



## REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE METAIS TERRAS-RARAS E NOBRES DE SOLUÇÃO AQUOSA POR BIOADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS E PARTÍCULAS POLIMÉRICAS DE SERICINA E ALGINATO COMO ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Fernando Fernandes De Oliveira Junior\*, Gustavo Henrique Rodrigues\*, Mariane Vitoria Alves Ribeiro\*, Talles Barcelos da Costa, Giani de Vargas Brião, Thiago Lopes da Silva, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

### Resumo

Neste projeto de iniciação científica investigou-se a bio/adsorção de íons metálicos nobres e terras-raras usando como bioadsorvente as partículas de sericina e alginato e como adsorvente a vermiculita expandida. A sericina utilizada para formação dos bioadsorventes poliméricos foi extraída do casulo do bicho-da-seda. Os ensaios cinéticos de bioadsorção de paládio e lantânio em partículas de sericina e alginato, bem como os ensaios de adsorção dos metais neodímio e ítrio em vermiculita expandida mostraram que os materiais adsorventes apresentaram cinética rápida e atingiram excelentes capacidades de adsorção, indicando sua potencial aplicação para o tratamento de efluentes ricos em metais terras-raras e nobres.

### Introdução

Os metais terras-raras (MTRs) e nobres apresentam inúmeras aplicações que contribuem para importantes setores, das quais se destacam a produção de lasers, lentes, super-ímãs, vidros e cerâmicas, micro-ondas, sensores, corantes, revestimentos, condutores eletrônicos, catalisadores de craqueamento e oxidação, joalheria e materiais biomédicos (Das & Das, 2013; Nagarjuna et al., 2017).

Devido ao alto valor agregado destes metais, busca-se recuperar os MTRs e metais preciosos, como o paládio, de fontes secundárias mesmo em baixas concentrações. Em sistemas diluídos, a bio/adsorção é atrativa devido a sua simplicidade e eficiência de remoção e recuperação de íons metálicos (Anastopoulos et al., 2016).

As partículas de sericina e alginato, polímeros naturais, se destacam como bioadsorventes por serem renováveis, abundantes e de baixo custo. Por outro lado, a vermiculita expandida, um argilo-mineral, destaca-se pela não toxicidade, alta capacidade de troca iônica e também pelo seu baixo custo.

Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar o estudo cinético da bio/adsorção dos íons

terras-raras  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , além do íon metálico precioso  $\text{PdCl}_4^{2-}$  usando materiais bio/adsorventes alternativos de baixo custo. As partículas de blenda entre sericina e alginato reticuladas quimicamente com PEG e PVA foram avaliadas nos ensaios cinéticos de bioadsorção de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  e  $\text{La}^{3+}$ , respectivamente. A vermiculita expandida foi investigada em experimentos de cinética de adsorção dos íons terras-raras  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ .

## **Metodologia**

As partículas de sericina e alginato foram preparadas de acordo com as metodologias descritas por Silva et al. (2016) e Santos et al. (2018). Os casulos do bicho-da-seda da espécie *Bombyx mori* fornecidos pela empresa BRATAC (Londrina/PR) foram limpos e cortados. A extração da sericina foi realizada na proporção de 4:100 (m/V) em autoclave a  $1,0 \text{ kgf/cm}^2 \sim 120^\circ\text{C}$  por 40 min. A solução de sericina extraída foi estabilizada à temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) por 12 h e congelada/descongelada por 24 h para o fracionamento da sericina. A concentração da sericina foi ajustada por diluição para 2,5% (m/V). Duas blendas de sericina e alginato foram preparadas pela adição de alginato de sódio 2,0% (m/V) e diferentes agentes reticulantes: álcool polivinílico (PVA) ou éter polietilenoglicol diglicídico (PEG). A blenda foi gotejada em solução de nitrato de cálcio 4,1% (m/V) para formar as partículas de SAPVA e SAPEG. Após esse processo, as partículas foram lavadas em água deionizada e reticuladas termicamente em estufa a 40 e  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

A vermiculita expandida foi doada pela empresa Brasil Minérios SA. A vermiculita expandida foi peneirada e a fração retida entre as malhas 16 e 24 mesh (abertura = 0,855 mm) foi utilizada nos experimentos de adsorção.

Nos experimentos de adsorção, uma massa pré-determinada de bio/adsorvente foi colocada em contato com um volume de solução contendo o metal de interesse e agitada constantemente em agitador magnético, conforme as condições experimentais da Tabela 1. Foram retiradas alíquotas em intervalos pré-determinados de tempo e as mesmas foram centrifugadas e filtradas. A concentração de MTR foi determinada por espectrofotometria de UV-visível utilizando a metodologia apresentada por Granados-Correa et al. (2013).

A capacidade de adsorção ( $q_t$ ) e o percentual de remoção ( $\%R$ ), foram determinados pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_t = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

$$\%R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo,  $C_0$  a concentração inicial (1 mmol/L);  $C_t$  a concentração de metal a cada instante de tempo (mmol/L);  $V$  o volume da solução metálica utilizada no ensaio (L);  $m$  a massa de adsorvente (g).

