

BIOSSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL EM ALGA MARINHA *SARGASSUM SP.* LIVRE E IMOBILIZADA EM ALGINATO

Carlos Eduardo R. Barquilha¹; Eneida S. Cossich¹

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail: eng.amb_barq@hotmail.com

RESUMO – Muitos setores industriais produzem e descartam efluentes contendo metais pesados no ambiente, que apresentam um grande risco devido a sua persistência e toxicidade. Diversas são as formas de tratamento, porém devido a crescente preocupação ambiental a legislação exige uma baixa concentração efluente, na qual muitas vezes não é atingida ou demandam um custo elevado, levando assim uma busca por métodos alternativos com menor custo e maiores eficiências. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo verificar a viabilidade da alga marinha, *Sargassum sp.*, imobilizada em alginato na bioissorção de níquel em sistema de batelada com efluente sintético. O biopolímero, alginato, é uma substância extraída da alga marrom capaz de reagir com cátion polivalente, como o cálcio, formando assim géis fortes. Os resultados obtidos demonstraram que a presença do alginato na imobilização aumentou a capacidade de adsorção, indicando boas perspectivas de utilização em processos de tratamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

A emissão de metais pesados pode originar impactos significativos ao ambiente e a saúde pública em escala universal, já que são substâncias altamente persistentes e tóxicas. Com o aumento da atividade industrial, grandes volumes de efluente contendo metais pesados são liberados no ambiente, principalmente em recursos hídricos (COSSICH et al., 2010).

Diversas são as indústrias que produzem e descartam efluentes contendo metais pesados no ambiente, tais como mineração e fundição, indústrias de acabamento, produção de combustível e energia, indústrias e aplicações de fertilizantes e pesticidas, metalúrgicas, galvanoplastia, curtumes, fotografia, fabricação de aparelho elétrico, instalações de energia aeroespacial e atômica etc. Assim, metal como um tipo de recurso está se tornando escasso, além de trazer graves poluições ambientais (WANG e CHEN, 2009).

Os métodos mais tradicionais para a remoção de metais pesados incluindo precipitação química e filtração, tratamentos eletroquímicos, osmose reversa, troca iônica, adsorção e evaporação apresentam geralmente custos elevados ou inadequados para o tratamento de baixas concentrações. A bioissorção aparece como um processo alternativo para o tratamento destes efluentes contendo íons metálicos (BLÁZQUEZ et al., 2009).

Bioissorção de íons metálicos é definida como a remoção de metais a partir de soluções aquosas com a utilização de materiais biológicos. A coordenação dos íons

metálicos para diferentes grupos funcionais torna-se as algas um bom bioissorvente para remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas (AL-RUB et al., 2004).

As algas vêm sendo estudada em diferentes formas de utilização, porém a imobilização da biomassa é um passo essencial para um aumento de escala industrial de bioissorção. Ao contrário de biomassa no seu estado natural, a imobilização proporciona partículas bioissorvente com adequado tamanho, densidade e a resistência mecânica requerida pelos sistemas contínuos. Assim evitando gastos com processos de separação, e proporcionando a possibilidade de recuperação e regeneração do metal e do bioissorvente através dos processos de dessorção (BLÁZQUEZ et al., 2009).

Alginatos (polímeros feito de diferentes proporções e sequências de ácidos manurônicos e glurônicos extraídos de algas marrons) são um dos polímeros mais utilizados em sistemas de imobilização porque são fáceis de manusear, não tóxico para humanos, ambiente e microrganismos aprisionados (no caso de biomassa viva), legalmente seguro para uso humano, disponível em grande quantidade e de baixo custo. Segundo alguns estudos o alginato é responsável pela elevada capacidade de adsorção da alga marrom se comparado a outras algas (BASHAN e BASHAN, 2010).

