

II-496 – TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS UTILIZANDO ALGINATO EXTRAÍDO DA ALGA *SARGASSUM FILIPENDULA*

Sirlei Jaiana Kleinübing⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Doutora em Engenharia Química pela UNICAMP. Pós-doutoranda em Engenharia Química na UNICAMP.

Frederico Gaia Costa da Silva

Estudante de graduação em Engenharia Química na UNICAMP.

Caroline Bertagnolli

Engenheira Química pela Universidade Federal de Santa Maria. Mestre em Engenharia Química pela UNICAMP. Doutoranda em Engenharia Química na UNICAMP.

Meuris Gurgel Carlos da Silva

Engenheira Química pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela UNICAMP. Doutora em Engenharia Mecânica pela UNICAMP. Livre Docente na Área de Operações de Separações Mecânicas na Faculdade de Engenharia Química FEQ/UNICAMP. Professora Titular em Engenharia Química na área de Engenharia Ambiental na FEQ/UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Albert Einstein, 500 – Cidade Universitária “Zeferino Vaz” - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3521-3895 - e-mail: jaianak@gmail.com

RESUMO

Pesquisas no campo da biotecnologia ambiental têm buscado materiais alternativos para o tratamento de efluentes industriais. Dentre estes se destacam as algas marinhas, as quais se apresentam atrativas devido sua grande disponibilidade e por não cumprirem funções vitais para o ecossistema marinho, quando arribadas para a praia. Nas algas marinhas marrons a capacidade de remover diversas espécies metálicas é atribuída aos constituintes bioquímicos de sua parede celular, sendo que os grupos carboxílicos presentes no biopolímero alginato são os mais importantes. Neste estudo, o alginato extraído da alga marinha *Sargassum filipendula* foi utilizado para tratamento de efluentes contendo metais pesados. Os ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção para íons de níquel e chumbo foram realizados com o biopolímero alginato na forma de esferas de alginato de cálcio. Foram comparadas de forma qualitativa a afinidade e a capacidade de adsorção do biomaterial em relação aos metais pesados estudados. A eficácia da extração de alginato foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. A morfologia das esferas produzidas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

PALAVRAS-CHAVE: Bioadsorção, Níquel, Chumbo, Alginato de Cálcio, *Sargassum filipendula*.

INTRODUÇÃO

O descarte de efluentes contendo metais pesados, principalmente por indústrias mineradoras, com a consequente poluição de recursos hídricos são de grande preocupação ambiental. Além de seu elevado custo, os processos atualmente existentes e aplicados industrialmente para remoção de espécies metálicas em soluções, como precipitação, evaporação, e eletrodeposição, apresentam dificuldades em tratar resíduos aquosos de baixas concentrações em níveis ainda prejudiciais aos seres vivos. Estudos relativos a tratamentos alternativos desse tipo de fonte contaminante a partir de adsorção em biomateriais têm demonstrado alta eficiência e baixos custos em relação às outras técnicas.

Um dos materiais mais promissores no ramo de bioadsorção são as algas marinhas que se encontram em grande disponibilidade no litoral brasileiro. A afinidade das algas marinhas por metais pesados é atribuída à presença de sítios ligantes em seus constituintes como o alginato, responsável pela resistência mecânica das algas marrons. Alginato é um polissacarídeo polimérico de alto peso molecular composto de copolímeros binário de ácidos α -L-manurônico e β -D-gulurônico, que podem ser encontrados em diferentes proporções e sequências, dependendo da espécie de alga da qual se extrai o alginato.

Neste estudo, a capacidade do biopolímero alginato, extraído da alga marrom *Sargassum filipendula*, de remover íons bivalentes de chumbo e níquel foi avaliada em ensaios de banho finito. A eficiência do processo de extração de alginato e a morfologia das esferas de alginato de cálcio produzidas foram analisadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A alga marinha *Sargassum filipendula* foi coletada no litoral norte de São Paulo, praia das Cigarras (São Sebastião) em 10 de Maio de 2009 e transportada sob refrigeração. Após a coleta a alga foi lavada com água destilada, submetida à secagem a 60 °C por 24 horas e armazenada.

