

REMOÇÃO DE ÍONS DE COBRE E ZINCO EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO MACROALGA MARINHA *PELVETIA CANALICULATA* COMO BIOSORVENTE

F. GIRARDI¹, F. V. HACKBARTH¹, R. A. R. BOAVENTURA², V. J. P. VILAR², S. M. A. GUELLI de SOUZA¹, A. A. ULSON de SOUZA¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: francigirardi@yahoo.com.br

RESUMO – A capacidade natural de troca catiônica da macroalga *Pelvetia canaliculata* foi investigada para a remoção dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas. Através das técnicas de FTIR e de titulação potenciométrica foi possível determinar que os principais grupos funcionais presentes na superfície da alga responsáveis pela ligação dos metais são os grupos sulfônicos e carboxílicos, representando no total 2,5 mEq/g. Os ensaios de esterificação da biomassa permitiram a quantificação dos grupos sulfônicos (1,0 mEq/g) e grupos carboxílicos (1,5 mEq/g). Os coeficientes de seletividade de cobre ou zinco vs hidrogênio foram muito menores do que com o sódio, indicando que os íons de hidrogênios podem competir pelos mesmos sítios de ligação, diminuindo fortemente a remoção dos íons de cobre e zinco em baixos valores de pH. A pH 4,0 quase todos os sítios ativos presentes na superfície da alga foram ocupados pelos íons cobre ou zinco (~2,4 mEq/g).

1. INTRODUÇÃO

O meio mais usual de contaminação por íons metálicos é através da descarga de efluentes não tratados em ambientes aquáticos. A liberação desses compostos deve-se em grande parte pelas indústrias de mineração, fundição, processamento de minérios, fabricação de equipamentos elétricos, têxtil, couro, baterias, fertilizantes, pesticidas, entre outras (Volesky, 2001). Os íons de cobre e zinco estão entre os metais pesados mais comuns presentes nestes tipos de águas residuárias.

Tendo em vista a importância do controle da poluição da água, um grande número de tecnologias tem vindo a ser desenvolvidas para remover metais tóxicos dos efluentes industriais. Entre essas tecnologias, a biossorção vem ganhando destaque nos últimos anos, pois apresenta como vantagem a utilização de biomassa existente em quantidades abundantes, como por exemplo, algas ou resíduos de outras operações industriais (Volesky, 2001).

A elevada capacidade de remoção de íons metálicos por algas marinhas é devido à presença de vários grupos funcionais na superfície das algas, tais como grupos carboxílicos e sulfônicos. Entre os diferentes tipos de algas, as algas marrons tem provado ser um ótimo biossorvente para remoção de

metais pesados, apresentando muitas vezes capacidades de adsorção semelhantes às resinas de troca iônica. Sendo assim, as algas marinhas podem competir em termos de preço e eficiência com as resinas de troca iônica disponíveis no mercado (Girardi et al., 2014; Hackbarth et al., 2014).

O grande desafio deste trabalho foi avaliar as propriedades de troca catiônica da macroalga marinha marrom *P. canaliculata* para os íons de cobre e zinco, dois dos principais íons encontrados nos efluentes da indústria de processamento de metais. A capacidade de troca iônica, coeficientes de seletividade para a biomassa saturada com íons sódio, como também os coeficientes de difusão intraparticular, foram avaliados considerando os sistemas ternários $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$, os quais são importantes parâmetros de projeto para um processo de tratamento por troca iônica. Técnicas de FTIR e de titulação potenciométrica, juntamente com a informação fornecida pela esterificação dos grupos funcionais, foram utilizados para a identificação e quantificação dos grupos de ligação ácidos responsáveis pela biossorção de cobre e zinco.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Soluções de Cu^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas a partir da dissolução dos seus respectivos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck > 98%) e ZnCl_2 (Merck > 98%) em água ultrapura. A solução 0,5 M de NaCl foi preparada por dissolução de cloreto de sódio (Merck, com pureza > 99,5%) em água deionizada (DI).

2.2. Preparação da biomassa

A macroalga marinha marrom *P. canaliculata* foi utilizada neste estudo. A preparação do material foi apresentada num trabalho anterior (Girardi et al., 2014; Hackbarth et al., 2014).

