

## **BIOADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS $\text{Cd}^{2+}$ E $\text{Zn}^{2+}$ PELO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DA ALGA MARINHA *Sargassum filipendula***

M. T. MUNARO<sup>1</sup>, C. BERTAGNOLLI<sup>2</sup>, M. G. C. da SILVA<sup>3</sup>, S. J. KLEINÜBING<sup>3</sup> e E. A. da SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas

<sup>2</sup> Centre de Matériaux des Mines d'Alès, École des mines d'Alès, Alès, France

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: mauriciomunaro@hotmail.com

**RESUMO** – Estudou-se o processo de bioadsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em soluções monocomponentes, pelo resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) foi utilizada para a avaliação da participação dos grupos funcionais responsáveis pela remoção dos íons. Verificou-se que os grupos carboxílico e sulfato são relevantes para o processo de remoção. O estudo cinético foi ajustado de acordo com os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, onde um melhor ajuste foi obtido com o modelo de pseudo primeira ordem. Os dados de equilíbrio foram ajustados de acordo com as isothermas de Langmuir e Freundlich. As capacidades máximas de adsorção foram determinadas de acordo com o modelo de Langmuir. Os valores obtidos para o resíduo da extração foram de 0,64 mmol g<sup>-1</sup> e 1,00 mmol g<sup>-1</sup> para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. A dessorção foi estudada utilizando-se o  $\text{CaCl}_2$  (0,5 M) como eluente e foi atingida em aproximadamente 1 hora com taxas de eluição superiores a 90% e uma baixa perda de massa do adsorvente. Os resultados indicam que mesmo após a extração do alginato, o resíduo da extração ainda possui um potencial de aplicação na remoção dos íons metálicos pelo processo de bioadsorção.

### **1. INTRODUÇÃO**

A presença de metais pesados e, conseqüentemente, sua remoção em efluentes líquidos representa um motivo de grande preocupação devido à toxicidade e capacidade de acumulação nos organismos vivos. As principais fontes de efluentes contendo os metais cádmio e zinco envolvem o setor industrial de metalurgia, eletrodeposição, cerâmicas e baterias (Sarada *et al.*, 2014).

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo íons metálicos como a precipitação, membranas, troca iônica e coagulação possuem a desvantagem de não serem eficientes no tratamento de efluentes com baixas concentrações de metais pesados. Nesse contexto, a bioadsorção se apresenta como um método efetivo e economicamente viável na remoção de metais pesados em efluentes líquidos (Deng *et al.*, 2007). Dentre os adsorventes

mais estudados nesse processo, as algas marrons tem demonstrado uma alta eficiência na remoção dos íons (Davis *et al.*, 2003).

As espécies de algas marrons possuem em sua composição o biopolímero alginato que faz parte dos componentes estruturais da parede celular, responsável pela resistência mecânica e significativa capacidade de sorção (Sharma e Gupta, 2002). Além disso, o biopolímero possui uma grande aplicação industrial, sendo utilizado no setor alimentício, farmacêutico, têxtil e cosmético devido a suas propriedades como viscosidade e em aplicações como estabilizante.

O resíduo originado da extração do alginato geralmente é descartado ou utilizado como ração animal. No entanto, mesmo após a extração, o material ainda contém um potencial de aplicação como bioadsorvente de metais pesados, uma vez que vários grupos funcionais da alga ainda ficam presentes na biomassa, representando um possível interesse econômico na reutilização deste resíduo de processo (Bertagnolli *et al.*, 2014).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de bioadsorção e dessorção pelo resíduo da extração do alginato presente na alga *Sargassum filipendula* como tratamento alternativo de efluentes contaminados com metais pesados.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Preparo do bioadsorvente e caracterização**

A alga marinha *Sargassum filipendula* foi submetida à extração do alginato de acordo com o método de McHugh (1987). Primeiramente, a alga foi lavada, purificada e seca a 60 °C. A extração do alginato foi prosseguida utilizando-se carbonato de sódio a 2%, à 60 °C por 5 horas. O resíduo da extração sofreu um tratamento com HCl para os ensaios uma vez que a dissolução de compostos orgânicos pode elevar o pH e a possibilidade de precipitação dos íons em solução.

Para obter informações sobre os grupos funcionais presentes no bioadsorvente que participam do processo e avaliar o mecanismo de remoção dos íons metálicos, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para o intervalo de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Amostras do resíduo da extração antes e após a saturação com os íons metálicos foram analisadas para avaliar a interação adsorvente-adsorbato.