EXTRAÇÃO DO ALGINATO PRESENTE NA ALGA

A extração foi realizada de acordo com o método proposto por McHugh (1987), no qual 15 g de *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com 500 mL de formaldeído (0,4 % em peso) por 30 minutos. A amostra foi então lavada e adicionada uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ por 2 horas. O tratamento com formaldeído e ácido clorídrico tem a função de retirar os compostos fenólicos e clarificar o material, em seguida, foi feita a extração com carbonato de sódio (2 % em peso). Na presença de excesso de carbonato de sódio, o ácido alginico é convertido em alginato de sódio e solubilizado (Davis et al., 2003). A extração foi realizada a 60 °C durante 5 horas, o conteúdo foi então filtrado a vácuo para a eliminação dos resíduos da alga. Em seguida adicionou-se etanol à solução para precipitação do alginato de sódio.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para avaliar os grupos funcionais nas amostras de alginato extraído da alga. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 - 400 cm⁻¹ em equipamento Spectrum One - FT-IR Spectrometer, com as amostras prensadas na forma de pastilhas de KBr.

PREPARO DO ALGINATO PARA APLICAÇÃO COMO BIOADSORVENTE

Para utilização como adsorvente foram preparadas esferas de alginato de cálcio. Uma solução 5% em peso do alginato de sódio extraído da alga foi gotejada em uma solução de cloreto de cálcio 4% em peso. As esferas de alginato formadas foram mantidas em contato com cloreto de cálcio por 24 horas. Em seguida as esferas gelificadas foram lavadas com água deionizada e secas a temperatura ambiente. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a forma e a superfície das esferas obtidas e a determinação do diâmetro foi baseada em micrografias obtidas em um microscópio óptico acoplado a um sistema de aquisição de imagem utilizando o *software SigmaScan Pro 4*.

CINÉTICA DE BIOADSORÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO PELOS ÍONS Pb²⁺ E Ni²⁺

Soluções de 500 ml nas concentrações do metal de 0,5 e 4,0 mmol.L⁻¹ foram preparadas com sais de nitrato. Adicionou-se 1 g de esferas de alginato de cálcio. Foram retiradas amostras em intervalos durante 9 horas e as concentrações de metal medidas em espectrofotômetro de absorção atômica. Os ensaios foram mantidos em agitação constante de 250 rpm, com controle do pH e temperatura a 25 °C. Os modelos pseudo-primeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, Equações 1, 2 e 3, respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais para a concentração de 4,0 mmol.L⁻¹.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad \text{equação (1)}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad \text{equação (2)}$$

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad \text{equação (3)}$$

Sendo: q - concentração do íon metálico adsorvido no equilíbrio (mmol.L⁻¹); q_t - concentração do íon metálico adsorvido em tempo t (mmol.L⁻¹); k_1 , k_2 , k_p - constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (h⁻¹), pseudossegunda ordem (g.(mmol.min)⁻¹) e difusão intrapartícula (mmol.(g.min^{1/2})⁻¹), respectivamente.

EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO DOS ÍONS Pb^{2+} E Ni^{2+} PELAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

Para os ensaios de equilíbrio foram preparadas soluções de 100 mL nas concentrações de 0,3, 0,5, 1, 1,5; 2; 3 e 4 mmol.L⁻¹. Adicionou-se 0,2 g de esferas de alginato de cálcio. As soluções foram mantidas em constante agitação a 250 rpm e a temperatura de 25 °C durante 200 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a alga marinha *Sargassum filipendula* na sua forma “in natura” (Figura 1a), o biopolímero alginato extraído desta alga (Figura 1b), esfera de alginato de cálcio úmida obtida no processo de gelificação (Figura 1c) e esfera de cálcio obtida após a secagem (Figura 1d).

O rendimento da extração do alginato da *Sargassum filipendula* foi de 17%, estando de acordo com a faixa de alginato presente nas algas marrons (10 a 40%) (Percival; Mcdowell, 1967; Davis; Volesky; Mucci, 2003). Foi obtido o diâmetro para as esferas úmidas de 3,14 mm \pm 0,18, enquanto a esfericidade foi 0,83 \pm 0,02. As esferas secas apresentaram um diâmetro de 1,02 mm \pm 0,75 e a esfericidade de 0,82 \pm 0,07.

