



# BIOADSORÇÃO DE ALUMÍNIO EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO O RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA ALGA SARGASSUM FILIPENDULA

**Palavras-Chave:** Bioadsorção, Resíduo, Alumínio, Alga marinha

**Autoras:**

**LETÍCIA NUNES TSUDA [UNICAMP]**

**Co-orientadora: HELOISA PEREIRA DE SÁ COSTA [UNICAMP]**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA [UNICAMP]**

## 1. INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal não essencial aos organismos vivos que, em níveis elevados, pode desencadear uma série de danos à saúde humana, solos e ecossistemas aquáticos (WALTON, 2011). Ele é eliminado para o ambiente de diversas formas como, por exemplo, por meio da lama vermelha, que é um resíduo resultante do processamento da bauxita para obtenção da alumina (ANTUNES et al., 2011), ou através de efluentes eliminados pelas estações tratamento de água (MACEDO, 2001).

Diversos danos à saúde humana e ao meio ambiente estão relacionados com a exposição ao alumínio, como a ocorrência de doenças neurológicas e ósseas devido ao seu acúmulo no organismo (SARI; TUZEN, 2009), deficiência de absorção e transporte de nutrientes e água em plantas, além de mudanças do genótipo, diminuição de biomassa e da respiração celular (SKIBINIEWSKA e SKIBNIEWSKI, 2019), bem como a acidificação dos solos (SINGH et al., 2017) e bioacumulação.

Devido às crescentes questões ambientais e de saúde decorrentes, principalmente de processos produtivos, verifica-se a importância do tratamento de efluentes industriais contaminados. Atualmente, há a aplicação de métodos físico-químicos como precipitação química, troca iônica, adsorção e processos eletroquímicos (FU; WANG, 2011). No entanto, há a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de tratamentos específicos devido a uma série de desvantagens relacionadas a estes métodos, como a baixa eficiência de alguns processos, alto custo, alto consumo de energia e geração de poluição secundária (COSTA et al., 2021).

Nesse contexto, a bioadsorção vem ganhando destaque devido ao seu menor custo e alta eficiência (KRATOCHIVIL; VOLESKY, 1998), sendo tal eficiência do método destacada para baixas concentrações (WANG; CHEN, 2009). Na bioadsorção a utilização de algas marinhas como biomassa vem ganhando destaque. O alginato, um biopolímero presente na parede celular das algas sobressai como principal responsável pela bioadsorção dos metais (DAVIS et al., 2000). Contudo, pelo fato desse biopolímero ter grande aplicação nos processos industriais, surgiu o interesse em avaliar a viabilidade de utilização do resíduo gerado na extração do alginato como bioadsorvente.

Diversos estudos na literatura têm destacado o uso da alga *Sargassum filipendula*, em especial do resíduo de extração do alginato destas algas, como fonte para obtenção do resíduo para a bioadsorção de metais tóxicos, como cromo, cádmio, níquel e zinco (BERTAGNOLLI et al., 2014; SUZAKI et al., 2017; CARDOSO et al., 2017 e NISHIKAWA et al., 2020), no entanto ainda não foram encontrados estudos aprofundados sobre o seu uso para bioadsorção de alumínio. Sendo assim, este projeto teve como objetivo estudar o uso deste resíduo como bioadsorvente na bioadsorção de íons alumínio em sistema dinâmico de leito fixo.

## 2. METODOLOGIA

Inicialmente, foi realizada a extração do alginato, de acordo com a metodologia proposta por McHugh (1987). O bioadsorvente obtido foi classificado em peneiras para obtenção de partículas com diâmetro médio de 0,737 mm visando a sua utilização no estudo em leito fixo. Em seguida foi efetuado um estudo de especiação metálica para definir o pH no qual o metal encontra-se majoritariamente em seu estado ionizado para favorecer sua remoção.