Tabela 1: Condições experimentais dos ensaios cinéticos

Bio/adsorventes	Metal	$C_0$ (mmol/L)	$T$ (°C)	Agitação (rpm)	Dosagem (g/L)	$pH$
SAPEG	Pd	1,0	25	200	10	2,5
SAPVA	La				10	5,0
VE	Nd				14	3,5
VE	Y				10	4,5

O preparo de soluções contendo terras raras (TR) foi realizado pela dissolução dos sais de nitrato hexahidratado ( $TR(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). A solução do metal nobre paládio foi preparada pela dissolução do sal de cloreto de paládio II,  $PdCl_2$ . O *software* Visual MINTEQ<sup>®</sup> 3.0 foi utilizado para determinar os pHs adequados para os ensaios de cinética de bio/adsorção dos íons terras-raras, por meio de diagramas de especiação metálica para os íons terras-raras lantânio, neodímio e ítrio, na concentração de 1.0 mmol/L, mesma dos ensaios cinéticos. Em relação ao metal precioso paládio, o pH adotado foi de 2,5, uma vez que nesta faixa é possível garantir que o paládio se encontra em sua forma iônica solúvel (Tsezos et al., 1996).

## Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as partículas de SAPEG e SAPVA e vermiculita expandida, utilizadas como bio/adsorventes. As partículas de sericina e alginato apresentaram um formato mais esférico e regular do que a vermiculita expandida, cujas partículas tem formato “fole” pela intercalação das camadas de silicato.

Figura 1: Aspecto visual das partículas de SAPEG, SAPVA e VE.



A partir da Figura 2 (a), (b) e (c), verifica-se que a fração iônica solúvel dos íons terras-raras ocorre em pH inferior a 6,5 para o lantânio e neodímio, e 6,0 para o ítrio. Com isso, para avaliar a bio/adsorção desses íons terras-raras nos estudos cinéticos, o pH foi ajustado e controlado durante os experimentos em 5,0 para o  $La^{3+}$ , 3,5 para o  $Nd^{3+}$  e 4,5 para o  $Y^{3+}$ . Nestes valores de pH é seguro afirmar que apenas as espécies solúveis iônicas desses MTRs estão presentes. Este procedimento foi adotado para evitar a precipitação química que pode ocorrer aos íons terras-raras e, também, evitar a formação das espécies  $LaOH^{2+}$ ,  $NdOH_4^-$ ,  $Nd_2(OH)_2^{4+}$ ,  $NdOH^{2+}$ ,  $Y_2(OH)_2^{4+}$  e  $YOH^{2+}$ , em pH superior a 6,0.

Figura 2: Especificação metálica em função do pH para os MTRs La (a), Nd (b) e Y (c).

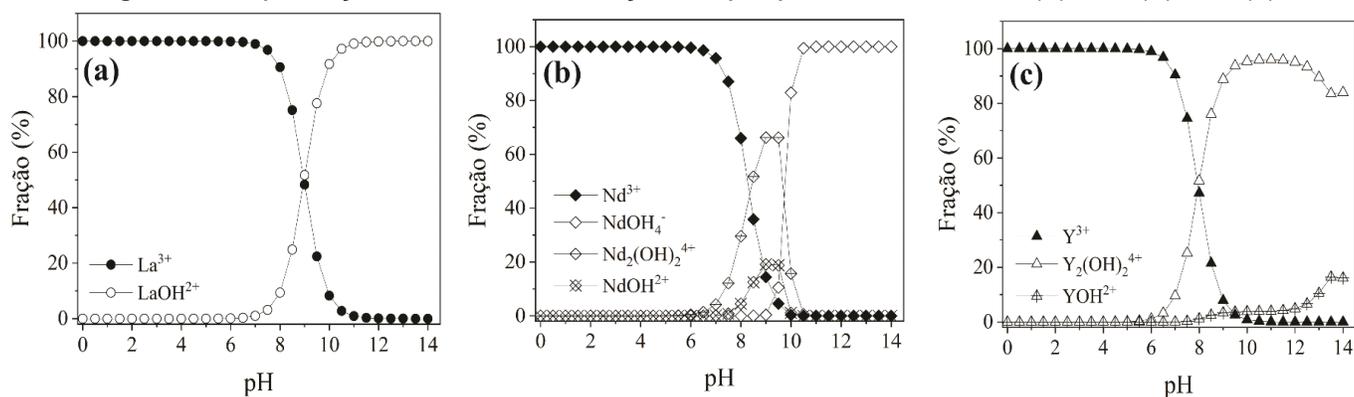
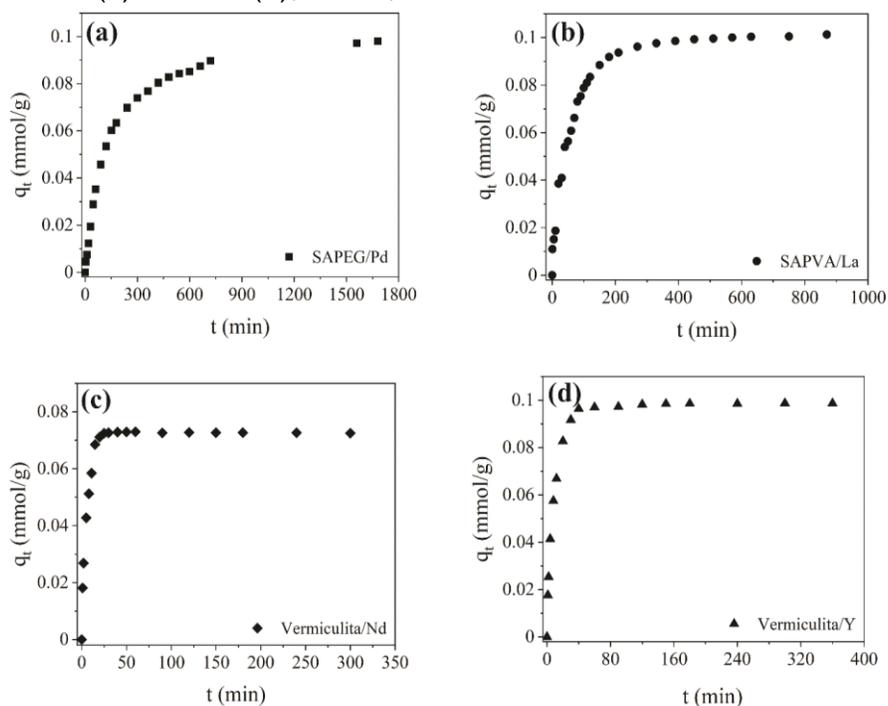