2.3. Caracterização da biomassa

A identificação dos grupos funcionais na superfície do biossorvente foi realizada por espectroscopia de infravermelho utilizando o equipamento FTIR IRAffinity (Shimadzu).

A esterificação dos grupos carboxílicos foi realizada suspendendo 2 g de biomassa em metanol (130 mL) e HCl concentrado (1,2 mL) e deixada em repouso durante 6 h a 25 °C. Em seguida, a biomassa foi lavada com água deionizada e seca a 45 °C durante 24 h. Para a esterificação dos grupos sulfônicos, 2 g de biomassa foi suspensa em 130 mL de metanol e 1,2 mL de HCl concentrado e foi deixada em repouso durante quatro ciclos de 48 h, com agitação contínua, com a substituição da solução metanol/HCl entre os ciclos.

2.4. Estudo cinético e do equilíbrio de troca catiônica

Os experimentos cinéticos de troca catiônica foram realizados em frascos de vidro de 100 mL fechados contendo 50 mL de soluções de Cu^{2+} ou Zn^{2+} (≈ 100 mg/L) e 0,05 g de alga bruta ou alga-Na (1 g/L). Os frascos foram colocados dentro de um refrigerador termostático (Lovibond), a fim de

garantir as condições de temperatura controlada (25 °C). A suspensão foi mantida sob agitação orbital até atingir o equilíbrio (24 h). As cinéticas de troca catiônica de cobre e zinco foram realizadas em três diferentes valores de pH inicial (2,0, 3,0 e 4,0). As amostras foram recolhidas (cada erlenmeyer corresponde a uma amostra) em intervalos de tempo definidos.

Os experimentos de equilíbrio de troca catiônica foram realizados em frascos de vidro de 100 mL fechados contendo 50 mL de soluções de Cu^{2+} ou Zn^{2+} e 0,05 g de alga-Na (1 g/L). Os experimentos foram realizados em duplicata com as concentrações iniciais de cobre ou de zinco na faixa de 40-360 mg/L, em três diferentes valores de pH inicial (2,0, 3,0 e 4,0).

As amostras (da cinética e do equilíbrio) foram filtradas por filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim, 45 μm de porosidade) e as concentrações de metal residual (metal contaminante (Cu ou Zn)) e de metais permutáveis (Ca, Mg, Na e/ou K)) foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA (GBC 932 Plus).

2.5. Procedimento analítico

As concentrações de Cu, Zn, Na, K, Ca e Mg nas soluções aquosas foram determinadas por EAA (GBC 932 Plus) utilizando a correção de Deutério e uma fenda espectral de largura 0,5 nm para Cu, Zn, Ca, Na e K, e 1,0 nm para o Mg. Para a análise de Ca e Mg, solução de La_2O_3 (5,86 % (m/v)) foi adicionada à solução a analisar (1 mL La_2O_3 para 10 mL de solução a analisar), a fim de minimizar interferências químicas, enquanto que na análise de Na e K, KCl (0,38 % (m/v)) e NaCl (0,50 % (m/v)) foram adicionados, respectivamente, para minimizar as interferências de ionização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises de FTIR

O espectro de FTIR obtido para a biomassa *P. Canaliculata* bruta ou saturada com íons de sódio, cobre ou zinco, conforme mostra a Figura 1, apresentaram diferentes picos de absorção, sendo possível obter informações sobre as ligações químicas presentes na superfície da biomassa, e correlacionar com os grupos funcionais responsáveis pela ligação dos íons metálicos.

A região entre 3600 e 3200 cm^{-1} corresponde a bandas de grupos hidroxila, e alongamento N-H (aminas e amidas em ácidos aminados). Esta banda é larga e forte (Figura 1) por causa do elevado número e grande densidade de ligações de hidrogênio, principalmente hidroxilas nos anéis polissacarídeos da piranose (Oliveira et al., 2014). O espectro de FTIR mostra um pequeno deslocamento da banda, o que pode ser correlacionado com a interação de íons de cobre e zinco com os grupos $-\text{NH}_2$ (Subbaiah et al., 2011).

