resíduo acidificado	Cu(II)	Ni(II)
Na	1,36	-	-
Mg	0,25	-	-
Al	0,82	0,26	0,13
Si	2,37	2,07	0,38
K	0,19	-	-
Ca	0,23	0,15	0,73
Fe	0,47	0,19	-
Íon metálico	-	5,13	6,66

os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Os valores dos parâmetros se encontram na Tabela 2.



(a)



(b)

Figura 2. Cinéticas de bioadsorção com os ajustes dos modelos cinéticos para Cu^{2+} (a) e Ni^{2+} (b).

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

Metal	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			q _{exp} (mmol/g)
	q (mmol/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q (mmol/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	
Cu ²⁺	0,895	0,211	0,999	0,920	0,388	0,989	0,899
Ni ²⁺	0,868	0,189	0,997	0,892	0,363	0,992	0,870

Para ambos os metais estudados, observa-se que o equilíbrio foi rapidamente atingido em 30 minutos, sugerindo uma forte interação dos íons com a biomassa. Os coeficientes de determinação obtidos para os modelos cinéticos indicam que ambos os metais apresentam um melhor ajuste ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Além disso, os valores preditos pelo modelo de pseudoprimeira ordem foram mais próximos dos valores experimentais obtidos no equilíbrio assim como exposto na Tabela 2. Tais fatores indicam que este modelo se ajusta melhor aos dados obtidos para a bioadsorção dos íons pelo resíduo.

3.3. Isotermas de bioadsorção

Na Figura 3 estão mostradas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 20 °C e 40 °C utilizando o resíduo acidificado. Os valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir encontram-se na Tabela 3. Os ajustes apresentaram coeficientes de determinação muito próximos de um, indicando um bom ajuste aos dados observados, à exceção do Cu²⁺ a 40°C.

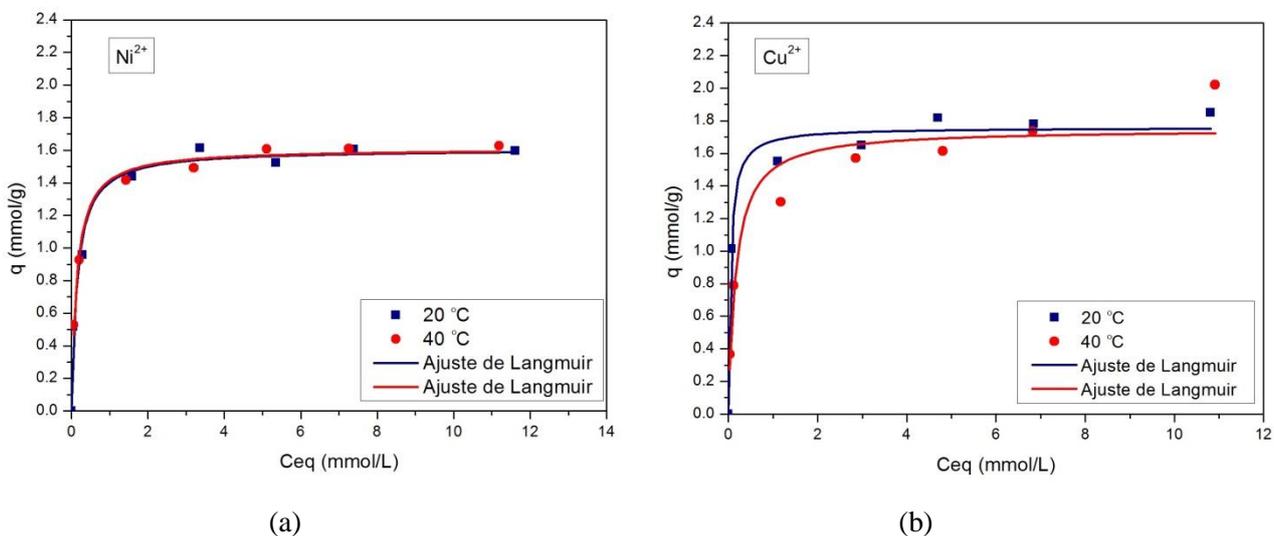


Figura 3. Isotermas de bioadsorção para Ni²⁺ (a) e Cu²⁺ (b).

Tabela 3. Parâmetros de Langmuir estimados na remoção dos íons pelo resíduo.

