



ESTUDO DA PROTONAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALGINATO PARA APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

C. R. A. MAHL¹, S. P. D. OLIVEIRA¹, M. R. SIMÕES¹, C. M. P. Yoshida² e C. F. da SILVA²

1 - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo
Rua da Faculdade, - Toledo – SP - Brasil

2 - Universidade Federal de São Paulo, Campus de Diadema
Rua São Nicolau, 210, 3º andar – Diadema – SP - Brasil

Telefone: (11) 3319-3588 – Fax: (11) 4043-6428 – Email: cfsilva@unifesp.br.

RESUMO – microesferas de alginato têm sido testadas em processos de adsorção para purificação de biomoléculas e remoção de metais pesados ou poluentes de efluentes industriais. Uma das formas de potencializar a adsorção de metais pesados em microesferas de alginato é a protonação das partículas através da imersão destas em meio ácido. Neste trabalho foram determinadas isotermas de adsorção de H⁺ em microesferas de alginato produzidas por gelificação ionotrópica. A técnica consiste em gotejar a solução de alginato (um polieletrólito negativo) em uma solução gelificante contendo cloreto de cálcio (1% p/p). Foram testadas três concentrações de solução de alginato (1,0; 1,5 e 2,0%). As isotermas de adsorção de H⁺ foram obtidas a partir de soluções de HCl. Os resultados mostraram que os modelos linear e de Freundlich apresentaram bom ajuste aos dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: alginato, isotermas de adsorção, microesferas, protonação

ABSTRACT: alginate microspheres have been tested in adsorption processes for purifying biomolecules and removal of heavy metals or pollutants from industrial effluents. One of the ways of enhancing the adsorption of heavy metals in alginate microspheres is the protonation of these particles by immersion in an acid medium. In this work were determined adsorption isotherms of H⁺ in alginate microspheres produced by ionotropic gelation. The technique involves dripping the solution of alginate (a negative polyelectrolyte) into a gelling solution containing calcium chloride (1% w / w). Three concentrations of alginate solution (1.0, 1.5 and 2.0%) were tested. The adsorption isotherms of H⁺ were obtained from solutions of HCl. The results showed that the linear and Freundlich models showed good fit to the experimental data.

KEYWORDS: alginate, adsorption isotherm, microspheres, protonation

1. INTRODUÇÃO

Alginato é um biopolímero presente na parede celular das algas marrons. Diversos autores têm relatado sua afinidade por metais pesados o que o torna muito interessante no tratamento de resíduos que apresentam estes metais (Davis *et al.*, 2003a, Emmerichs *et al.*, 2004, Lamelas *et al.*, 2005). Alginato é um polissacarídeo linear, composto de resíduos de ácido α -L-gulurônico (G)

e ácido β -D-manurônico (M). Esses resíduos estão distribuídos em blocos de repetição de resíduos M (blocos M) e de resíduos G (blocos G) intercalados por blocos de alternância M e G resíduos (blocos MG) (Haug *et al.* 1974). Os resíduos de ácido manurônico e gulurônico apresentam grupos funcionais carboxílicos e hidroxilas que possibilitam interações do alginato com íons metálicos (Rodrigues e Lagoa, 2006).

Esferas de gel de alginato, produzidas pela técnica da gelificação ionotrópica, tem sido



testadas para remoção de diversos metais pesados. Esta técnica consiste em gotejar uma solução de alginato em uma solução de cálcio normalmente sob agitação branda (Abu Al-Rub *et al.*, 2004; Bayramoğlu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 1997; Gotoh *et al.*, 2004a; Kaçar *et al.*, 2002; Pandey *et al.*, 2002; Aksu *et al.*, 1998). Na presença de cátions di e trivalentes, as soluções de alginato formam um gel, como resultado de associações intercadeias do polímero. Esta gelificação pode ser explicada pelo modelo "caixa de ovo", na qual cátions como cálcio, bário, cobre interagem com os blocos G formando ligações cruzadas iônicas entre as cadeias poliméricas (Grant *et al.*, 1973; Morris *et al.*, 1978).

As propriedades físico-químicas das esferas podem ser moduladas dependendo das condições de gelificação e tratamentos subsequentes. Desta forma, diferentes tipos de adsorventes baseados em alginato podem ser produzidos: esferas secas ou esferas em gel, com diferentes tamanhos de partículas, porosidade e resistência mecânica, eventualmente é possível imobilizar biomassa ou outros materiais co-sorvente.

A protonação das esferas de alginato tem sido explorada por diversos autores com o intuito de melhorar o desempenho destas esferas no processo de remoção de metais pesados (Ibañez e Umetsu, 2002; Ibañez e Umetsu, 2004; Lagoa e Rodrigues, 2007).

Ibañez e Umetsu (2002) realizaram a protonação de microesferas de alginato com ácido nítrico 1M. De acordo com os autores, as microesferas sofrem protonação gerando grupos carboxílicos com prótons lábeis adequados para a troca com íons metálicos. Eles observaram que não há liberação de íons da reticulação, Cálcio ou Bário, durante a remoção dos metais pesados, mas sim a liberação de prótons, e então sugeriram a existência de um mecanismo de troca iônica entre os prótons de grupos carboxílicos não estruturais das esferas e os metais pesados das soluções. Eles concluíram que os mecanismos de formação de esferas e de remoção de metais são de natureza diferente. Gotoh *et al.* (2004b) também confirmaram este mesmo mecanismo de troca-iônica para as microesferas protonadas.

Segundo Lagoa e Rodrigues (2007), quando as esferas são imersas em solução ácida, o grupo carboxílico nos resíduos M e G se tornam protonados, liberando para a solução os íons sódio e cálcio ligados fracamente. A protonação provoca uma pequena contração das esferas e pode ser

explicada pela redução das cargas negativas na cadeia de alginato. A protonação dos grupos carboxílicos reduz a repulsão eletrostática entre as cadeias do alginato, permitindo uma maior aproximação entre elas. Adicionalmente, esferas secas de alginato são mais adequadas para armazenamento e transporte quando necessário, além de serem mais resistentes a deterioração biológica e apresentarem um maior número de sítios de ligação por unidade de volume e massa se comparadas com as esferas de alginato gel. As esferas de alginato gel são tão frágeis que podem dificultar sua utilização em grande escala e também podem não apresentar a rigidez necessária para suportar a pressão em uma coluna de adsorção em larga escala.

Ibañez e Umetsu (2002) sugeriram o uso de microesferas secas, ao invés de microesferas em gel com base nos pressupostos de uma melhor manipulação do material e que os canais formados durante o processo de secagem aumentariam a permeabilidade do adsorvente e melhorando a adsorção. No entanto, Chen *et al.* (1997) observaram maior capacidade de adsorção de cobre por microesferas de alginato se comparadas com microesferas secas.

De acordo com Park e Chae (2004), uma outra vantagem da utilização de esferas protonadas é sua regeneração após a saturação através do tratamento com ácidos como clorídrico ou nítrico.

Neste sentido, torna-se interessante o estudo do processo de protonação de microesferas de alginato. O objetivo deste trabalho é determinar isotermas de adsorção de H^+ em microesferas de alginato preparadas com três diferentes concentrações de alginato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se alginato Protanal RF 6650 que foi gentilmente cedido pela FMC Biopolymer do Brasil.

2.1 Preparação das Microesferas de Alginato

Utilizando uma seringa sem agulha, 20 mL de solução de alginato (1,0, 1,5 e 2,05% p/p) foram gotejados em 300 mL de solução de $CaCl_2$ (1% p/p, pH = 2,5) sob agitação magnética. As esferas formadas foram mantidas em agitação 10 min. Ao término da gelificação, foram filtradas, lavadas com 500 mL de água destilada, espalhadas em



placas de Petri e secas em estufa a 50°C por 24 horas.

2.2 Determinação da Isoterma de Adsorção de H⁺

As isotermas de adsorção de H⁺ foram obtidas a partir da metodologia proposta por Al-Degs *et al.* (2000) para partículas de carvão ativado. Microesferas secas (0,5 g) foram colocadas em contato com vários volumes de 0,25 M de HCl que variam de 0,1 a 25,0 mL. As amostras foram diluídas para um volume final de 25 mL com água deionizada. Os frascos contendo as microesferas foram hermeticamente fechados e agitados durante uma noite à temperatura ambiente. O pH de cada amostra foi medido e as concentrações correspondentes de H⁺ foram calculadas.

3. RESULTADOS

Observa-se pela Figura 1 que as isotermas de adsorção de H⁺ apresentaram comportamento aproximadamente linear. Desta forma, ajustou-se um modelo linear de adsorção cujos parâmetros são apresentados na Tabela 1. Os coeficientes lineares (*a*) foram muito próximos de zero para todas as isotermas, por outro lado, os coeficientes angulares apresentaram valores muito distintos, sendo que quanto maior a concentração de alginato, menor o coeficiente angular (*b*).