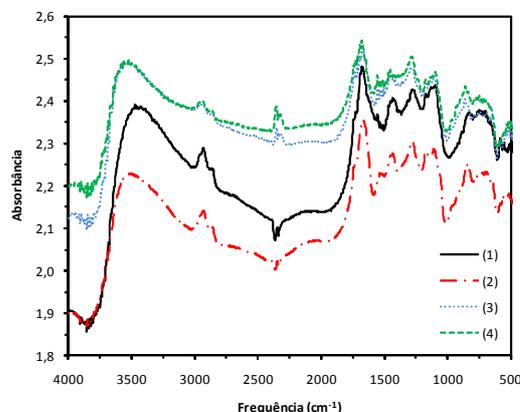


Figura 1 – Espectros de FTIR para diferentes formas da alga: (1) alga bruta, (2) alga-Na, (3) alga-Na após biossorção de cobre, (4) alga-Na após biossorção de zinco.

O alongamento carbonila dos ácidos carboxílicos aparece próximo a 1750 cm^{-1} (Oliveira et al., 2014). Uma banda a 1420 cm^{-1} pode ser devido à vibração de deformação de C-OH com a contribuição do estiramento simétrico vibracional O-C-O do grupo carboxilato (Mathlouthi; Koenig, 1987). Para a biomassa carregada com íons de cobre e zinco, observou-se uma mudança destes picos, indicando a interação dos íons metálicos com os grupos carboxílicos. A capacidade de adsorção das algas está diretamente relacionada com a presença destes grupos no polímero de alginato (Davis et al., 2003). As bandas 1260 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos éster sulfato (S=O), que é um componente característico do fucoidan (Gómez-Ordóñez; Rupérez, 2011).

3.2. Bloqueio dos grupos carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície da biomassa

Os grupos carboxílicos e sulfônicos foram bloqueados tentando elucidar o papel dos grupos funcionais presentes na superfície da alga *Pelvetia canaliculata* na ligação de Cu^{2+} e Zn^{2+} . A capacidade de adsorção obtida no equilíbrio para as algas esterificadas foi de 43%/18% (Cu^{2+}) e 55%/58% (Zn^{2+}) menor em comparação com a alga não esterificada (alga-Na) para pH 4,0 e 2,0, respectivamente, o que indica que os grupos carboxílicos desempenham um papel importante na biossorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Embora o procedimento de esterificação das algas reduzisse substancialmente a capacidade de biossorção dos metais, outros grupos funcionais presentes na superfície da biomassa não foram bloqueados e são responsáveis pelo restante de metal retido na biomassa, como por exemplo, os grupos sulfônicos, os quais estão presentes nos polissacarídeos sulfatados do fucoidan (Davis et al., 2003). Com o bloqueio dos grupos sulfônicos e carboxílicos, a capacidade de biossorção diminuiu 68%/32% para Cu^{2+} e 78%/62% para o Zn^{2+} , em pH 4,0/2,0, respectivamente. De acordo com estes resultados, o procedimento de bloqueio não foi capaz de impedir completamente a capacidade de biossorção da resina natural, principalmente para valores de pH mais baixos, o que indica que os grupos sulfônicos não foram completamente bloqueados usando o procedimento adotado.

Em nosso estudo anterior (Hackbarth et al., 2014), utilizando técnicas de titulação potenciométrica, constatou-se a presença de dois grandes grupos funcionais (grupos funcionais ácidos e básicos) na superfície da biomassa *P. canaliculata*. Considerando os resultados obtidos na esterificação e na titulação potenciométrica, e os dados relatados em trabalho anterior (Hackbarth et al., 2014), a quantidade de grupos sulfônicos e carboxílicos pode ser assumida como $\sim 1,0$ mmol/g e $\sim 1,5$ mmol/g, respectivamente, que está de acordo com a quantidade total de íons de sódio presente na superfície da alga-Na ($\sim 2,45$ mEq/g) e quantidade total de metais leves na alga bruta ($\sim 2,47$ mEq/g).

3.3. Cinéticas de troca catiônica com alga bruta

A biomassa bruta foi inicialmente utilizada para realizar a cinética de troca catiônica utilizando uma concentração inicial de metal de 100 mg/L a pH 4,0, a fim de avaliar o mecanismo de remoção de Zn^{2+} e Cu^{2+} . A liberação dos cátions metálicos leves (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) a partir da biomassa para a solução, bem como a adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e H^+ pela biomassa foi monitorada.