Metal	20 °C			40 °C		
	q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	R ²	q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	R ²
Cu ²⁺	1,759 ± 0,042	20,486 ± 3,647	0,983	1,749 ± 0,098	6,106 ± 2,442	0,899
Ni ²⁺	1,608 ± 0,039	6,807 ± 1,222	0,985	1,612 ± 0,027	7,182 ± 0,817	0,984



Baseado nos parâmetros do modelo de Langmuir pode-se verificar que a capacidade máxima de adsorção para os íons cobre é superior a dos íons níquel para ambas as temperaturas estudadas. Além disso, verifica-se que os íons Cu^{2+} possuem uma maior interação com o adsorvente como verificado pelo parâmetro b do modelo de Lagmuir.

Para ambos os íons em estudo, o aumento da temperatura não alterou de forma significativa as capacidades máximas de adsorção, indicando que o processo pode ocorrer de maneira eficiente em temperaturas próximas a ambiente, minimizando custos de processo.

Muitos autores têm estudado a bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} utilizando diversas biomassas assim como apresentado na Tabela 4 que mostra o parâmetro q_{max} do modelo de Lagmuir e a relação das biomassas de baixo custo estudadas para cada íon. Pela análise dos valores das capacidades máximas de adsorção encontradas, observa-se que o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* apresenta um grande potencial como bioadsorvente na remoção dos íons estudados e provavelmente um baixo custo e rentabilidade, uma vez que, o alginato extraído pode ser comercializado e utilizado por outras indústrias.

Tabela 4. Capacidades máximas de adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} para diferentes biomassas.

	Biomassa	q_{max} (mmol g ⁻¹)	Referência
	Bagaço de caju	0,046	MOREIRA <i>et al.</i> , 2007
	Resíduo da levedura de cerveja	0,023	HAN <i>et al.</i> , 2006
	Farelo Blackgram (BGB)	1,695	NADEEM <i>et al.</i> , 2009
Cu^{2+}	Casca de laranja	1,145	FENG <i>et al.</i> , 2009
	Alga <i>Sargassum wightii</i>	1,811	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2006
	Alga <i>Padina sp.</i>	0,800	KAWSARN, P. 2002
	Resíduo da extração do alginato	1,759	Este estudo
	Bagaço de cana de açúcar	0,034	ALOMÁ <i>et al.</i> , 2012
	Palha de cevada	0,610	THEVANNÁN <i>et al.</i> , 2010
	Casca de torranja	0,786	TORAB-MOSTAEDI <i>et al.</i> , 2013
Ni^{2+}	Resíduo industrial de chá	0,260	MALKOC <i>et al.</i> , 2005
	Casca de mandioca	0,972	KURNIAWAN <i>et al.</i> , 2011
	Alga <i>N. Zanardini</i>	0,275	MONTAZER-RAHMATI <i>et al.</i> , 2011
	Alga <i>Sargassum wightii</i>	0,317	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2005
	Resíduo da extração do alginato	1,608	Este estudo

4. CONCLUSÕES

O resíduo da extração do alginato demonstrou uma grande afinidade pelos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} assim como verificado pelas capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir, $1,759 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu^{2+} e $1,608 \text{ mmol g}^{-1}$ para Ni^{2+} . As análises de FTIR e EDX indicaram que a presença de grupos amino e carboxilato é relevante para a adsorção dos íons estudados e um dos mecanismos de processo pode ser relacionado à troca iônica. Os estudos da cinética de bioadsorção demonstraram que para

ambos os metais o equilíbrio foi rapidamente atingido e o modelo de pseudoprimeira ordem se adequou melhor aos dados observados para ambos os metais. Os resultados desse estudo indicam que o resíduo da extração do alginato apresenta grande potencial como bioadsorvente alternativo como forma de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

5. REFERÊNCIAS

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chem. Eng. J.*, v. 237, p. 362-371, 2014.

BERTAGNOLLI, C. Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9931-9942, 2005.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum seaweed* as biosorbent for heavy metals. *Wat. Res.*, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Wat. Res.*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DENG, L.; ZHANG, Y.; QIN, J.; WANG, X.; ZHU, X. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. *Min. Eng.*, v. 22, p. 372-377, 2009.

DINIZ, V.; VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Wat. Res.*, v.39, p. 239-247, 2005.

KLEINÜBING, S. J.; GUIBAL, E.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*. *Chem. Eng. J.*, v. 184, p. 16-22, 2012.

MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. *FAO Fisheries Technical Papers*, p. 58-115, 1987.

NIU, C. H.; VOLESKY, B. Biosorption of chromium from aqueous solution. *Env. Inform. Archives*, v. 4, p. 262-272, 2006.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals of brown marine macroalgae. *Biotech. and Bioeng.*, v. 87, p. 451-458, 2004.

SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Three phase partitioning of carbohydrate polymers: separation and purification alginates. *Carb. Pol.*, v. 48, p.391-395, 2002.

SHENG, P. X.; TING, Y.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid and Interf. Sci.*, v. 275, p. 131-141, 2004.