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética e capacidade de remoção de níquel da alga marinha *Sargassum sp.* imobilizada em alginato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biomassa

A alga marinha *Sargassum sp.* adquirida foi lavada com água deionizada e seca a 60°C, após isso, para a imobilização as algas secas foram triturada em partículas finas com diâmetro de 150 µm separadas através de peneiras da série de Tyler.

2.2. Bioissorvente

A produção das esferas de alginato foi preparada através da polimerização iônica entre a solução de alginato (2%) gotejada em solução de cloreto de cálcio, CaCl₂, (4%). Realizada através de uma bomba peristáltica com velocidade e mangueiras ajustadas de acordo com a vazão necessária para o gotejamento. Com isso, para imobilização da biomassa, foi adicionado 0,25-0,5 g de alga triturada (150 µm) em 100 ml de solução de alginato onde foi agitada a fim de adquirir uma solução homogênea.

Após formação, as esferas permaneceram por 4 horas na solução de cloreto de cálcio para completa solidificação e armazenadas em água destilada em recipiente fechado a temperatura ambiente.

2.3. Soluções Sintéticas

Soluções sintéticas contendo níquel foram utilizadas no experimento para quantificar a remoção de metal pesado pela biomassa imobilizada, já que efluentes industriais são mais complexos e podem apresentar contaminantes que interferem na remoção de metais. Obtida a partir de Sulfato de Níquel, NiSO₄, em solução.

2.4. Cinética de Adsorção

A relação entre a taxa de adsorção com o tempo foi analisada em sistema de batelada com frascos de 2 litros (erlenmeyers), utilizando 1 g de adsorvente (massa seca), para alginato em branco, alga imobilizada e alga livre. Onde foi adicionado 1 litro de solução contendo aproximadamente 100 mg L⁻¹ de níquel, mantido com agitação constante em “shaker” de 110-120 rpm e temperatura de 30°C. O ensaio foi mantido por 24 horas e foi utilizado um pH inicial de 5,0, pré-determinado com base na literatura. Realizados em duplicatas.

As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinado, onde as concentrações de níquel foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, VARIAN 50B.

A quantidade adsorvida de níquel (q_t) foi calculada a partir de um balanço de massa entre a concentração inicial (C_i) e a concentração ao longo do tempo (C_t), conforme Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m_s} \quad (1)$$

Onde V é o volume da solução contendo níquel e m_s é a massa seca de adsorvente.

2.5. Isoterma de Adsorção

Para obtenção dos dados de equilíbrio para adsorção de íons metálicos foi utilizado o método estático, na qual uma série de soluções (75 mL) com diferentes concentrações dos íons metálicos (50-400 ppm), foram colocadas em contato com 0,1 g de bioadsorvente, a uma temperatura de 30 °C, sob agitação de 150 rpm e pH = 5,0, ajustado periodicamente com ácido sulfúrico diluído. As concentrações, inicial e de equilíbrio, foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e ajustadas para os modelos de Isoterma de Langmuir e Freundlich através do software Origin 7.0.

A quantidade de metal adsorvida (q) foi calculada a partir da concentração inicial (C_i) e da concentração final ou de equilíbrio (C_f), em cada um dos frascos, utilizando-se a Equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m_s} \quad (2)$$

Em que, V é o volume da solução de cromo no frasco e m_s a massa do bioadsorvente (base seca).

3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.1. Cinética de Adsorção

Foram realizados experimentos para avaliar o comportamento cinético de remoção de Ni²⁺ pelas diferentes formas de bioadsorventes na concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

Durante o ensaio cinético, de acordo com os dados obtidos e expressos na Figura 1, obtém-se que em ambas as formas do bioadsorvente a concentração de equilíbrio se mantém após os 180 minutos, além de não apresentarem diferença significativa quanto à velocidade e a capacidade de bioadsorção para concentração de 100 mg L⁻¹.