### **2.2. Estudos de bioadsorção e dessorção em batelada**

Os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção e dessorção foram realizados em pH 4, sob agitação constante e temperatura ambiente com soluções monocomponentes de cada íon metálico. O pH dos ensaios foi determinado com base nos estudos de especiação química realizados com o software *Visual MINTEQ* com o objetivo de evitar a precipitação dos íons estudados. Nos ensaios cinéticos, 0,5 L das soluções monocomponentes foram colocadas em contato com 1 g de bioadsorvente e alíquotas foram retiradas em intervalos pré-determinados (0 - 9 h). Os dados foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. A determinação da capacidade de adsorção foi obtida por uma série de ensaios com soluções de diferentes concentrações de metal (0,5 – 7 mmol L<sup>-1</sup>) e

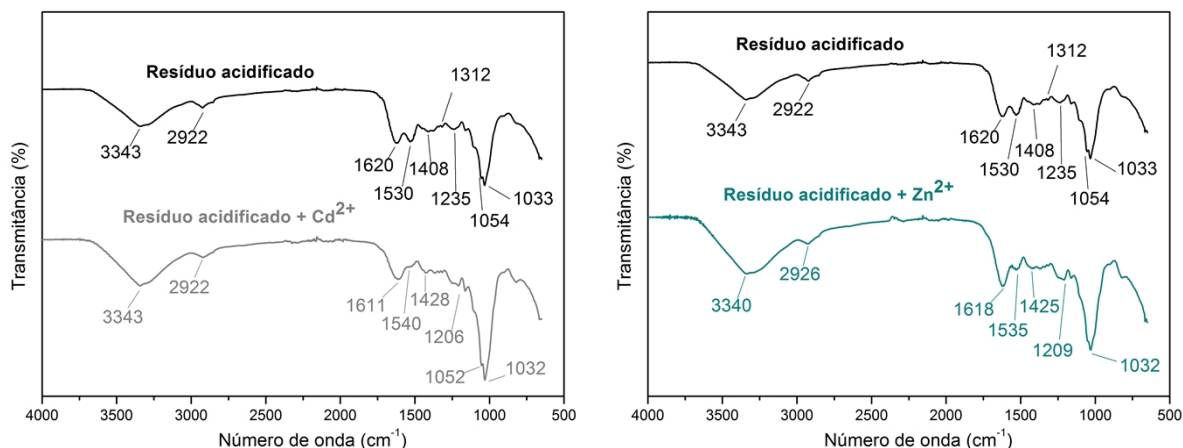
volume de 20 mL colocadas em contato com 0,04 g de adsorvente. Os dados de equilíbrio foram ajustados de acordo com as isothermas de Langmuir e Freundlich. Os ensaios de dessorção foram realizados utilizando-se 300 mL de  $\text{CaCl}_2$  (0,5 M) a pH 3 como eluente e 0,5 g de adsorvente. As biomassas previamente saturadas foram submetidas as mesmas condições dos ensaios cinéticos com alíquotas de solução sendo retiradas em intervalos pré-determinados (0 – 4 h). A comparação entre os modelos cinéticos e de equilíbrio ajustados foi realizada de acordo com o critério de Akaike para pequenas amostras ( $\text{AIC}_c$ ) de acordo com Hurvich e Tsai (1989).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do resíduo da extração do alginato

A constituição bioquímica de um bioadsorvente é responsável por sua performance no processo de remoção dos íons metálicos (Davis *et al.*, 2003). Os principais grupos funcionais presentes nas algas marrons desempenham um papel determinante no processo (He e Chen, 2014). A Figura 1 apresenta os espectros obtidos pela análise de FT-IR para o resíduo da extração acidificado e saturado com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Figura 1 – FT-IR obtidos para o resíduo acidificado e saturado com os metais do estudo.



Os espectros evidenciam que, para ambos os íons, ocorreram mudanças nas bandas relacionadas ao grupamento carboxílico ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) para  $1611$  e  $1618\text{ cm}^{-1}$  após a bioadsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Além disso, também se evidenciam alterações nas bandas de  $1408\text{ cm}^{-1}$  do resíduo acidificado referentes ao estiramento do grupo carboxílico, reforçando a contribuição desse grupo no processo de remoção dos íons.