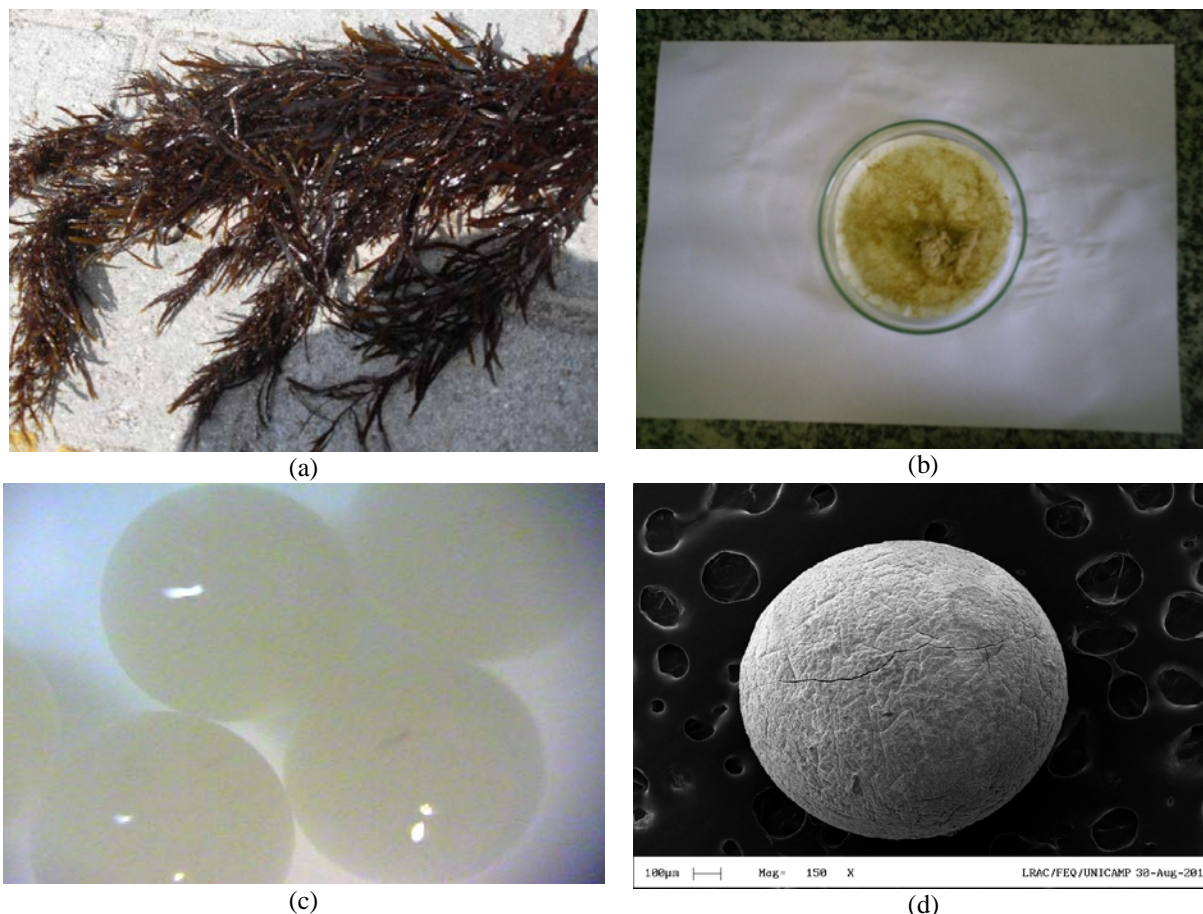


Figura 1: (a) Alga marinha *Sargassum filipendula*, (b) alginato extraído desta alga, (c) esfera de alginato de cálcio úmida e (d) esfera de alginato de cálcio após a secagem.

A Figura 2 apresenta o espectro de FTIR obtido para o alginato extraído da alga marinha. Observa-se que o processo de extração do biopolímero alginato foi eficiente, tendo em vista a ausência de picos correspondentes a grupos funcionais característicos da *Sargassum filipendula*, ou seja, a ausência de comprimentos de onda referentes a grupos amino (1531 cm⁻¹) e sulfato (1235 cm⁻¹) (Fourest e Volesky, 1996; Sheng et al., 2004; Chen e Yang, 2006). As bandas 1416,7 e 1618,3 cm⁻¹ são atribuídas aos grupos carboxílicos (COOH) presentes nos ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) do biopolímero alginato (Mathlouthi e Koenig, 1986; Sheng et al., 2004). A banda em 1029,7 cm⁻¹ é atribuída aos grupos alcoóis (Sheng et al., 2004). As bandas 1317,13, 1122 e

1089,5 cm^{-1} correspondem a ligações como CC, CO e CCH (Fuks et al., 2006) presentes nos ácidos que formam o biopolímero alginato.