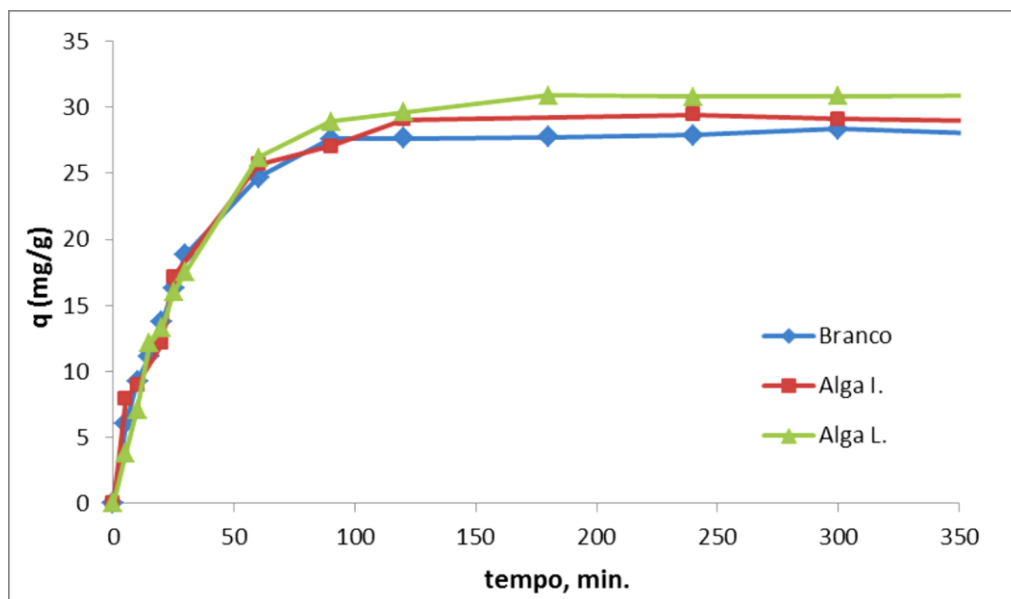


Figura 1. Cinética de bioadsorção de níquel para alga morta livre, alga imobilizada e alginato em branco.

A princípio como a alga utilizada é da família das algas marrons, *Sargassum sp.*, onde possui em sua composição o próprio alginato, entende-se que não interferia significativamente na bioadsorção. Porém para utilização desses bioadsorventes em sistemas contínuos como em colunas de leito fixo, o uso das esferas seria mais viável por conta de manter uma porosidade homogênea e impedir que ocorra o adensamento, evitando assim que não forme caminhos preferenciais.

Em comparação as duas esferas, com e sem alga imobilizada, devido as duas apresentarem a mesma concentração de alginato a esfera com alga imobilizada apresenta uma maior massa específica interferindo diretamente no número de esferas para 1 g de massa seca, e consequentemente no volume de bioadsorvente utilizado e uma maior decantabilidade.

3.2. Isoterma de Adsorção

De acordo com os ensaios de equilíbrio realizados para diferentes formas de bioadsorventes na remoção de Ni^{+2} , mostra uma maior capacidade de remoção para seguintes formas em ordem decrescente: alginato em branco, alga imobilizada (0,25%), alga imobilizada (0,50%) e alga livre, exibidos nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

