

## **BIOSSORÇÃO DOS ÍONS NÍQUEL E COBRE PELO BIOSSORVENTE IMOBILIZADO A PARTIR DA ALGA MARINHA SARGASSUM SP.: ANÁLISE TERMODINÂMICA**

Rodolfo Babeto Casado (PIBIC/CNPq/UEM), Orientadora: Eneida Sala Cossich, e-mail: rodolfocasado28@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia /Maringá, PR.

**Engenharia Química – Tratamentos e aproveitamento de rejeitos.**

**Palavras-chave:** bioissorção, isoterma, termodinâmica

### **Resumo:**

Os metais pesados são elementos potencialmente poluidores e presentes em efluentes de diversas atividades industriais. Efluentes contendo metais pesados devem, então, ser tratados de forma que as concentrações de metais não ultrapassem as estabelecidas em leis ambientais. A bioissorção é um método alternativo para a remoção de metais com elevado potencial e baixo custo, visto que a alga marinha *Sargassum sp.*, biomassa utilizada neste trabalho, é naturalmente abundante no litoral brasileiro. O objetivo deste trabalho foi produzir um material bioissorvente immobilizado na forma de esferas a partir da *Sargassum sp.* e analisar a termodinâmica inerente ao processo de bioissorção dos íons  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Os resultados obtidos foram promissores, obtendo isotermas do tipo favorável com elevada capacidade de bioissorção. Além disso, os resultados dos parâmetros termodinâmicos indicam um processo endotérmico e espontâneo.

### **Introdução**

Diversos segmentos da indústria, como a galvanoplastia e a mineração, produzem efluentes contaminados por íons metálicos. Existem vários métodos para a remoção desses contaminantes, sendo a precipitação química o método mais convencional. Entretanto, os métodos convencionais podem apresentar baixa eficiência ou elevados custos para remoção de íons metálicos em soluções bastante diluídas. Desse modo, métodos alternativos utilizando biomassas têm sido propostos. Em particular, a bioissorção vem sendo identificada como um método eficiente e promissor [1].

A bioissorção pode ser definida como a remoção passiva de poluentes utilizando materiais biológicos por meio de mecanismos físico-químicos. A ligação do metal à biomassa depende do tipo de bioissorvente, da espécie de íon metálico e sua concentração, da temperatura, do pH e da interferência iônica de outros íons na solução [2].

Estudos referentes à cinética, à termodinâmica e às isotermas têm um papel importante no entendimento do processo de adsorção de componentes

orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas, sendo que estes fatores podem ser usados para determinar as condições mais favoráveis ao processo [3].

Quando o fenômeno de adsorção atinge o equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados. Esses parâmetros englobam a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e a variação na entropia ( $\Delta S$ ). A estimativa desses parâmetros é afetada diretamente pela constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_c$ ). Na termodinâmica de adsorção, a constante de equilíbrio  $K_c$  pode derivar de constantes de várias isotermas (Langmuir, Freundlich e Henry) ou do coeficiente de partição. A adimensionalização de cada uma dessas estimativas pode levar à grandes variações nos parâmetros termodinâmicos; portanto recomenda-se que as aproximações mais apropriadas sejam escolhidas [3].

## Materiais e métodos

### *Isoterma de biossorção: efeito da temperatura e pH*

Os dados de equilíbrio de biossorção dos íons níquel e cobre foram avaliados colocando 0,1 g de biossorvente em contato com 75 mL de soluções metálicas com diversas concentrações, na faixa de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram mantidas em agitação constante e temperaturas de 20, 30 e 40 °C, ajustadas em pH 4,5. Os tempos de reação foram determinados anteriormente por meio de experimentos cinéticos de biossorção. As concentrações iniciais e no equilíbrio foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica e a capacidade de biossorção ( $q_e$ ) foi calculada conforme balanço de massa descrito na Equação 1. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais por meio do software Origin 7.0.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_s} \quad (1)$$

em que,  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e de equilíbrio na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m_s$  é a massa seca de biossorvente (g).

### *Avaliação dos parâmetros termodinâmicos*

Com os resultados obtidos nas isotermas de biossorção, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, calculou-se a constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_c$ ) a partir da constante de Henry ou coeficiente de distribuição ( $K_d$ ). Para o cálculo de  $K_d$ , foi plotado um gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $C_e$ , extrapolando até  $C_e$  igual a zero. Depois ajustou-se uma reta, sendo que a intersecção com o eixo vertical se refere ao valor de  $K_d$ . A constante de Henry, quando o estudo é realizado em solução aquosa, apresenta a unidade de grama por litro; entretanto  $K_c$  deve ser adimensional. Com isso, alguns autores sugerem a multiplicação do valor de  $K_d$  por 1.000, conforme Equação 2.

$$K_c = 1000K_d = q_e/C_e \quad (2)$$

Desta forma, os parâmetros termodinâmicos, como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e da entropia ( $\Delta S^\circ$ ), podem ser calculados de acordo com as leis da termodinâmica conforme equação de van't Hoff (Equação 3) e a relação entre os parâmetros (Equação 4).

$$\ln(K_c) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

## Resultados e Discussão

As condições de equilíbrio para a biossorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram determinadas e ajustadas aos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich e estão apresentadas na Figura 1. Observa-se que os perfis de das curvas obtidas, tanto da isoterma para a biossorção do cobre, quanto a do níquel foram consideradas favoráveis.