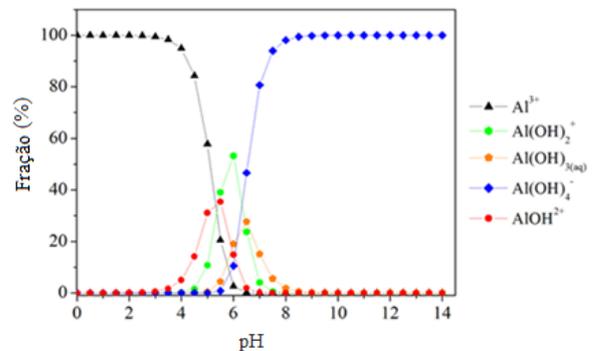
### 2.1. Estudo em leito fixo

#### 2.1.1. Especiação Metálica

O software Visual MINTEQ 3.1 foi utilizado para a construção do diagrama de especiação metálica. Os resultados obtidos para três diferentes concentrações foram muito semelhantes e, na Figura 1, pode ser observado o diagrama para a concentração de 3mmol/L.

Na Figura 1 nota-se que, para valores de pH abaixo de 3, há presença somente de íons  $Al^{3+}$ . Para valores na faixa de pH entre 3 e 5, há a formação, em pequenas quantidades, das espécies  $AlOH^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$  e, para pH acima de 5, há formação da sua forma precipitada  $Al(OH)_4^-$ . O valor de pH igual a 4 foi adotado visto que o alumínio encontra-se, em sua maior parte, na forma iônica.

**Figura 1** - Diagrama de especiação metálica para solução metálica com concentração 3 mmol/L.



#### 2.1.2. Estudo da vazão e da concentração inicial

Um estudo fluidodinâmico foi realizado a fim de obter a vazão que apresentasse os melhores resultados com relação à eficiência do processo. Os ensaios foram conduzidos utilizando uma coluna de vidro com 0,7 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura. A coluna foi conectada a uma bomba peristáltica (Masterflex) que produzia uma vazão ascendente através do leito fixo. A coluna foi preenchida com 0,3 g de bioadsorvente pré-hidratado. Foi utilizado um coletor de fração automático (FC 203, Gilson) para coletar as amostras em intervalos de tempo pré-estabelecidos, as quais tiveram suas concentrações analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica. Com os dados obtidos foi elaborada a curva de ruptura ( $C/C_0 \times t$ ) para descrever o comportamento cinético, sendo  $C$  a concentração do íon metálico do  $Al^{3+}$  em cada tempo na saída da coluna (mmol/L), e  $C_0$  a concentração inicial do íon na entrada da coluna (mmol/L). Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 298,15 K e com pH igual a 4 definido pela especiação metálica.

Na curva de ruptura, dois pontos são observados: o Ponto de Ruptura, que representa o momento no qual a concentração na saída corresponde a cerca de 5% da concentração na entrada, e o Ponto de Exaustão ou Ponto de Saturação, que representa o momento no qual a concentração na saída atinge aproximadamente 95% da concentração de alimentação (GEANKOPLIS, 1993). Além disso, foi verificada a Zona de Transferência de Massa (MTZ) que consiste na zona do leito onde ocorre a maior remoção dos íons metálicos.

Os parâmetros de eficiência calculados a partir da curva de ruptura foram: quantidade de íons alumínio retida no leito até o ponto de ruptura ( $q_r$ ), até o ponto de saturação ( $q_s$ ), comprimento da MTZ, porcentagem de remoção total no leito até o ponto de ruptura ( $\%R_r$ ) e até o ponto de saturação ( $\%R_s$ ). Esses parâmetros foram calculados pelas Equações 1-5.

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (1) \quad \%R_r = \left(\frac{q_r m}{C_0 Q t_r}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$q_s = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2) \quad \%R_s = \left(\frac{q_s m}{C_0 Q t_s}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$MTZ = \left(1 - \frac{q_r}{C_0}\right) H_t \quad (3)$$

Para o estudo fluidodinâmico foi fixada uma concentração inicial de 1mmol/L sendo que a coluna foi alimentada com três vazões distintas: 0,5, 0,8 e 1,0 mL/min. Por meio da análise das curvas de ruptura e da

comparação dos parâmetros de eficiência (Equações 1-5), foi possível identificar a vazão mais favorável a bioadsorção do alumínio.

