

REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA EM RESÍDUO DA ALGA *S. FILIPENDULLA* SUPORTADO EM MEMBRANA PAN

Palavras-Chave: ADSORÇÃO, *SARGASSUM FILIPENDULLA*, MEMBRANA PAN

Autoras:

MARINA DE OLIVEIRA MARTOVIC, FEQ – UNICAMP

HELOISA PEREIRA DE SÁ COSTA (coorientadora), FEQ – UNICAMP

Dr^a LÍVIA KATIA DOS SANTOS LIMA, FEQ – UNICAMP

Prof^a. Dr^a. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

O processo de galvanoplastia é utilizado para revestir e melhorar as propriedades de superfície de um objeto, porém gera efluentes com metais tóxicos, como cádmio, cobre, níquel e cromo, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde (LIU et al., 2016; WHO, 2017). A adsorção é uma solução eficaz, de baixo custo e simples para remover esse contaminantes.

Algas marrons ricas em alginato, como a *Sargassum filipendula*, são materiais promissores para a adsorção de metais tóxicos, devido a grupos funcionais derivados de polissacarídeos (COSTA et al., 2022; NASCIMENTO JUNIOR et al., 2020). O resíduo da extração de alginato mantém propriedades adsorptivas, sendo uma alternativa sustentável (COSTA et al., 2016; BERTAGNOLLI, 2013). Estudos destacam sua eficiência na remoção de metais como cobre, níquel, cádmio, zinco, cromo, prata e alumínio. Membranas poliméricas, como as de poliacrilonitrila (PAN), também são eficazes como adsorventes devido à estrutura porosa, que amplia a adsorção e oferece alta resistência química (CHEN et al., 2012; MOHAMMAD, 2021; NEVES et al., 2023).

Este estudo investigou o uso do resíduo de *Sargassum filipendula* como adsorvente na remoção de metais de efluentes da galvanoplastia, incorporado em membranas de PAN. O uso de membranas de PAN se deve à resultados promissores em estudos preliminares e à sua maior resistência para aplicação em ampla faixa de pH, se comparada a outros biopolímeros, como a quitosana. A combinação do resíduo de alginato incorporado à membrana de PAN visa otimizar a remoção de íons metálicos.

2. METODOLOGIA

2.1. Extração do alginato e obtenção do resíduo

O processo de extração do alginato foi conduzido seguindo os procedimentos estabelecidos por McHugh (1987). Primeiramente, 15 g de alga seca foram tratadas com 500 mL de uma solução de formaldeído a 0,4% (v/v), mantendo-se a mistura sob agitação constante de 500 rpm durante 30 minutos. Essa etapa foi essencial para clarificar o material e eliminar compostos fenólicos presentes na alga. Para remover os compostos fenólicos que ainda pudessem estar presentes, o material foi enxaguado com

água deionizada e, posteriormente, submetido à ação de 500 mL de ácido clorídrico a 0,1 mol/L, também sob agitação a 500 rpm, por um período de 2 horas.

Na sequência, o alginato foi extraído utilizando-se 350 mL de uma solução de carbonato de sódio a 2% (m/v), mantendo-se agitação constante de 500 rpm e temperatura controlada a 60 °C durante 5 horas. Após esse processo, a mistura foi filtrada manualmente por meio de filtros de polipropileno e com auxílio de uma bomba de vácuo. O resíduo retido foi lavado com água deionizada e filtrado novamente a vácuo, assegurando a completa extração do alginato. O resíduo foi então seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

2.2. Síntese das membranas de quitosana com resíduo (Incorporação)

As membranas foram preparadas com Poliacrilonitrila (PAN, 150.000 g/mol), Cloreto de Lítio (LiCl, ACS) e N,N-dimetilformamida (DMF, 99%).

Em um balão de 25 mL, sob agitação magnética, dissolveram-se 2 g de PAN, 0,22 g de LiCl e 9,92 mL de DMF a 60 °C. Paralelamente, preparou-se uma solução de resíduo de alginato em DMF, adicionando-se 3 mL de DMF a 20% de resíduo em um béquer de 5 mL, com agitação por 1 hora e armazenamento sob vácuo por 24 horas. Após o resfriamento da solução de PAN, misturou-se a solução de alginato, lavando os frascos com 1,5 mL de DMF. A mistura foi agitada por 1 hora e armazenada sob vácuo durante a noite. Adicionou-se mais 1,5 mL de DMF, mantendo a agitação por 1 hora, até obter uma mistura maleável, despejada em uma placa de Petri e submersa em água ultrapura por 10 minutos, permitindo o desprendimento da membrana. Por fim, a membrana foi transferida para um béquer de 250 mL, submersa em 100 mL de NaOH 1,5 M e mantida sob agitação a 45 °C por 1,5 hora.