Figura 3: Cinéticas de bio/adsorção dos sistemas SAPEG-Pd (a), lantânio em partículas de SAPVA-La (b), VE-Nd (c) e VE-Y (d),  $C_0 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .



De acordo com a Figura 3 (a), (b), (c) e (d), observa-se que para o sistema SAPEG-Pd o tempo necessário para alcançar o equilíbrio foi de 600 min atingindo uma capacidade de adsorção de 0,098 mmol/g. Para o sistema SAPVA-La, o tempo para alcançar o equilíbrio foi de 270 min e o  $q_e$  foi 0,101 mmol/g. Já para os sistemas VE-Nd e VE-Y, a condição de equilíbrio foi atingida em 25 e 60 min, com capacidades de adsorção de 0,072 e 0,094 mmol/g, respectivamente. Além disso, a partir da inclinação das curvas cinéticas, observa-se que inicialmente a taxa de bio/adsorção é alta e a mesma diminui conforme se aproxima da condição de equilíbrio.

## **Conclusões**

Neste estudo foram realizados ensaios cinéticos de adsorção dos sistemas SAPEG/Pd, SAPVA/La, VE/Nd e VE/Y. A cinética dos sistemas com vermiculita expandida como adsorvente é mais rápida do que a dos sistemas que utilizaram partículas de sericina e alginato. No entanto, as maiores capacidades de adsorção foram alcançadas quando aplicadas as partículas SAPEG e SAPVA. Portanto, os resultados indicam, seja pela cinética rápida, seja pelas altas capacidades e eficiências de adsorção, quão promissor é o uso das partículas de SAPEG, SAPVA e VE na remoção de lantânio, neodímio, ítrio e paládio de efluentes.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES (Proc. 88887.200617/2018-00) e FAPESP (Proc. 2017/18236-1) pelo apoio financeiro, e à empresa BRATAC pelo fornecimento dos casulos do bicho-da-seda.

## **Referências**

- ANASTOPOULOS, I., BHATNAGAR, A., LIMA, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, v. 221, p. 954 - 962, 2016.
- DAS, N., DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*, v. 31, p. 933 - 943, 2013.
- GRANADOS-CORREA, F.; VILCHIS-GRANADOS, J.; JIMÉNEZ-REYES, M.; QUIROZ-GRANADOS, L. A. Adsorption Behaviour of La(III) and Eu(III) Ions from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*. v. 2013, p. 1-9, 2013.
- NAGARJUNA, R., SHARMA, S., RAJESH, N., GANESAN, N. Effective Adsorption of Precious Metal Palladium over Polyethyleneimine-Functionalized. *ACS Omega*, v. 8, p. 4494 - 4504, 2017.
- SANTOS, N. T. G., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. Development of novel sericin and alginate-based biosorbents for precious metals removal from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 1 – 15, 2018.
- SILVA, T. L., SILVA JUNIOR, A. C., VIEIRA, M. G. A., GIMENES, M. L., SILVA M. G. C. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin e alginate blend: evaluation of blend proportion and termal cross-linking process in particles production. *Journal of Cleaner Production*, v. 137, p. 1470 - 1478, 2016.
- TSEZOS, M., REMOUDAKI, E., ANGELATOU, V. A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 38, p. 19 - 29, 1996.