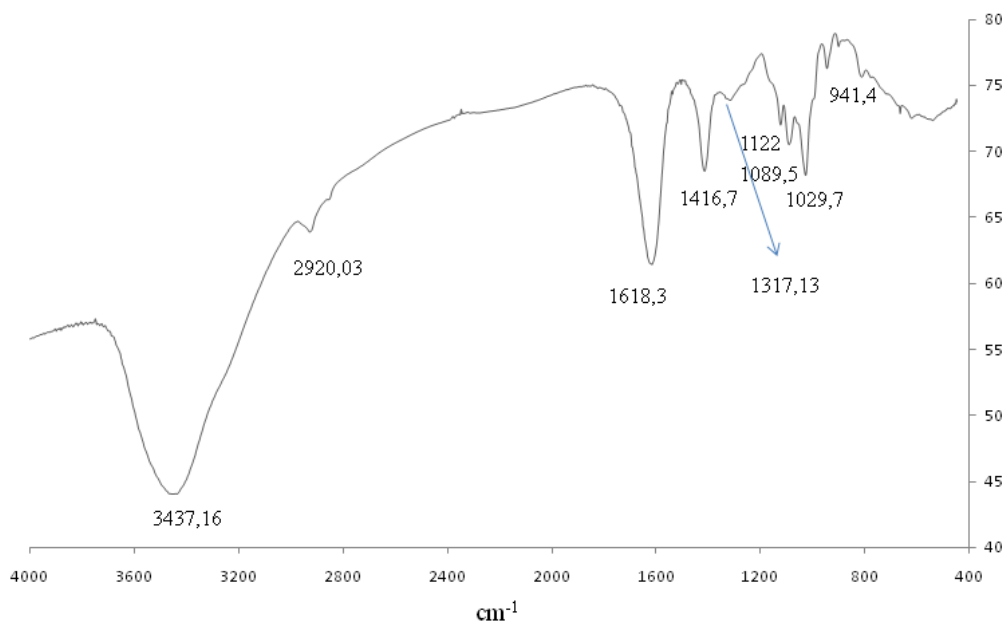


Figura 2: FTIR obtido para o biopolímero alginato extraído da alga

A Figura 3 apresenta os resultados cinéticos obtidos para bioadsorção de Ni^{2+} e Pb^{2+} em esferas de alginato de cálcio. Pode-se observar que a cinética de adsorção é bastante rápida no início, tendendo a um estado de equilíbrio com o decorrer do tempo. Nos primeiros 60 minutos, a remoção de metais pesados da solução é bastante significativa. O equilíbrio, para os dois metais analisados é atingido com aproximadamente 200 minutos. Os parâmetros dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudossegunda ordem estão na Tabela 1 e os ajustes, assim como o modelo difusão intrapartícula, estão apresentados nas Figuras 4 e 5. Os valores dos coeficientes de correlação são relativamente altos ($> 0,90$) para ambos os metais, indicando que os modelos descrevem bem o processo de bioadsorção.

O modelo de difusão intrapartícula permite avaliar o mecanismo de bioadsorção em três etapas: um primeiro estágio linear de rápida difusão externa na superfície do adsorvente, uma segunda etapa também linear onde a difusão intrapartícula é limitante e a etapa final de equilíbrio, com a diminuição da difusão dos íons no adsorvente devido à baixa concentração em solução e ao menor número de sítios de adsorção disponíveis.