2.3. Preparo das soluções de íons metálicos e análise da concentração

Os experimentos de adsorção foram conduzidos utilizando soluções sintéticas contendo íons metálicos de níquel, cobre, zinco, cádmio e cromo. Essas soluções foram preparadas com água deionizada e os respectivos sais: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ adquiridos das marcas Dinâmica e Synth (Brasil). Para ajustar o pH das soluções ao valor de 4, definido com base na especiação dos metais em questão, foram utilizadas soluções de HNO_3 nas concentrações de 0,1 mol/L e 0,5 mol/L. A quantificação dos íons metálicos presentes nas amostras foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

2.4. Ensaio cinéticos e modelagem dos dados

Nos ensaios cinéticos, as soluções contendo íons metálicos na concentração de 0,5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ foram colocadas em contato com os materiais adsorventes, sob agitação contínua, à temperatura ambiente e pH 4,0. Em intervalos regulares de tempo, as amostras retiradas, filtradas e centrifugadas, e a concentração residual dos íons metálicos na fase líquida foi determinada por EAA. Para o cálculo da capacidade de adsorção (q_t , $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), foi utilizada a Equação 1. A porcentagem de remoção (%R) foi obtida com base na Equação 2.

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))V}{m} \quad (1)$$

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Após a análise dos resultados, os dados experimentais foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO) e Elovich.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo da afinidade adsortiva

Foram realizados testes de afinidade para avaliar a capacidade adsortiva dos íons metálicos tanto das membranas de PAN (MP) quanto das membranas de PAN incorporadas com o resíduo de alginato (MI). A concentrações iniciais de solução foram de 1,00 e 0,2 mmol/L.

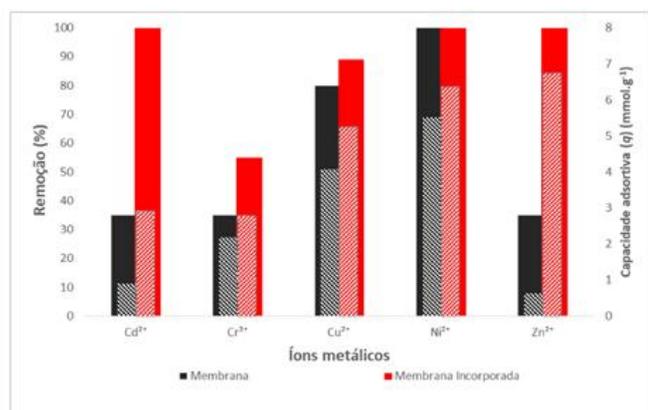
Para a concentração inicial de 1,00 mmol/L, foi utilizada uma massa média da membrana de 0,0788 g e uma massa média da membrana com resíduo de 0,02824 g. Para a concentração inicial de 0,2 mmol/L, as massas médias utilizadas foram de 0,084 g para a membrana e 0,02824 g para a membrana com resíduo. A Figura 1 traz a representação gráfica da porcentagem de remoção dos íons metálicos em diferentes concentrações iniciais (0,2 e 1,0 mmol/L) e da capacidade adsortiva desses íons pela membrana de PAN e pela membrana incorporada ao resíduo, também para as mesmas concentrações iniciais.

A partir dos resultados, observa-se que a membrana incorporada ao resíduo de alginato apresentou desempenho significativamente superior em relação à membrana pura, especialmente em soluções diluídas. Esse melhor desempenho está relacionado à presença de grupos funcionais no resíduo algal, como carboxilas e hidroxilas, que favorecem a interação com os íons metálicos. Além disso, a eficiência de remoção variou entre os íons analisados, indicando seletividade do material. Também foi constatado que a eficiência da adsorção diminuiu com o aumento da concentração inicial dos íons, possivelmente devido à saturação dos sítios ativos.

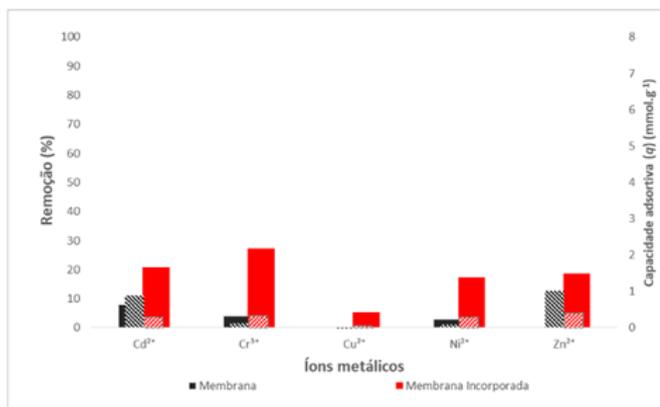
Esses resultados reforçam o potencial da membrana modificada para aplicação em tratamentos de polimento de efluentes contendo metais em baixas concentrações (COSTA et al., 2016; BERTAGNOLLI, 2013).