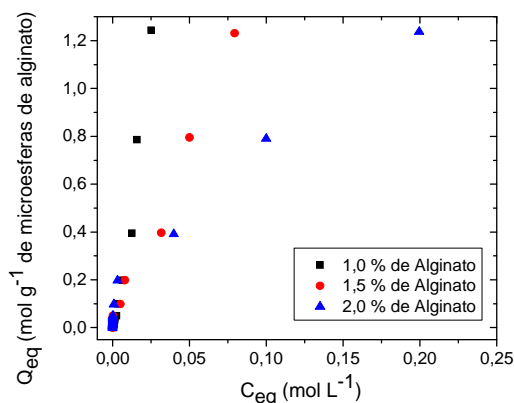


Figura 1. Isotermas de adsorção de H⁺ em microesferas preparadas com diferentes concentrações de alginato.

Muitos pontos da isoterma foram determinados para baixas concentrações, e

portanto, se encontram sobrepostos. Para contornar este problema, as isotermas foram plotadas em escala logarítmica na Figura 2. Nesta escala é possível observar que os pontos não se encontram sobrepostos e possuem diferenças significativas em baixas concentrações. As partículas com maior concentração de alginato apresentam maior afinidade pelo H⁺ em baixas concentrações, uma vez que menores concentrações de equilíbrio na fase líquida são necessárias para obter a mesma concentração nas partículas.

Tabela 1. Valores das constantes do modelo linear para as isotermas de adsorção do H⁺ em microesferas de alginato.

Alginato (%)	<i>a</i> *	<i>b</i> **	R ²
1,0	-0,0416	48,520	0,9745
1,5	0,0223	14,968	0,9910
2,0	0,0508	6,317	0,9705

* coeficiente linear; ** coeficiente angular

Observa-se também pela Figura 1, que o maior valor obtido para Q_{eq} é praticamente igual para as três concentrações de alginato, ou seja, é aproximadamente 1,23 mol g⁻¹ de microesferas de alginato, o que é bastante razoável, uma vez que se trata do mesmo alginato. Ao pesar 0,5 g de microesferas secas para determinar as isotermas, o volume das microesferas é menor para a maior concentração de alginato, uma vez que elas são mais densas das que as microesferas com menor concentração de alginato, mas a quantidade de alginato presente é a mesma. No entanto, quanto maior a concentração de alginato, maior a concentração C_{eq} necessária para atingir este valor de Q_{eq} , uma vez que a quantidade de sítio necessária para protonar é maior.

Por outro lado, o modelo de Freundlich apresentou ajuste um pouco melhor que o modelo linear e os parâmetros são apresentados na Tabela 2. A isoterma de Freundlich, representada pela Equação 1 é um modelo empírico, a principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros.

$$q_{eq} = K C_{eq}^n \quad (1)$$



em que K e n são parâmetros relacionados à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

De forma análoga ao modelo linear, quanto maior a concentração de alginato, menor o valor do parâmetro K do modelo de Freundlich.

Observa-se pela Tabela 2 que quanto maior a concentração de alginato, maior o valor do parâmetro K e menor o parâmetro n do modelo de Freundlich. Para maiores concentrações de alginato, maior é o número de grupos carboxílicos disponíveis para a protonação e, portanto, maior quantidade de H^+ é necessária.

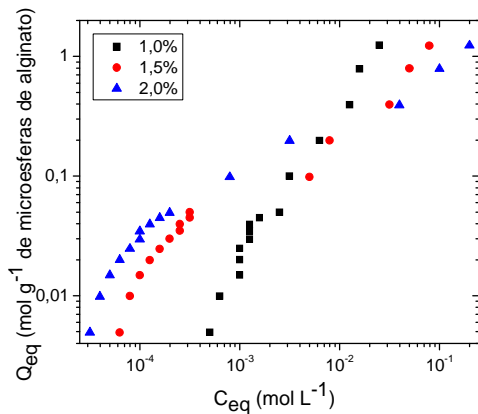


Figura 2. Isothermas de adsorção de H^+ em microesferas de alginato (dados em escala logarítmica).

Tabela 2. Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich para a adsorção do H^+ em microesferas de alginato.