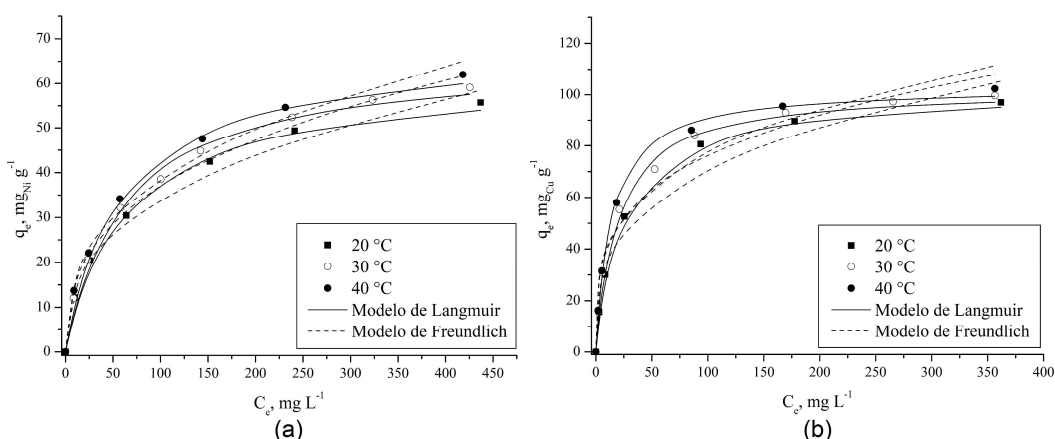


Figura 1 – Isotermas de biossorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  (a) e  $\text{Cu}^{2+}$  (b)

Em relação aos parâmetros termodinâmicos, primeiramente determinou-se  $K_d$  pelo gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  vs  $C_e$  e, com isso, calculou-se  $K_c$  por meio da Equação 2. Os dados de  $\ln(K_c)$  por  $(1/T)$  foram então plotados e obteve-se as equações de reta, que estão apresentadas na Figura 2, e correspondem à equação de Van't Hoff. Os ajustes de reta apresentados na Figura 2 foram considerados satisfatórios, conforme valor de  $R^2$ . A partir da equação de Van't Hoff, obteve-se os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  e, conseqüentemente, os valores de  $(\Delta G^\circ)$  para cada temperatura. Os parâmetros termodinâmicos calculados estão apresentados na Tabela 1. Os valores de  $\Delta H^\circ$  obtidos indicam que a biossorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  é um processo endotérmico, os valores  $\Delta S^\circ$  sugerem que a desorganização do adsorbato na interface sólido/solução é maior depois do processo e, a partir dos valores da energia livre de Gibbs, pode-se afirmar que os processos são energeticamente favoráveis nas temperaturas analisadas.

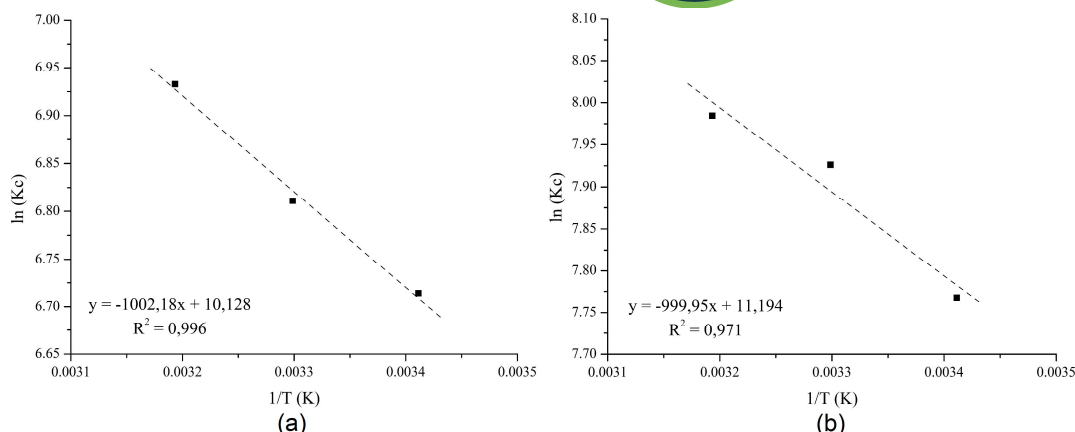


Figura 2 – Equação de van't Hoff para a biossorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  (a) e  $\text{Cu}^{2+}$  (b)

Tabela 1 – Parâmetros termodinâmicos da biossorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$

Íon	T (K)	$K_C$	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)
$\text{Ni}^{2+}$	293.15	823,9	+ 8,332	84,208	-16,353
	303.15	907,8			-17,195
	313.15	1025,3			-18,037
$\text{Cu}^{2+}$	293.15	2363,1	+ 8,314	93,071	-18,970
	303.15	2768,5			-19,901
	313.15	2935,3			-20,831

## Conclusões

Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios, uma vez que as isotermas obtidas foram do tipo favorável e o modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi o de Langmuir. Com relação aos parâmetros termodinâmicos, concluiu-se que o processo de biossorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  é um processo endotérmico, que tem maior grau de desorganização depois da biossorção e ainda ocorre de forma espontânea.

## Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) órgão financiador do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

## Referências

[1] VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical

**review on the state-of-the-art 59 of biosorption processes and future directions.** *Journal of Environmental Management*, v. 160, p. 283–296, 2015.

[2] C.J. TIEN. **biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics,** *process biochemistry*, v. 38, p. 605–613, 2002.

[3] HAI NGUYEN TRANA, B, SHENG-JIE YOUB, HUAN-PING CHAOB. **Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 2671–2682, 2016.