Definido o valor da vazão na coluna de adsorção, foram realizados testes para diferentes concentrações iniciais: 0,5, 0,8 e 1,0 mmol/L. Assim como na determinação da melhor vazão, os parâmetros apresentados nas Equações 1-5 também foram comparados a fim de identificar a concentração inicial que proporcionou a melhor eficiência para adsorção do metal.

## 2.2. Modelagem matemática

Os modelos de Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), Clark (1987), Yan et al. (2001) e DualSD (DE ANDRADE et al., 2020) foram ajustados aos dados experimentais para definir aquele que melhor descreve o comportamento do sistema de bioadsorção estudado. Para isso, foram utilizados os softwares Origin 8 e Maple 17. A análise de ajuste foi feita principalmente por meio da comparação dos parâmetros de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e do critério de informação de Akaike (AICc), bem como pela comparação das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente e daquelas geradas por cada um dos modelos.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Ensaios de bioadsorção em coluna de leito fixo

#### 3.1.1. Estudo da vazão e da concentração inicial

O estudo fluidodinâmico foi realizado de acordo com o descrito na metodologia. Comparando-se os resultados obtidos, a partir das curvas de ruptura e dos parâmetros de eficiência (Tabela 1) pôde-se concluir que a vazão de 0,5 mL/min forneceu uma melhor eficiência ao processo.

O resultado observado corrobora outros estudos de bioadsorção de metais tóxicos em sistema dinâmico de leito fixo utilizando o mesmo bioadsorvente, os quais demonstram que menores valores de vazão permitem que o adsorbato esteja disponível por mais tempo na coluna, favorecendo a remoção devido às interações dos íons com os grupos funcionais do resíduo da extração do alginato (MOINO et al., 2017; FREITAS et al., 2018).

Tabela 1- Parâmetros de eficiência calculados para diferentes condições de operação.

Vazão (mL/min)	1,0	0,8	0,5	0,5	0,5
Concentração inicial (mmol/L)	1,0	1,0	1,0	0,8	1,5
$q_r$ (mmol/g)	0,165	0,162	0,302	0,184	0,141
$q_s$ (mmol/g)	0,349	0,412	0,372	0,285	0,412
MTZ (cm)	3,68	4,26	1,32	2,48	4,59
% $R_r$	90,47	88,00	93,46	92,69	85,31
% $R_s$	33,91	35,88	70,66	54,58	32,04

Estabelecido o valor de vazão igual a 0,5 mL/min, a fim de identificar a concentração que mais favorecesse a remoção de alumínio da solução, foi realizado o estudo para três diferentes valores de concentração inicial: 0,8, 1,0 e 1,5 mmol/L. De forma análoga ao estudo da vazão, comparando-se os resultados, pôde-se concluir que, para uma vazão de 0,5 mL/min, a concentração inicial que resultou em uma melhor eficiência do processo foi igual a 1 mmol/L. Sendo assim, tais valores foram definidos como condição otimizada para o processo.

Analisando a Tabela 1, que mostra valores calculados para os parâmetros de eficiência a diferentes vazões e concentrações iniciais, pode-se verificar que, na condição otimizada, a Zona de Transferência de Massa (MZZ) teve um valor relativamente baixo se comparado aos demais, o que demonstra uma menor resistência à transferência de massa na condição estabelecida. Observa-se ainda que para a quantidade de íons alumínio retida no leito até o ponto de ruptura ( $q_r$ ), para a porcentagem de remoção total no leito até o ponto de ruptura (% $R_r$ ) e até o ponto de saturação (% $R_s$ ) os valores também foram mais altos se comparados às demais concentrações.

### 3.2. Modelagem matemática

A modelagem matemática foi realizada com o objetivo de se obter uma previsão do comportamento do sistema, visando uma possível ampliação de escala do sistema. A análise da modelagem foi realizada, principalmente, avaliando as capacidades adsorptivas de cada modelo ( $q_s$ ) e os valores dos parâmetros  $R^2$  e AICc. Para as capacidades adsorptivas, quanto mais próximos os valores calculados dos experimentais, melhor a previsão. Já para  $R^2$  e AICc, os melhores resultados são para valores mais próximos de 1 e para os menores valores (ou mais negativos), respectivamente.