Verificou-se que a quantidade de Zn^{2+} e Cu^{2+} ligado à biomassa bruta *P. canaliculata* foi semelhante a soma de metais leves liberados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), a partir da biomassa para a solução. De acordo com o pH da solução, a adsorção de prótons era negligenciável. Hackbarth et al. (2014) apresentaram valores de concentrações de metais leves de 0,72 mEq Mg^{2+} /g, 0,65 mEq Na^+ /g, 0,56 mEq Ca^{2+} /g e 0,54 mEq K^+ /g, para a mesma alga, recolhidas no mesmo local e temporada. De acordo com a cinética de troca catiônica, os íons de potássio e sódio são liberados mais rapidamente e em maiores quantidades do que os íons de magnésio e cálcio, o que indica que a troca de Cu^{2+} e Zn^{2+} é mais fácil com íons de Na^+ e K^+ do que Ca^{2+} e Mg^{2+} .

3.4. Equilíbrio de troca catiônica com alga saturada com sódio

Coefficientes de seletividade para a alga saturada com íons sódio foram determinados para Cu^{2+} , Zn^{2+} e H^+ , utilizando estudos de equilíbrio ternários em diferentes valores de pH e concentrações de metais (Cu e Zn). A lei de ação das massas, considerando os grupos funcionais carboxílicos monovalentes e os grupos sulfônicos inicialmente saturados com íons de sódio, e as reações de troca com Cu^{2+} , Zn^{2+} e H^+ , foi utilizada para ajustar os dados experimentais para ambos os sistemas ternários, $Na^+/H^+/Cu^{2+}$ ou de $Na^+/H^+/Zn^{2+}$. Uma descrição detalhada da equação da lei de ação das massas pode ser encontrada em Hackbarth et al. (2014).

A lei de ação das massas para as misturas ternárias ($Na^+/H^+/Cu^{2+}$ e $Na^+/H^+/Zn^{2+}$) foi capaz de prever os dados de equilíbrio (Figura 2), com coeficientes de seletividade $\alpha_{Na}^{Cu} = 521$, $\alpha_{Na}^{Zn} = 341$ e $\alpha_{Na}^H = 10$ para os grupos carboxílicos e $\alpha_{Na}^{Cu} = 29$, $\alpha_{Na}^{Zn} = 11$ e $\alpha_{Na}^H = 22$ para os grupos sulfônicos. Os coeficientes de seletividade indicam que o Cu^{2+} substitui mais facilmente o Na^+ do que o Zn^{2+} e H^+ , para ambos os grupos funcionais. Além disso, os íons de cobre e zinco tem uma maior afinidade para os grupos carboxílicos do que para os grupos sulfônicos.

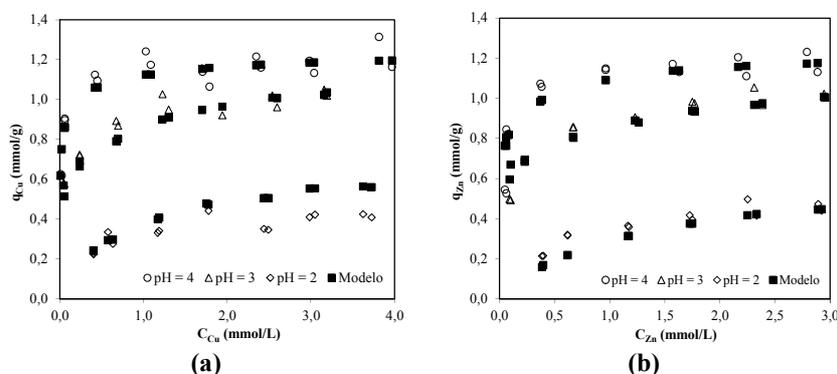


Figura 2 – Dados experimentais do equilíbrio de biossorção e modelo de troca iônica para diferentes valores de pH utilizando a alga-Na: cobre (a) e zinco (b).