Alginato (%)	K	n	R^2
1,0	167,807	1,328	0,9871
1,5	15,402	1,000	0,9874
2,0	3,089	0,583	0,9884

As Figuras de 3 a 5 representam estas isothermas, bem como as curvas ajustadas para o modelo de Freundlich. Observa-se que a curva apresenta bom ajuste aos dados experimentais. Também foram plotados os valores dos parâmetros de Freundlich em função da concentração de alginato (Figuras 6 e 7). Estas figuras mostram que o parâmetro K se ajusta a uma equação potencial e

o parâmetro n se ajusta a uma equação linear em função da concentração de alginato. Estas equações podem ser utilizadas para predição dos parâmetros do modelo de Freundlich para microesferas contendo outras concentrações de alginato.

De acordo Ibáñez e Umetsu (2002), a remoção de metais pesados ocorre através troca iônica dos prótons do alginato pelos íons metálicos, desta forma, é possível constatar pelas isothermas que a concentração de alginato não é um fator preponderante no processo de troca iônica, uma vez que a quantidade de prótons por massa de partícula é a mesma. Ao aumentar a concentração de alginato, há um aumento da densidade da partícula, mas o número de prótons por grama de partícula não se altera. Desta forma, é mais econômica a utilização de menores concentrações de alginato. Adicionalmente, é provável que partículas mais densas promovam maior resistência à transferência de massa no interior da partícula.

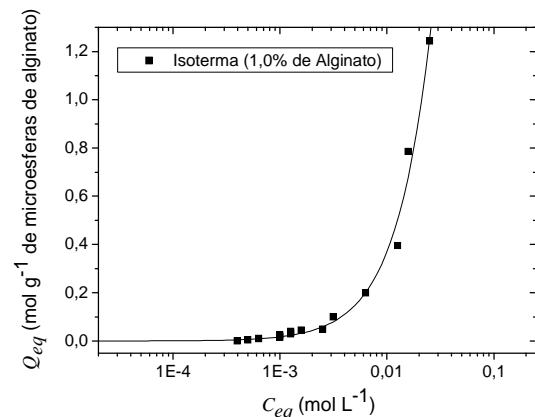


Figura 3. Isotherma de adsorção de H^+ pelas esferas com 1,0 % de alginato e modelo de Freundlich.

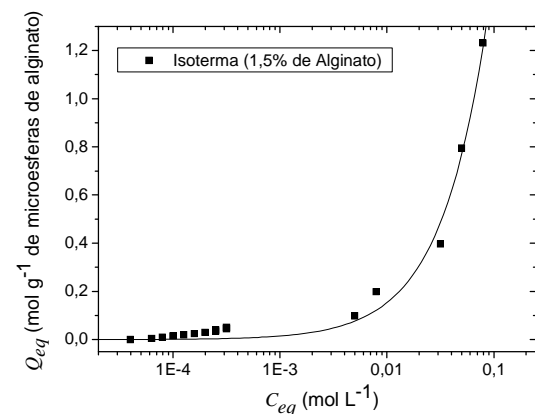


Figura 4. Isotherma de adsorção de H^+ pelas esferas com 1,5 % de alginato e modelo de Freundlich.

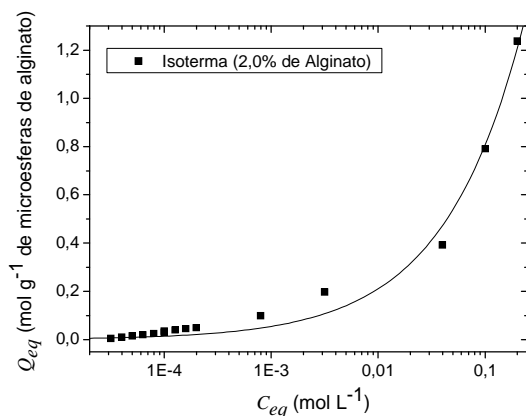


Figura 5. Isoterma de adsorção de H^+ pelas esferas com 2,0 % de alginato e modelo de Freundlich.

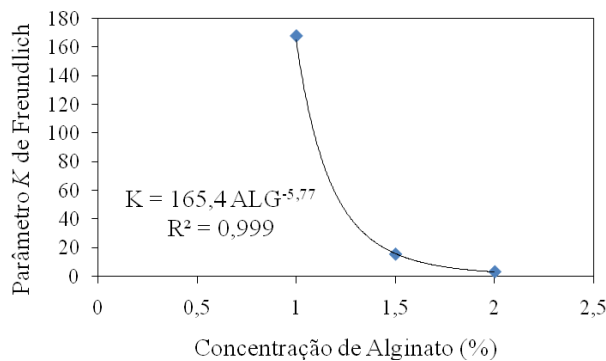


Figura 6. Parâmetro K do modelo de Freundlich em função da concentração de alginato das microesferas.