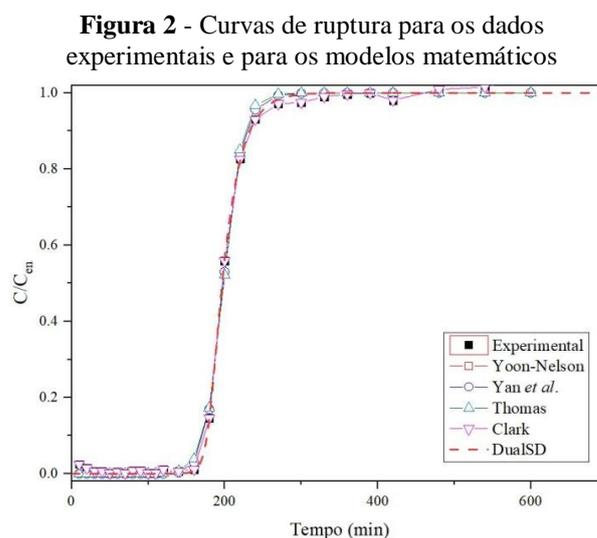
Para a condição otimizada, ou seja, para uma vazão de 0,5 mL/min e concentração inicial de 1 mmol/L, os parâmetros obtidos por meio da modelagem matemática para cada um dos modelos estão apresentados na Tabela 2. De um modo geral, todos os modelos apresentaram valores satisfatórios de  $R^2$ , superiores a 0,95. No entanto o melhor resultado obtido foi o de 0,9993 para o modelo DualSD, o qual também apresentou o menor valor para o parâmetro de Akaike (AICc), igual a -227,192. Este modelo também apresentou um  $q_{s,pred}$  mais próximo do experimental, sendo assim, o modelo DualSD foi o que melhor previu o comportamento do sistema dinâmico em leito fixo para remoção dos metais. O melhor ajuste deste modelo sugere que a remoção dos metais é regida por duas constantes cinéticas,  $K_{S,1}$  e  $K_{S,2}$ .

É possível observar também que o modelo de Yan et al. mostrou resultados bastante promissores, com valores de  $R^2$  e AICc iguais a 0,9984 e -217,391, respectivamente. Esse modelo foi desenvolvido com o intuito de reduzir erros no modelo de Thomas, o que de fato se verifica, uma vez que na Tabela 2 é observada uma melhoria nos valores de  $R^2$  e AICc do modelo de Thomas para o de Yan et al. Os resultados indicam ainda que o modelo de Yan et al também poderia ser usado para prever o comportamento do sistema no processo de adsorção de alumínio utilizando o resíduo da extração do alginato. De fato, alguns trabalhos na literatura demonstram a aplicabilidade do modelo de Yan et al na remoção de metais tóxicos pelo processo de adsorção (MOINO et al., 2017; CARDOSO et al., 2018; NISHIKAWA et al., 2020).

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de ruptura para cada um dos modelos matemáticos analisados e para os resultados experimentais, nas condições otimizadas. Nela, é possível observar que todos os modelos tiveram um bom ajuste, o que corrobora os valores altos de  $R^2$  obtidos e os valores baixos e negativos de AICc.