O pH desempenha um papel importante na capacidade de adsorção dos metais. A biossorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} aumenta fortemente com o aumento do pH, uma vez que para valores de pH mais elevados, mais grupos funcionais ionizados estão disponíveis para ligação dos metais e a competição para os sítios ativos entre H^+ e Cu^{2+} ou Zn^{2+} diminui devido à menor concentração de H^+ . Em pH 2,0, os grupos carboxílicos não estão ionizados e conseqüentemente, não estão disponíveis para a ligação de cobre e zinco. A capacidade máxima de remoção em pH 2,0 é de aproximadamente 1,0 mEq/g para íons de cobre e zinco, o que corresponde ao valor total de grupos sulfônicos fortemente ácidos. Em pH 4,0, quase todos os sítios de ligação foram ocupados por íons de cobre e zinco, atingindo capacidade máxima de biossorção próximo de 2,4 mEq/g, apresentando assim, um desempenho comparável aos melhores biossorbentes encontrados na literatura.

3.5. Cinética de troca catiônica com alga saturada com sódio

As cinéticas de troca catiônica para os íons de cobre e zinco foram realizadas utilizando a alga saturada com sódio para três valores de pH iniciais (2,0 (dados não mostrados neste trabalho), 3,0 (dados não mostrados neste trabalho) e 4,0). Os dados experimentais das cinéticas de troca iônica em pH 4,0 para o cobre e zinco são apresentados na Figura 3 ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L} = 3,15 \text{ mEq/L}$ e $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L} = 3,06 \text{ mEq/L}$). O perfil cinético de todas as espécies (prótons, sódio, cobre e zinco) envolvidas no processo também está representado e os perfis do modelo de transferência de massa.

Os íons de sódio presentes na fase sólida são trocados por cobre, zinco e prótons presentes na fase líquida, que mostra a capacidade de troca iônica natural da macroalga marinha. A adsorção é rápida, numa primeira fase, e diminui até atingir a saturação. Na primeira fase são ocupados os sítios ativos com maior afinidade para o metal e mais acessíveis fisicamente. Numa segunda fase, mais lenta, são ocupados gradualmente os sítios com menor afinidade para o íon metálico e que estão menos acessíveis. O processo de troca iônica atinge o equilíbrio em menos de 100 minutos, o que indica o envolvimento de forças intermoleculares fracas entre os grupos funcionais e as espécies iônicas.

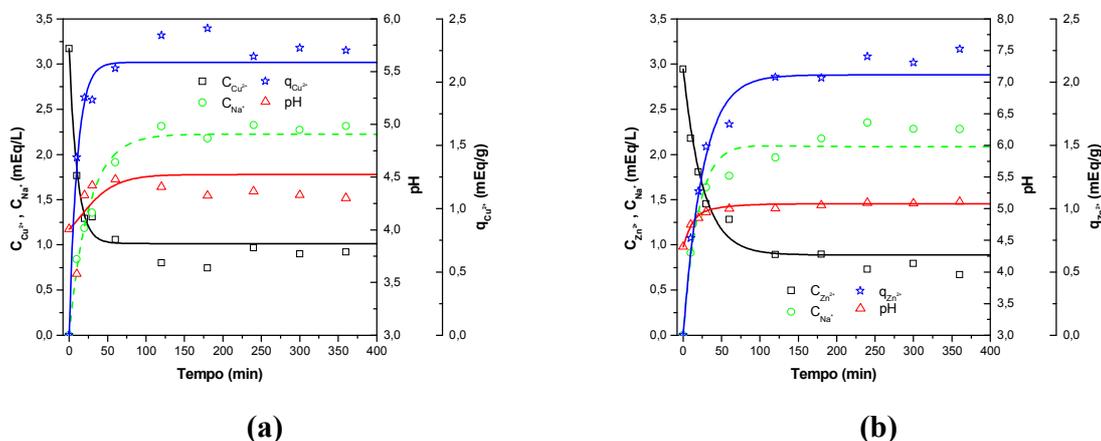


Figura 3 - Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida e sólida, para a biossorção de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b) na alga-Na em pH 4,0.

Um modelo de transferência de massa reportado em nosso trabalho anterior (Hackbarth et al., 2014) foi aplicado para ajustar os dados experimentais. A Figura 3 apresenta as curvas obtidas pelo modelo de transferência de massa para os experimentos cinéticos para todas as espécies iônicas (H^+ , Na^+ , Cd^{2+} e Pb^{2+}) em fase líquida e sólida, mostrando uma boa concordância com os dados experimentais.