3.2. Ensaios cinéticos

A cinética de adsorção dos íons Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na membrana MI foi avaliada em sistema monocomponente, com concentração inicial de $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de Elovich, pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudossegunda ordem (PSO). As curvas de ajuste estão apresentadas na Figura 2, e os parâmetros obtidos para cada modelo estão reunidos na Tabela 1.



(A)



(B)

Figura 1. Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva de íons metálicos pela membrana de PAN e pela membrana de PAN incorporada com resíduo de alginato, considerando (A) a concentração inicial de 0,2 mmol/L e (B) a de 1,0 mmol/L. As barras sólidas representam a porcentagem de remoção (%) e as barras hachuradas representam a capacidade adsortiva (q).

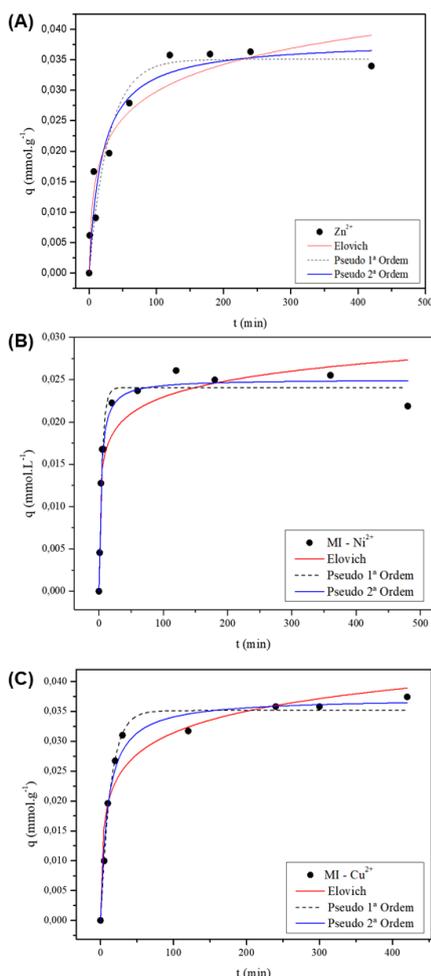


Figura 2. Curvas cinéticas e ajuste dos modelos de Elovich, pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção em MI de (A) Zn^{2+} , (B) Ni^{2+} e (C) Cu^{2+} .

Modelo	Parâmetro	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
	q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,035	0,025	0,034
Elovich	a (mmol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	0,006	0,103	0,022
	Erro Padrão	0,004	0,121	0,017
	b (g.mmol ⁻¹)	154,1	359,9	191,9
	Erro Padrão	25,12	66,03	31,25
	R ²	0,922	0,864	0,925
PPO	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,035	0,024	0,035
	Erro Padrão	0,002	0,001	0,001
	k_1 (min ⁻¹)	0,034	0,216	0,074
	Erro Padrão	0,008	0,024	0,007
PSO	R ²	0,913	0,970	0,983
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,038	0,025	0,037
	Erro Padrão	0,003	0,001	0,001
	k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	1,351	13,11	2,863
	Erro Padrão	0,482	2,091	0,493
	R ²	0,928	0,975	0,977

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} em MI.

Os valores de capacidade adsorptiva q_{exp} foram utilizados como base para avaliar a adequação dos modelos cinéticos aplicados. Os dados obtidos indicam que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou o melhor ajuste na maioria dos casos, com elevados coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,928$). Esse desempenho sugere que o processo de adsorção é predominantemente controlado por interações químicas, possivelmente envolvendo trocas eletrônicas entre os íons metálicos e grupos funcionais ativos, como carboxilas e hidroxilas, presentes na superfície do material adsorvente, provenientes do resíduo de alginato (FREITAS et al., 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem também apresentou bom ajuste, com coeficientes de correlação $R^2 \geq 0,913$. Já o modelo de Elovich, embora tenha exibido valores de R^2 satisfatórios, é mais apropriado para sistemas com superfícies heterogêneas e processos adsorptivos lentos e progressivos, o que pode justificar seu ajuste intermediário (SÖĞÜT; GÜLCAN, 2023).

Os tempos de equilíbrio variaram entre 120 e 180 minutos. Para Zn^{2+} e Cu^{2+} , o equilíbrio foi atingido por volta de 120 minutos, enquanto para Ni^{2+} esse tempo foi um pouco maior, cerca de 180 minutos. Essa diferença pode estar relacionada às propriedades específicas dos íons e à estrutura da membrana, como distribuição de poros e sítios ativos em sua superfície.