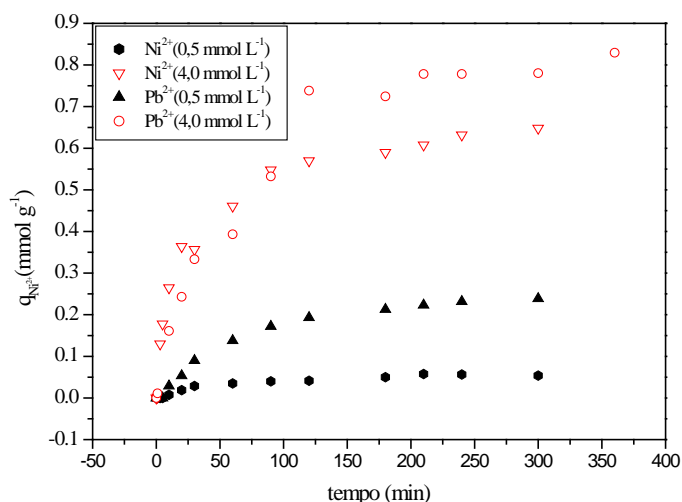
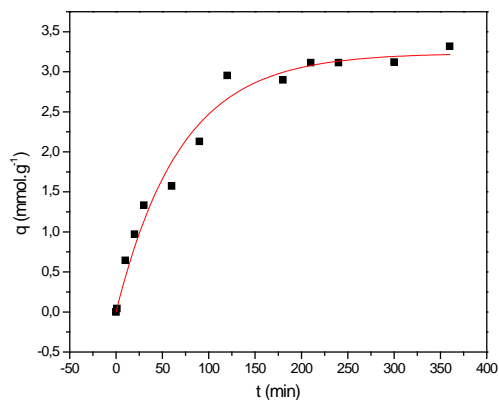
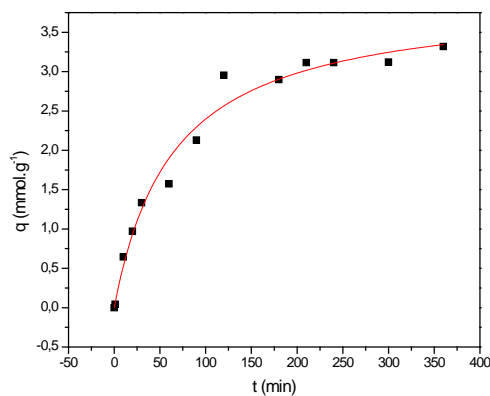
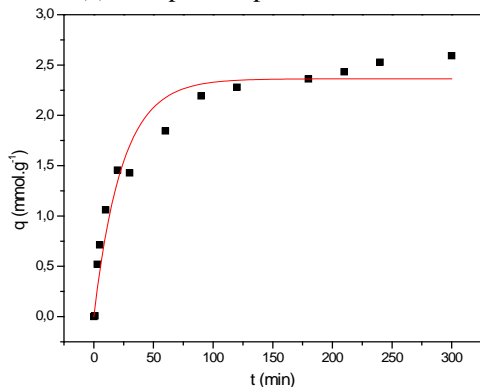
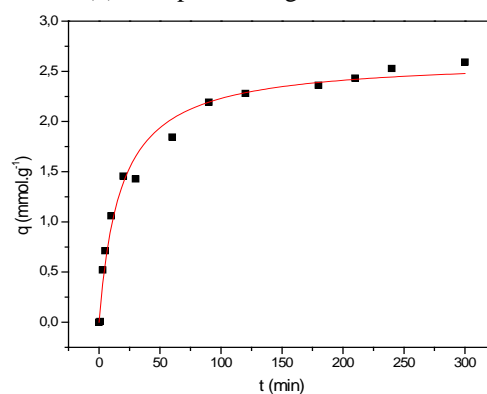
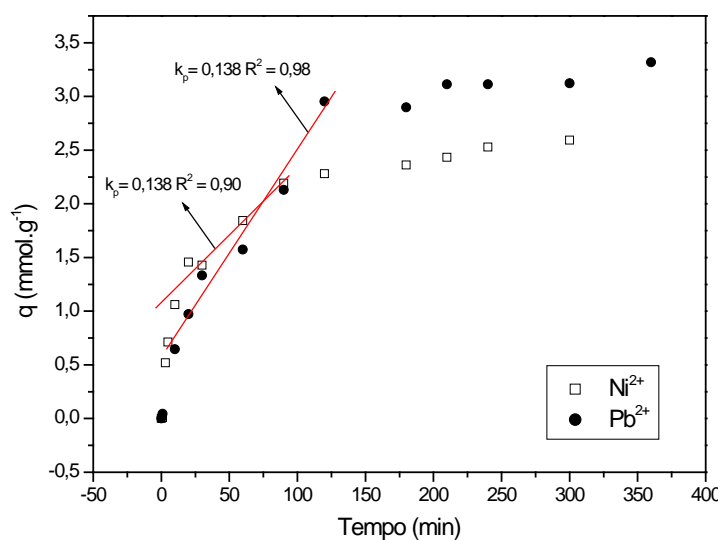


Figura 3 - Cinética de bioadsorção de Ni^{2+} e Pb^{2+} pelo biopolímero alginato extraído da alga.