**Tabela 2** - Parâmetros calculados para cada um dos modelos matemáticos analisados.

Modelos	Parâmetros	
<b>Experimental</b>	$q_s$ (mmol/L)	<b>0.372</b>
<b>Yoon-Nelson</b>	$K_{YN}$ (1.min <sup>-1</sup> )	0.0827
	$q_{YN}$ (mmol/g)	0.3316
	$\tau$ (min)	198.93
	$R^2$	0.9984
	AICc	-207.473
<b>Yan et al.</b>	$a_Y$	162.484
	$q_Y$ (mmol/g)	0.3309
	$R^2$	0.9987
	AICc	-215.391
<b>Thomas</b>	$K_{TH}$ (L.mmol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.0827
	$q_{TH}$ (mmol/g)	0.3316
	$R^2$	0.9983
	AICc	-207.473
<b>Clark</b>	A	2858030
	$r$ (mg <sup>-1</sup> )	0.0652
	$R^2$	0.9789
	AICc	-142.293
<b>DualSD</b>	$D_a$	0.06932
	$\alpha$	0.3244
	$K_{S,1}$	0.05295
	$K_{S,2}$	$6.26 \times 10^{-4}$
	$q_{s,pred}$ (mmol/g)	0.379
	$R^2$	0.9993
	AICc	-227.192



## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através do diagrama de especiação metálica indicam que o pH de trabalho deve ser até em torno de 5,5, porém buscando uma maior porcentagem de presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  o pH de estudo foi definido em 4. O ensaio fluidodinâmico para o estudo dos efeitos da vazão, realizado por meio da análise da curva de ruptura e dos parâmetros de eficiência calculados, mostrou que a vazão de 0,5 mL/min acarreta uma maior eficiência para o processo. Já para o estudo do efeito da concentração inicial, a análise da curva de ruptura e os resultados obtidos para os parâmetros de eficiência mostraram que uma maior eficácia no processo seria obtida para uma concentração de 1,0 mmol/L. Modelos matemáticos foram aplicados a fim de avaliar aquele que melhor descreve o processo. Após uma análise comparativa, foi definido que o modelo DualSD melhor prediz o comportamento do sistema na remoção de alumínio no processo de adsorção. Finalmente, pode-se verificar que o bioadsorvente avaliado apresenta um bom potencial para uso na remoção de íons  $\text{Al}^{3+}$ .

---

## BIBLIOGRAFIA

- ANTUNES, M. L. P.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. 3rd Internacional workshop advances in cleaner production, p. 10, 2011.
- BERTAGNOLLI, C. et al. Sargassum filipendula alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics. *Carbohydrate Polymers*, v. 111, p. 619–623, out. 2014.
- CARDOSO, S. L. et al. Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. *Journal of Cleaner Production*, v. 165, p. 491–499, nov. 2017.
- CARDOSO, S. L. et al. Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 93, n. 4, p. 1183–1189, abr. 2018.
- CLARK, R. M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science & Technology*, v. 21, n. 6, p. 573–580, jun. 1987.
- COSTA, H. P. DE S.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Biosorption of aluminum ions from aqueous solutions using non-conventional low-cost materials: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, n. November 2020, p. 101925, 2021.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, nov. 2003.
- DE ANDRADE, J. R. et al. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. *Journal of Molecular Liquids*, v. 312, p. 113427, ago. 2020.
- FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Batch and Fixed Bed Biosorption of Copper by Acidified Algae Waste Biomass. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 34, p. 11767–11777, 2018.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.
- KRATOCHVIL, D. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, v. 16, n. 7, p. 291–300, 1 jul. 1998.
- MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of alginates. In: *FAO Fisheries Technical Paper - T288*. Rome: [s.n.], p. 58–115.
- MOINO, B. P. et al. Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed in packed bed. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, n. 11, p. 2120–2128, 2017.
- NISHIKAWA, E. et al. New perception of the continuous biosorption of cadmium on a seaweed derivative waste. *Journal of Water Process Engineering*, v. 36, p. 101322, ago. 2020.
- SARI, A.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 973–979, 2009.
- SKIBNIEWSKA, E.; SKIBNIEWSKI, M. Aluminum, Al. In: *Mammals and Birds as Bioindicators of Trace Element Contaminations in Terrestrial Environments*. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 413–462.
- SUZAKI, P. Y. R. et al. Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 389–400, out. 2017.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, out. 1944.
- WALTON, J. R. Bioavailable Aluminum: Its Metabolism and Effects on the Environment. In: *Encyclopedia of Environmental Health*. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 343–352.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology*, v. 19, n. 1, p. 25–43, 7 fev. 2001.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 45, n. 8, p. 509–516, 4 ago. 1984.