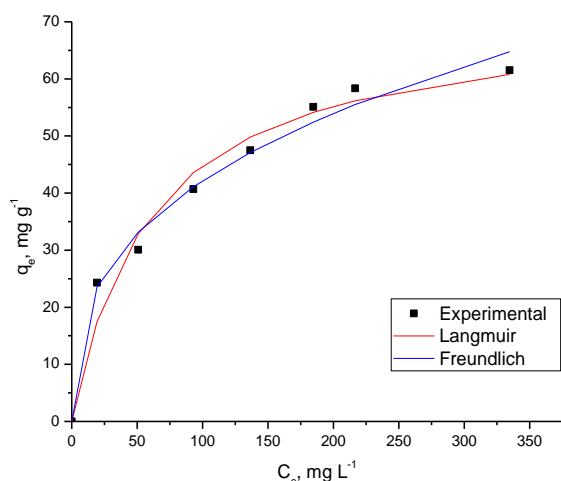


Figura 2 – Isoterma com alginato em branco

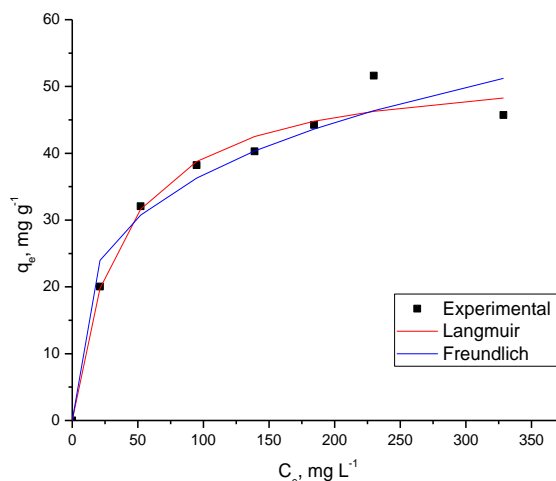


Figura 3 – Isoterma com alga livre morta

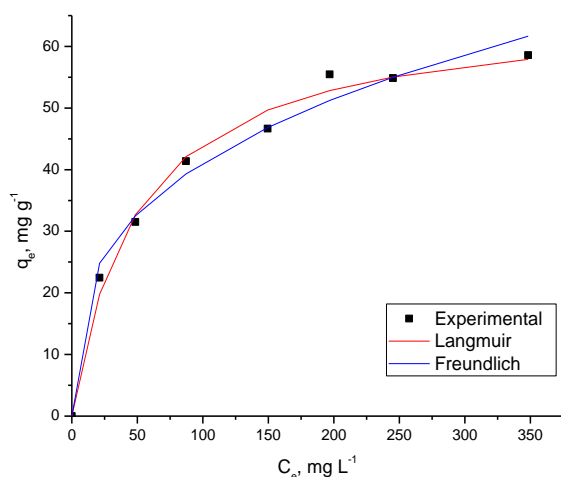


Figura 4 – Isoterma com alga imobilizada em alginato (0,25%)

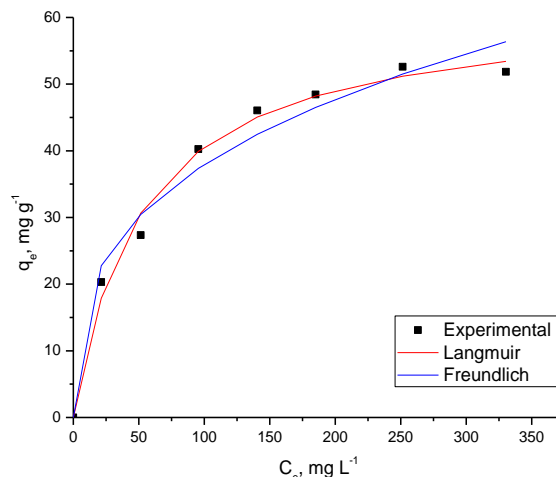


Figura 5 – Isoterma com alga imobilizada em alginato (0,50%)

Baseado nos resultados obtidos, aumentando a taxa de alga em relação ao alginato à capacidade de adsorção tende a diminuir, isso é explicado pelo fato do biopolímero alginato presente na alga marrom ser um dos principais responsáveis pela remoção de íons metálicos na alga, apresentando-se puro nas esferas de alginato. Observa-se também que para concentrações de equilíbrio inferiores a 100 mg L^{-1} não houve diferença significativa entre as formas de adsorventes.