Os valores obtidos dos coeficientes de difusividade homogênea do íon na partícula (D_h) para alga-Na, considerando a espessura das partículas placas plana de 0,1 mm ($R = 0,05$ mm), foram na faixa de $4,4 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-8}$ cm^2/s para o Cu^{2+} e Zn^{2+} , $4,8 \times 10^{-9}$ e $7,5 \times 10^{-8}$ cm^2/s para o Na^+ e $1,5 \times 10^{-9}$ e $8,0 \times 10^{-8}$ cm^2/s para H^+ . A partir dos perfis cinéticos observou-se também que os íons de hidrogênio se difundem mais rapidamente do que os íons de sódio, chumbo e cádmio, o que está de acordo com o raio do íon hidratado (r_{hyb}) (Marcus; Kertes, 1969) (2,82 Å para H^+ ; 3,58 Å para Na^+ ; 4,19 Å para Cu^{2+} e 4,30 para Zn^{2+}) e os coeficientes de difusão molecular dados pela expressão de Nernst-Haskell ($D_m = 7,2 \times 10^{-6}$ cm^2/s - Cu^{2+} , $6,9 \times 10^{-6}$ cm^2/s - Zn^{2+} , $1,3 \times 10^{-5}$ cm^2/s - Na^+ , $9,3 \times 10^{-5}$ cm^2/s - H^+).

4. CONCLUSÃO

A capacidade natural de troca catiônica da macroalga foi atribuída principalmente aos grupos funcionais ácidos (fracamente ácido (COOH ; 1,5 mEq/g) e fortemente ácidos (SO_3H ; 1,0 mEq/g)). A liberação de metais leves durante a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} revelou que o principal mecanismo de biossorção envolvido é a troca iônica. O grau de dissociação dos grupos ácidos fracos é muito influenciado pelo pH da solução, afetando a capacidade de troca iônica em valores de pH baixos. A elevada seletividade destes biomateriais indica que eles podem ser utilizados para a recuperação de metais de grande valor presentes nos diferentes efluentes. A lei de ação das massas para a mistura ternária, $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{Na}^+$ ou $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+/\text{Na}^+$, foi capaz de prever os dados de equilíbrio. Coeficientes de seletividade indicam que íons de Cu^{2+} substituem facilmente íons de Na^+ do que os íons de Zn^{2+} e H^+ , para ambos os grupos funcionais. Em pH 4,0, quase todos os sítios de ligação foram ocupados por íons

de cobre e zinco, atingindo a capacidade máxima de adsorção próxima de 2,4 mEq/g. Um modelo de transferência de massa, usando a lei de ação das massas para descrever o equilíbrio ternário, e considerando o modelo da força motriz linear para descrever a resistência à difusão intrapartícula, foi capaz de prever os perfis cinéticos para ambos os sistemas ternários, $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}/\text{Na}^{+}$ ou $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^{+}/\text{Na}^{+}$, num sistema em batelada.

5. REFERÊNCIAS

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, v. 37, n. 18, p. 4311-30, 2003.

GIRARDI, F.; HACKBARTH, F. V.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. *Chem. Eng. J.*, v. 247, n. 0, p. 320-329, 2014.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloid.*, v. 25, n. 6, p. 1514-1520, 2011.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, v. 242, n. 0, p. 294-305, 2014.

MARCUS, Y.; KERTES, A. S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, London. 1969.

MATHLOUTHI, M.; KOENIG, J. L. Vibrational spectra of carbohydrates. *Adv. Carbohydr. Chem. Bi.*, v. 44, p. 7-89, 1987.

OLIVEIRA, R. C.; HAMMER, P.; GUIBAL, E.; TAULEMESSE, J.-M.; GARCIA JR, O. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on *Sargassum* sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. *Chem. Eng. J.*, v. 239, n. 0, p. 381-391, 2014.

SUBBAIAH, M. V.; YUVARAJA, G.; VIJAYA, Y.; KRISHNAIAH, A. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (*Trametes versicolor*) biomass. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 42, n. 6, p. 965-971, 2011.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.