3.3. Análises Térmicas (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) da membrana MI revelou quatro etapas principais de decomposição, identificadas por inflexões na curva de perda de massa e picos na DTG, conforme mostrado na Figura 3.

As perdas de massa ocorreram em quatro etapas: (1) entre 30–150 °C, com perda de 6–8% devido à maior retenção de umidade por grupos polares; (2) de 150–250 °C, com perda de 8–10% relacionada à degradação de microrganismos, compostos voláteis e início da decomposição dos polissacarídeos; (3) de 250–400 °C, com sobreposição da degradação da matriz PAN e do resíduo

orgânico, totalizando 25–30% de perda; e (4) entre 400–600 °C, com perdas finais (10–15%) atribuídas à descarbonatação e à decomposição de resíduos orgânicos e inorgânicos.

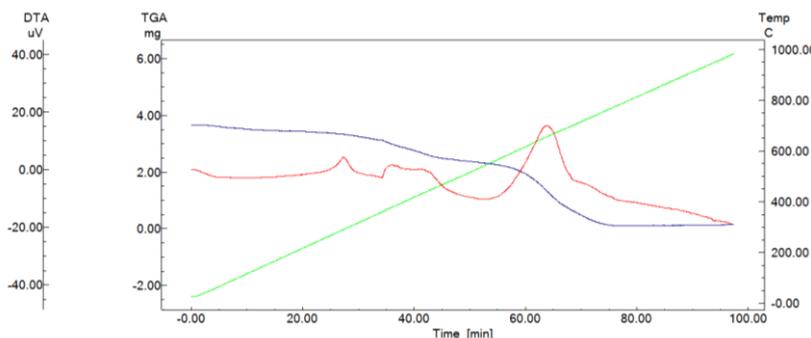


Figura 3. Análise termogravimétrica da membrana incorporada.

efluentes de galvanoplastia. A membrana incorporada (MI) apresentou desempenho superior à membrana pura (MP), principalmente para os íons Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , o que reforça a importância dos grupos funcionais presentes no resíduo algal, como carboxilas e hidroxilas, na interação com os metais. Os testes cinéticos mostraram que o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, sugerindo que o processo de adsorção é controlado principalmente por interações químicas. O tempo necessário para atingir o equilíbrio variou entre 120 e 180 minutos, dependendo do íon, o que também está relacionado às características específicas de cada metal e à estrutura da membrana. De forma geral, os resultados confirmam que a incorporação do resíduo algal em membranas de PAN é uma alternativa promissora, sustentável e eficiente para o tratamento de águas contaminadas por metais potencialmente tóxicos. As análises térmicas indicaram que a membrana MI sofreu perdas de massa em quatro etapas distintas, refletindo os processos sucessivos de evaporação, degradação orgânica e decomposição final dos constituintes do material.

5. BIBLIOGRAFIA

- BERTAGNOLLI, C. Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. 128p. Tese (Doutorado).
- COSTA, B. T. et al. Chromium adsorption using *Sargassum filipendula* algae waste from alginate extraction: Batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 11, p. 100–110, 2022.
- COSTA, C. S. D. et al. Characterization of the residue from double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 133–138, 2016.
- FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: kinetic and equilibrium study. *Applied Clay Science*, v. 137, p. 69–76, 2017.
- LIU, C. et al. A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. *Journal of Water Process Engineering*, v. 11, p. 143–151, jun. 2016.
- McHUGH, D. J. The extraction of alginate from seaweed. *Journal of Applied Phycology*, v. 5, p. 307–313, 1987.
- MOHAMMAD, N.; ATASSI, Y. Enhancement of removal efficiency of heavy metal ions by polyaniline deposition on electrospun polyacrylonitrile membranes. *Water Science and Engineering*, v. 14, p. 129–138, 2021.
- NASCIMENTO JUNIOR, W. J. N.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Competitive fixed-bed biosorption of Ag(I) and Cu(II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 10, p. 100–110, 2020.
- NEVES, T. F. et al. Synergetic effect on the adsorption of cationic and anionic emerging contaminants on polymeric membranes containing modified-graphene oxide: Study of mechanism in binary systems. *Journal of Molecular Liquids*, v. 383, art. 122045, 2023.
- SÖĞÜT, K.-H.; GÜLCAN, M. Adsorption: basics, properties, and classification. In: *Adsorption through Advanced Nanoscale Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2023. p. 3–21.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. 4 ed. Geneva: WHO Press, 2017.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos foi possível comprovar que o uso do resíduo da alga *Sargassum filipendula*, incorporado em membranas de PAN é uma estratégia eficiente para a remoção de íons metálicos de