A mudança na banda de  $1530\text{ cm}^{-1}$  também indica a contribuição dos grupos amino no processo. A banda referente ao estiramento do grupamento  $-\text{SO}_3$  de  $1235\text{ cm}^{-1}$  e sua mudança para  $1206$  e  $1209\text{ cm}^{-1}$  indicam a contribuição desse grupo na remoção dos íons, possivelmente devido a presença do polissacarídeo fucoidana que ainda fica presente no resíduo mesmo após a extração do alginato (Sheng *et al.*, 2004).

### 3.2. Estudo da cinética e equilíbrio de bioadsorção e cinética de dessorção

A Figura 2 apresenta as curvas cinéticas de bioadsorção para o resíduo da extração e ambos os íons estudados, ajustadas de acordo com os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos obtidos. Para ambos os íons estudados, o equilíbrio foi rapidamente atingido em aproximadamente uma hora, indicando uma rápida interação com a biomassa estudada, e o modelo cinético de pseudo primeira ordem melhor descreveu a cinética de remoção dos íons com um menor valor de  $AIC_c$ . Também verifica-se que o íon  $Cd^{2+}$  apresentou maiores taxas de remoção de acordo com os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  dos modelos.

Figura 2 – Cinéticas de bioadsorção ajustadas para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente.

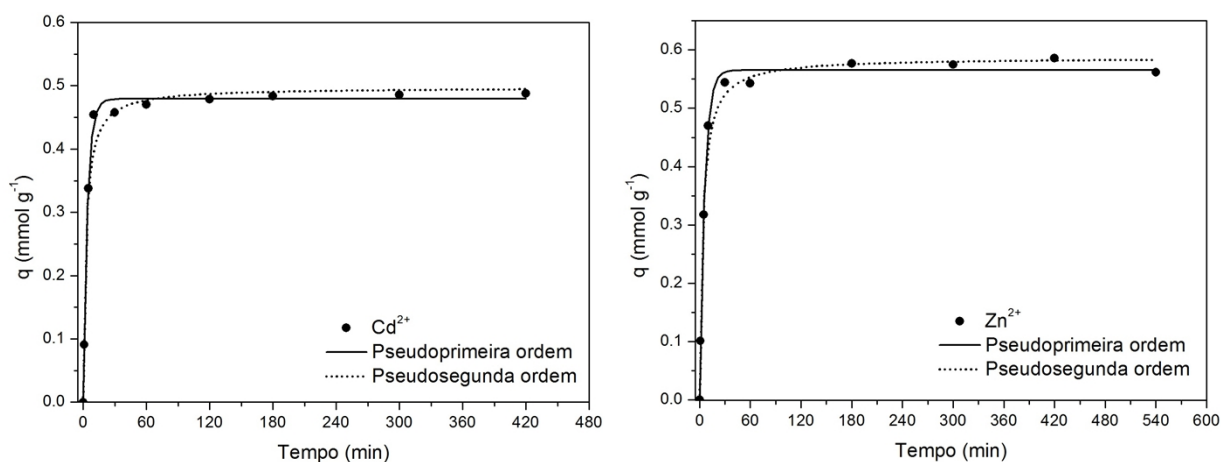


Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos.

Metal	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	$q_{eq}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$AIC_c$	$q_{eq}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g (mmol min) <sup>-1</sup> )	$AIC_c$
$Cd^{2+}$	0,479	0,246	-81,232	0,497	0,795	-63,989
$Zn^{2+}$	0,565	0,172	-76,676	0,587	0,464	-68,865

Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de bioadsorção, realizadas à temperatura ambiente, ajustadas de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich para ambos os íons metálicos. Os valores dos parâmetros dos modelos são encontrados na Tabela 2.

Baseando-se nos valores de  $AIC_c$  dos modelos, verifica-se que para a bioadsorção do  $Cd^{2+}$ , os dados foram melhor descritos pela isoterma de Freundlich, observado pelo menor valor de  $AIC_c$ , ao passo que os íons  $Zn^{2+}$  apresentaram um bom ajuste a ambos os modelos. Tal comportamento pode ser relacionado a uma maior afinidade do íon  $Cd^{2+}$  por algum grupo

funcional específico da biomassa e devido, possivelmente, à heterogeneidade resultante da composição de vários grupamentos na superfície do adsorvente, diferindo no que se refere à força de ligação, bem como a taxa de adsorção nesses sítios (Sheng *et al.*, 2004).

Figura 3 – Isotermas de bioadsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

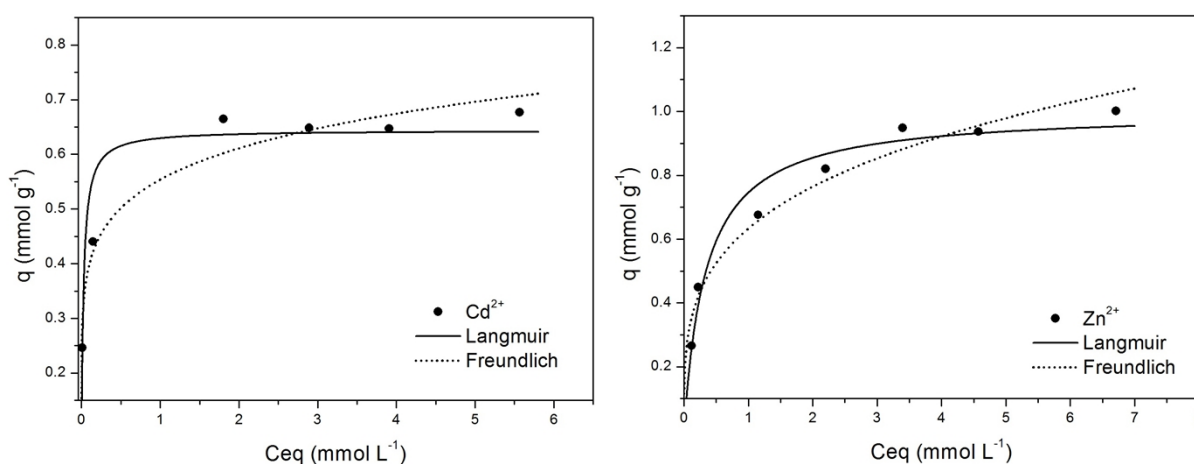


Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$\text{AIC}_c$	$k$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$N$	$\text{AIC}_c$
$\text{Cd}^{2+}$	0,644	43,024	-16,410	0,554	0,142	-22,299
$\text{Zn}^{2+}$	1,001	2,927	-27,372	0,634	0,270	-27,547

Por meio do parâmetro  $b$  do modelo de Langmuir, verifica-se que, o íon  $\text{Cd}^{2+}$  possui uma maior interação com a biomassa. As capacidades máximas de adsorção encontradas para o resíduo da extração de acordo com o modelo de Langmuir são comparáveis as da alga marinha *Sargassum filipendula*, o que indica um elevado potencial desse material na remoção dos íons estudados e uma alternativa no uso de um resíduo de processo como adsorvente alternativo de baixo custo.

Em relação aos ensaios cinéticos de dessorção, verificou-se que a eluição do íon  $\text{Cd}^{2+}$  foi atingida em aproximadamente trinta minutos e para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  em aproximadamente uma hora. As eluições atingiram valores superiores a 90% em nos experimentos realizados. A alta remoção dos íons metálicos das biomassas indica um importante fator para a reutilização do material em sistemas contínuos em processos industriais no tratamento de efluentes e em outros procedimentos analíticos (Martins *et al.*, 2006).

## 4. CONCLUSÕES

O resíduo da extração do alginato apresentou uma elevada afinidade pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  como verificado pelas capacidades máximas de adsorção obtidas pela isoterma de Langmuir, além disso, a biomassa apresentou uma alta eluição dos íons estudados pelo processo de dessorção com  $\text{CaCl}_2$ . Tais resultados indicam que mesmo após a extração do biopolímero da alga marinha, este resíduo de processo ainda possui um potencial de aplicação como adsorvente alternativo no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados pelo processo de bioadsorção.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.
- DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *J. Hazard. Mater.*, v. 143, p. 220-225, 2007.
- HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performance, chemistry and modeling simulation tools. *Bioresour. Technol.*, v. 160, p. 67-78, 2014.
- HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Regression and time series model selection in small samples. *Biometrika*, v. 76, p. 297-307, 1989.
- MARTINS, B. L.; CRUZ, C. V. C.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C.A. Sorption and desorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by dead *Sargassum sp.* biomass. *Biochem. Eng. J.*, v. 27, p. 310-314, 2006.
- MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. *FAO Fisheries Technical Papers*, p. 58-115, 1987.
- SARADA, B.; PRASAD, M. K.; KUMAR, K. K.; MURTHY, Ch. V. Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: Characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 2, p. 1533-1542, 2014.
- SHENG, P. X.; TING, Y. P.; CHEN, J. P. Biosorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 275, p. 131-141, 2004.
- SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Three phase partitioning of carbohydrate polymers: separation and purification alginates. *Carbohydr. Polim.*, v. 48, p. 391-395, 2002.