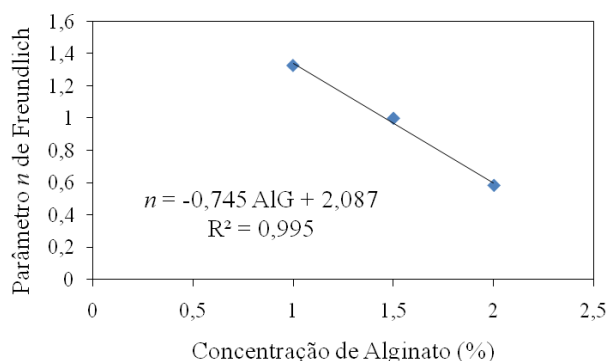


Figura 7. Parâmetro n do modelo de Freundlich em função da concentração de alginato das microesferas.

4. CONCLUSÕES

Os modelos linear e de Freundlich apresentaram bom ajuste aos dados experimentais da adsorção de

prótons em microesferas de alginato. Todas as microesferas apresentaram capacidades semelhantes de adsorção, desta forma, as microesferas preparadas com 1% de alginato são economicamente mais viáveis para a adsorção de metais pesados baseando-se no mecanismo de troca iônica entre o próton e o metal pesado.

5. REFERÊNCIAS

1. Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
2. Aksu, Z., Eğretli, G., Kutsal, T. A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. **Process Biochemistry**, v. 33, p. 393-400, 1998.
3. Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311-4330, 2003.
4. Emmerichs, N., Wingender, J., Flemming, H. C., Mayer, C. Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation binding sites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 34, p. 73-79, 2004.
5. Lamelas, C., Avaltroni, F., Benedetti, M., Wilkinson, K. J., & Slaveykova, V. I. Quantifying Pb and Cd Complexation by Alginates and the Role of Metal Binding on Macromolecular Aggregation. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2756-2764, 2005.
6. Rodrigues, J. R., Lagoa, R. Copper ions binding in Cu-Alginate gelation. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 25, p. 219-232, 2006.
7. Haug, A., Larsen, B., & Smidsrod, O. Uronic acid sequence in alginate from different sources. **Carbohydrate Research**, v. 32, n. 2, p. 217-225, 1974.
8. Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. **FEBS Letters**, v. 32, p. 195-198, 1973.
9. Morris, E. R., Rees, D. A., Thom, D., Boyd, J. Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in



- alginate gelation. **Carbohydrate Research**, v. 66, p. 145–154, 1978.
10. Abu Al-Rub, F. A., ElNaas, M. H., Benyahia, F., Ashour, I. Biosorption of Nickel on Blank Alginate Beads, Free and Immobilized Algal Cells. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 11, p. 1767–1773, 2004.
 11. Bayramoğlu, G., Tuzun, I., Celik, G., Yilmaz, M., Arica, M. Y. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. **International Journal of Mineral Processing**, v. 81, p. 35–43, 2006.
 12. Chen, J. P., Tendeyong, F., Yiacoumi, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 1433–1439, 1997.
 13. Gotoh, T., Matsushima, K., Kikuchi, K. I. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. **Chemosphere**, v. 55, p. 57–64, 2004a.
 14. Gotoh, T., Matsushima, K., Kikuchi, K. I. Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. **Chemosphere**, v. 55, p. 135–140, 2004b.
 15. Kaçar, Y., Arpa, C., Tan, S., Denizli, A., Genç, Ö., Arica, M. Y. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 601–610, 2002.
 16. Pandey, A. K., Pandey, S. D., Misra, V. Removal of Toxic Metals from Leachates from Hazardous Solid Wastes and Reduction of Toxicity to Microtox by the Use of Calcium Alginate Beads Containing Humic Acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 52, p. 92–96, 2002.
 17. Park, H. G., Chae, M. Y. Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 1080–1083, 2004.
 18. Ibáñez, J. P., Umetsu, Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. **Hydrometallurgy**, v. 64, p. 89–99, 2002.
 19. Lagoa, R., Rodrigues, J. R. (2007) Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 143, p. 115–128, 2007.
 20. Ibáñez, J. P., Umetsu, Y. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads. **Hydrometallurgy**, v. 72, p. 327–334, 2004.