As figuras acima trazem ainda os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich que se apresentaram bem ajustados conforme os fatores de correlação (r^2) apresentados na Tabela 1, as equações que representam as isotermas são:

- Equação da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

- Equação da isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

TABELA 1 – Parâmetros correspondentes aos modelos ajustados.

Modelo	Parâmetros	Alginato	Imob. 0,25%	Imob. 0,5%	Alga Livre
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	71,674	66,196	61,895	53,570
	b (l/mg)	0,0167	0,020	0,0190	0,0277
	R^2	0,976	0,991	0,991	0,979
Freundlich	K_F (L/mg) ^{1/n} (mg/g)	8,235	9,193	8,266	10,297
	n	2,8186	3,0753	3,0214	3,6127
	R^2	0,988	0,986	0,974	0,960

A Isoterma de Freundlich é uma equação empírica e não prediz a saturação da superfície sólida. No entanto a constante de equilíbrio de Langmuir (***b***) representa um coeficiente de partição, ou seja, a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Quanto maior o valor maior é a força de interação.

O maior e o menor valor de capacidade máxima de bioadsorção ($Q_{\text{máx}}$), apresentados na Tabela 1, foram de 71,674 mg g⁻¹ em alginato em branco e 53,570 mg g⁻¹ em alga livre, respectivamente. Observa-se que o valor da constante de equilíbrio apresentou-se maior para alga livre e menor para alginato em branco, deste modo, o fato do adsorvente apresentar uma maior capacidade de adsorção não implica que ele possua um maior fator de interação. Kleinubing (2009) observou um comportamento semelhante ao estudar dois alginatos comerciais diferentes.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que a utilização de alginato para imobilização e posterior utilização na bioadsorção de íons metálicos é um método eficiente e promissor, apresentando boas condições de bioadsorção, assim como alguns estudos já destacavam para alga livre.

A utilização do alginato em branco apresentou uma maior capacidade de remoção de níquel, porém para concentrações menores a capacidade de adsorção não teve diferença significativa e visto que a imobilização tende a facilitar o manuseio em tratamentos contínuos seria interessante trabalhar a conciliação do alginato e a alga marinha *in natura*. Com isso haveria influência significativa no volume visto que a alga imobilizada apresentaria um maior peso específico se comparado às esferas de alginato pura. Vale ressaltar ainda que a presença de alga aumenta a afinidade entre o soluto e o adsorvente, conforme o coeficiente de equilíbrio, ***b***.

5. NOMENCLATURA

b = constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg)

C_i = concentração inicial (mg/L)

C_f = concentração final (mg/L)

K_F = constante da isoterma de Freundlich (L/mg)^{1/n} (mg/g)

m_s = massa seca de bioadsorvente (g)

n = constante da isoterma de Freundlich

q_e = quantidade de níquel adsorvida no equilíbrio (mg de níquel/ g de biomassa)

Q_{máx} = quantidade máxima adsorvida (mg de níquel/ g de biomassa)

q_t = quantidade de níquel adsorvida em função do tempo (mg de níquel/ g de biomassa)
 r^2 = coeficiente de correlação
 V = volume da solução (L)

6. REFERÊNCIAS

- ABU AL-RUB, F. A., et al. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry*, Editora: Elsevier, United Arab Emirates, p. 1767-1773, 2004.
- BLÁZQUEZ, M. L., et al. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, Editora: Elsevier, Madrid, Espanha. p. 555-562, 2009.
- COSSICH, E. S; TAVARES, C. R. G., et al. Ciclos múltiplos de biossorção-dessorção de níquel em coluna de leito fixo. COBEQ-EBA: Foz do Iguaçu, 2010.
- DE-BASHAN, L. E; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*. Editora: Elsevier, La Paz, México, p. 1611–1627, 2010.
- KLEINUBING, S. J. Bioadsorção competitiva dos íons de níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum Filipendula*. Tese de Doutorado. UNICAMP: Campinas, 2009.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*. Elsevier, Beijing, China, p. 195–226, 2009.