Tabela 1: Coeficientes dos modelos ajustados.

Metal	Pseudo-primeira ordem			Pseudosegunda ordem		
	q_t	k_1	R^2	q_t	k_2	R^2
Pb^{2+}	3,233	0,014	0,979	3,943	0,004	0,980
Ni^{2+}	2,363	0,042	0,953	2,624	0,022	0,983

(a) Pb^{2+} pseudo-primeira ordem(b) Pb^{2+} pseudosegunda ordem(c) Ni^{2+} pseudo-primeira ordem(d) Ni^{2+} pseudosegunda ordemFigura 4 - Ajuste dos modelos a cinética de bioadsorção de Ni^{2+} e Pb^{2+} em esferas de alginato.Figura 5 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para bioadsorção de Ni^{2+} e Pb^{2+} em esferas de alginato.

O estudo de equilíbrio, Figura 5, mostra uma maior afinidade e capacidade de adsorção do alginato extraído por chumbo, indicando maior afinidade dos grupos carboxílicos do alginato por este íon.

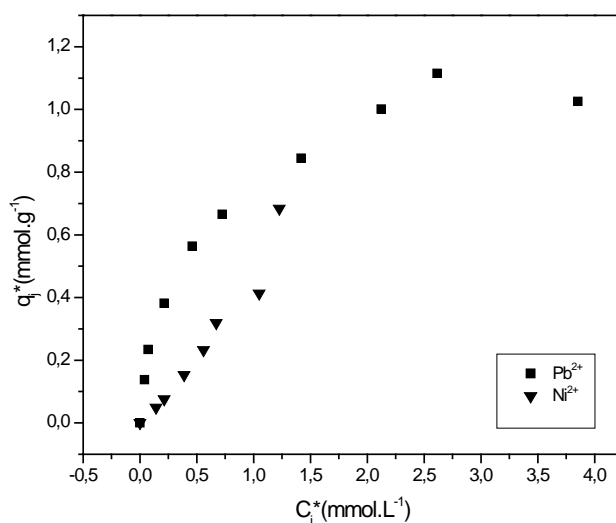


Figura 6 - Isoterma de equilíbrio de bioadsorção de Ni²⁺ e Pb²⁺ pelo biopolímero alginato.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por FTIR indicaram a presença dos grupos carboxílicos dos ácidos manurônico e gulurônico mostrando que a extração do biopolímero alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* foi eficiente. Pela cinética do processo verificou-se que a bioadsorção dos íons Pb²⁺ e Ni²⁺ em esferas de alginato de cálcio é favorável, nas concentrações estudadas, com maior afinidade pelos íons chumbo. Os resultados apontam ainda para o potencial de utilização do alginato na remoção de íons metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEN, J. P., E YANG, L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis. *Langmuir*, v. 22, p. 8906-8914, 2006.
2. DAVIS, T. A., LLANES, F., VOLESKY, B., DIAZ-PULIDO, G., MCCOOK, L., MUCCI, A. H-NMR Study of Na alginates extracted from *Sargassum* spp. in relation to metal biosorption. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 110, p. 75-90, 2003.
3. FOUREST, E., VOLESKY, B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 67, p. 33-44, 1997.
4. FUKS, L., FILIPIUK, D., MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. *Journal of Molecular Structure*, v. 792-793, p.104-109, 2006.
5. MATHLOUTHI, M., E KOENIG, J. L. Vibrational Spectra of Carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 44, p.7-66, 1986.
6. MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. *FAO Fisheries Technical Papers*, p. 58-115, 1987.
7. PERCIVAL, E. G. V.; MCDOWELL, R. H. *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*. Academic Press, London 1967.
8. SHENG, P. X., TING, Y.-P., CHEN, J. P., HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. *Journal Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 131-141, 2004.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas.