

# EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CROMO E ZINCO EM RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA ALGA MARROM *Sargassum filipendula*

B.G.M.QUEIROZ<sup>1</sup>, C.S.D.COSTA<sup>1</sup>, M.G.C. da SILVA<sup>1</sup> e M.G.A.VIEIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química  
E-mail para contato: melissagav@feq.unicamp.br

**RESUMO** – Muitas indústrias utilizam em seus processos uma quantidade significativa de metais tóxicos, como o cromo e o zinco, que podem ser bastante nocivos quando presentes em altas concentrações. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de adsorção dos íons de cromo e zinco a partir de soluções aquosas através do uso do resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente. Tal material ainda é pouco explorado, principalmente em sistema multicomposto, e pode servir como alternativa aos adsorventes comerciais. Assim, por meio do equilíbrio de adsorção, obteve-se uma isoterma binária dos íons cromo e zinco na temperatura de 30°C, na qual o resíduo se mostrou mais seletivo para os íons cromo. Além disso, o modelo de Langmuir-Freundlich foi que melhor se ajustou aos dados experimentais.

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas por metais pesados consiste em um grave problema ambiental. Isso se deve, principalmente, ao desenvolvimento industrial que promove o descarte inadequado de seus efluentes contaminados por grandes concentrações de metais tóxicos (Chowdhury *et al.*, 2016). Sabe-se que o cromo e o zinco são empregados em larga escala em diversos segmentos, como curtumes, galvanoplastia, tintas e pigmentos (Trujillo *et al.*, 2016).

Nesse contexto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de avaliar métodos alternativos de tratamento de efluentes, como a bioadsorção. Este tema tem recebido grande destaque, uma vez que se mostra eficiente e economicamente vantajosa, por possibilitar o aproveitamento de materiais abundantes e de baixo custo (He e Chen, 2014).

O resíduo da extração de alginato possui alto potencial adsorptivo (Bertagnolli *et al.*, 2014b; Cardoso *et al.*, 2016), entretanto o biomaterial ainda não tem sido efetivamente explorado como bioadsorvente no tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos, principalmente em sistema competitivo (multicomposto).

Portanto, o foco deste estudo consiste em analisar a capacidade de bioadsorção de cromo e zinco pelo resíduo da extração do alginato presente na alga marrom *Sargassum filipendula* através do estudo de equilíbrio a temperatura ambiente, possibilitando a utilização de um rejeito de processo para tratamento de efluentes reais (multicomposto).

## 2. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 2.1 Adsorbato

Preparou-se soluções de cromo e zinco a partir da dissolução de nitrato de cromo  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  e nitrato de zinco  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  em água ultrapura (Milli-Q<sup>®</sup> Reference, Millipore).

### 2.2 Adsorvente

O bioadsorvente foi obtido a partir da extração do alginato presente na alga marrom *Sargassum f.*, que foi coletada na Praia das Cigarras, em São Sebastião (SP). A biomassa foi lavada e seca durante 24 horas em estufa a 60°C. Em seguida, triturou-se e a segregou utilizando peneiras de Mesh #16 e #32.

### 2.3 Preparo do bioadsorvente

Tomou-se como base o método de McHugh (1987) para a extração do alginato. De início, coloca-se em contato sob agitação 15 g da alga com 500 mL de formaldeído 0,4% (v/v) por 30 minutos. Realiza-se uma lavagem para retirar compostos fenólicos e clarificar o material, adicionando, sob agitação, 500 mL de solução de HCl 0,1 mol/L por 2 horas. Em seguida, inicia-se a extração com 350 mL de carbonato de sódio 2 % (m/v), sob agitação por 5 horas a 60 °C. A mistura passa por filtração a vácuo, para separar o resíduo do alginato. Este foi precipitado com etanol na proporção 1:1 v/v, o que leva a um melhor rendimento e propriedades reológicas com um menor número de etapas de extração (Gomez *et al.*, 2009). Por fim, utilizou-se água deionizada em abundância para lavar o resíduo que foi seco a 60°C, assim como o alginato.

### 2.4 Especificação Metálica

Os diagramas de especificação metálica foram obtidos com o intuito de verificar o pH no qual há precipitação dos metais cromo e zinco na forma de hidróxido. Para isso, utilizou-se o software Visual MINTEQ 3.0 (Gustafsson, 2012). Os diagramas foram obtidos na concentração total de 10 mmol/L ( $C_{\text{Cr}} = C_{\text{Zn}} = 5 \text{ mmol/L}$ ).

### 2.5 Ensaios de Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de equilíbrio em batelada foi construída a partir de uma série de soluções de 50 mL com diferentes concentrações (faixa de 0,05 a 10 mmol/L) e frações equimolares dos dois íons metálicos em contato com 0,1 g de bioadsorvente, sob agitação constante (150 rpm), durante tempo de equilíbrio determinado por ensaio cinético, a 30 °C. O pH das soluções foi mantido em 3,5 utilizando  $\text{HNO}_3$  (0,1 mol/L). A capacidade de bioadsorção foi determinada pela Equação 1, em que  $q$  representa a capacidade de bioadsorção do íon metálico ( $\text{mmol/g}_{\text{ads}}$ );  $C_0$  e  $C_{\text{eq}}$  são concentração inicial e no equilíbrio do íon metálico na solução (mmol/L), respectivamente;  $V$  representa o volume de solução (L); e  $m$  é massa seca de bioadsorvente (g).

Os modelos binários de Langmuir competitivo modificado (LCM) e Langmuir-Freundlich (L-F) foram ajustados aos dados experimentais (Luna *et al.*, 2010).

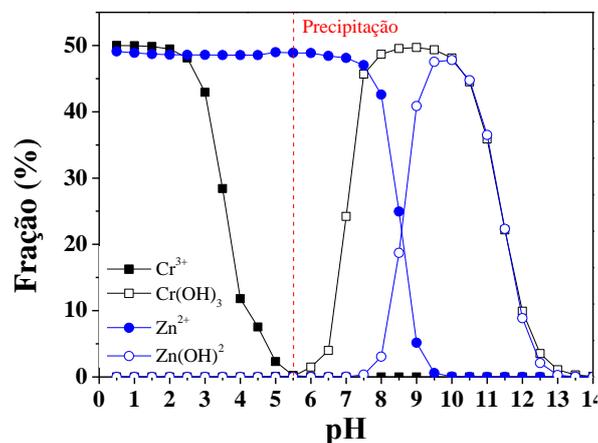
$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Especificação Metálica

De acordo com a Figura 1 é possível verificar a concentração de  $Zn^{2+}$  diminui conforme o pH aumenta, principalmente quando se inicia a precipitação de  $Zn(OH)_2$  ( $pH > 7.0$ ). E para pH ainda mais elevado, há uma redução de  $Cr(OH)_3$  e  $Zn(OH)_2$  (Huang *et al.*, 2016). Isso se deve a suas características anfotéricas, pois reage com hidroxila em alto pH (Provazi *et al.*, 2001). No caso do cromo, o pH de precipitação é 5,5. Além disso, pode-se notar que a fração do íon  $Cr^{3+}$  decai rapidamente com a elevação do pH, atingindo valores abaixo de 40 % quando o pH das soluções encontra-se acima de 3,0. Portanto, definiu-se o pH 3,5 para evitar a precipitação e garantir que a maior fração possível de  $Cr^{3+}$  estivesse disponível para adsorção.

Figura 1 - Diagrama de especificação em solução aquosa para Cromo e Zinco

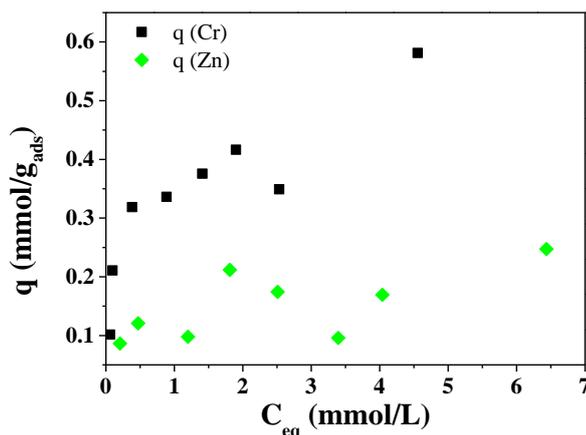


#### 3.2 Equilíbrio de Adsorção

Na Figura 2 pode-se verificar na isoterma de bioadsorção binária a maior afinidade entre o bioadsorvente e o íon cromo, o que justifica a maior quantidade do metal adsorvida por grama de bioadsorvente em relação ao zinco. A isoterma de equilíbrio do cromo apresentou uma tendência favorável (McCabe *et al.*, 1993), indicando que quantidades elevadas de soluto são adsorvidas mesmo em baixas concentrações na solução, enquanto para íons Zn não há uma curva bem definida. Este resultado pode estar relacionado à

competitividade pelos sítios ativos entre os íons presentes na solução, ou seja, pode estar havendo adsorção e dessorção do íon de menor afinidade, afetando o equilíbrio na superfície do resíduo (Lima *et al.*, 2016).

Figura 2 - Isoterma de bioadsorção do cromo e do zinco em sistema binário (30 °C) em frações equimolares de cada íon metálico.



Os parâmetros obtidos para os modelos de LCM e L-F estão apresentados na Tabela 1, assim como os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e desvio médio relativo (DMR).

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio binário.

Modelos	Parâmetros	Cromo (1) e Zinco (2)
Langmuir Competitivo modificado	$q_{max,1}$	2,104
	$q_{max,2}$	0,209
	$K_{L,1}$	2,775
	$K_{L,2}$	6,138
	$R_1^2$	0,767
	$R_2^2$	0,717
	%DMR <sub>1</sub>	24,18
	%DMR <sub>2</sub>	52,66
Langmuir- Freundlich	$q_{max}$	2,184
	$K_{LF,1}$	0,207
	$K_{LF,2}$	0,072
	$n_1$	2,877
	$n_2$	2,926
	$R_1^2$	0,974
	$R_2^2$	0,950
	%DMR <sub>1</sub>	18,04
%DMR <sub>2</sub>	49,84	

Baseando-se no  $R^2$  e DMR no geral, o modelo de L-F foi o que obteve melhor ajuste e isso pode ser explicado com base nas hipóteses assumidas pelo modelo que buscam minimizar as limitações do modelo de Langmuir (Ruthven, 1984). As constantes  $K_{LF,1}$  e  $K_{LF,2}$  possibilitam analisar a afinidade entre soluto e adsorvente, onde quanto maior o seu valor, maior será afinidade entre o metal e o adsorvente. Sendo assim, observa-se que o cromo possui maior afinidade frente ao zinco pelos sítios ativos do bioadsorvente.

#### 4. CONCLUSÃO

Verificou-se que o pH deve ser mantido na faixa de 3,5 com o intuito de evitar a precipitação dos metais cromo e zinco na forma de hidróxido. A partir da curva de equilíbrio de adsorção a temperatura ambiente, verificou-se que a afinidade é maior entre o bioadsorvente e o cromo em relação ao zinco, devido a maior quantidade do metal adsorvida por grama de adsorvente. Ademais, o melhor ajuste na curva de equilíbrio foi o do modelo de Langmuir-Freundlich, uma vez que foi o que apresentou menores DMR e maiores  $R^2$ .

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPESP (Proc. 2014/05050-5) pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS

- BERTAGNOLLI, C.; UHART, A.; DUPIN, J.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E.; DESBRIERES, J. Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresour. Technol.*, v. 164, p. 264-269, 2014a.
- 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. 363-371, 2014b.
- CARDOSO, S. L.; MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C. S.; VIEIRA, M. G. A. Evaluation of Metal Affinity of  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in Residue of Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. *Chem. Eng. Trans.*, v. 52, p.133-138, 2016.
- CHOWDHURY, S., MAZUMDER, M.A.J., AL-ATTAS, O., HUSAIN, T., 2016. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Sci. Total Environ.* 569–570, 476–488

- COSTA, C. S. D.; CARDOSO, S. L.; NISHIKAWA, E.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Characterization of the Residue from Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. *Chem. Eng. Trans.*, v. 52, p. 1027-1032, 2016.
- GOMEZ, C. G.; LAMBRECHT, M. V. P.; LOZANO, J. E.; RINAUDO, M.; VILLAR, M. A.; Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 44, n. 4, p. 365-371, 2009.
- HE, J.; CHEN, P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modelling simulation tools. *Bioresour. Technol.*, v. 160, p. 67-78, 2014.
- HUANG, J.; YUAN, F.; ZENG, G.; LI, X.; GU, Y.; SHI, L.; LIU, W.; SHI, Y. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration, *Chemosphere*, v. 173, April 2017, Pages 199-206, ISSN 0045-6535.
- LIMA, L. K. S.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Study of binary and single biosorption by the floating aquatic macrophyte *Salvinia natans*. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 33, p. 649-660, 2016.
- LUNA, A. S.; COSTA, A. L. H.; da COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresour. Technol.*, v.101, p. 5101-5111, 2010.
- MACCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MCHUGH, D. J. *Production, properties and uses of Alginates*. FAO Fisheries Technical Papers, p. 58-115, 1987.
- PROVAZI, M.J.G.K., DALL'ANTONIA, L.H., CORDOBA DE TORRESI, S.I., 2001. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. *J. Power. Sources* v.102, 224-232.
- RUTHVEN, D. M. *Principals of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- TRUJILLO MIRANDA, M.C. *Eliminación de cromo(VI) de medios acuosos mediante biosorción con hueso de aceituna: escalado del proceso y aplicación de aguas reales*. Granada: Universidad de Granada, 2016. Tese (Doutorado).