



BIOADSORÇÃO DE ÍONS ITÉRBIO EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO PARTÍCULAS DE BLENDAS ENTRE SERICINA E ALGINATO

Diandra S. Brambila, Talles B. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Av. Albert Einstein, 500, 13083-852,
Campinas, Brasil

1. RESUMO

Este estudo avaliou o uso das partículas de sericina e alginato reticuladas com álcool polivinílico (SAPVA) na bioadsorção de íons terra-rara itérbio (Yb^{3+}) em coluna de leito fixo. Casulos do bicho-da-seda foram utilizados para a obtenção da sericina, uma proteína passível de ser extraída, por via física, do casulo da espécie *Bombyx mori*. O alginato, polissacarídeo presente na parede celular de algas marrons, e o álcool polivinílico (PVA) foram obtidos comercialmente. A influência da concentração inicial de íons Yb^{3+} e da vazão de alimentação na eficiência de remoção do metal foram avaliadas em ensaios de bioadsorção em coluna de leito fixo. Os melhores resultados para a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção (0,783 mmol/g e 64,04%) foram obtidos para as condições em que foi empregada menor vazão e menor concentração inicial de íons Yb^{3+} ($Q = 0,50 \text{ mL/min}$ e $C_0 = 0,51 \pm 0,01 \text{ mmol/L Yb}^{3+}$). Os modelos de Thomas, Yoon & Nelson, Clark e Yan et al. foram ajustados às curvas de ruptura obtidas, sendo que os dois primeiros apresentaram os melhores ajustes para tempos de operação mais longos, e o último foi o que melhor se ajustou aos dados para tempos de operação mais curtos.

2. INTRODUÇÃO

O itérbio é um dos elementos mais importantes entre os metais terras-raras (MTRs), em função de suas propriedades únicas e ampla gama de aplicações. Devido à crescente demanda industrial de MTRs de alta pureza, o processo de bioadsorção vem sendo estudado como uma alternativa aos processos convencionais para a recuperação desses metais em fontes secundárias, onde são encontrados em baixas concentrações (COSTA et al., 2019).

O processo de bioadsorção é geralmente realizado em sistema batelada ou contínuo. Dentre os processos contínuos, a coluna de leito fixo proporciona melhores resultados devido o maior rendimento operacional e facilidade de ampliação da escala de produção (FREITAS et al., 2019). Diante do exposto, este projeto teve como objetivo o estudo dinâmico em coluna de leito fixo da bioadsorção de íons Yb^{3+} utilizando partículas de SAPVA como material bioadsorvente. Pretendeu-se neste projeto avaliar o potencial de bioadsorção destas partículas em sistema contínuo, abrindo uma nova possibilidade de aplicação deste material na área de tratamento de efluentes contaminados com metais de alto valor agregado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Extração da sericina e preparação das partículas de sericina e alginato reticuladas com álcool polivinílico

As etapas para a obtenção do material bioadsorvente foram realizadas de acordo com as metodologias propostas por Santos et al. (2018). Para obtenção da sericina de alta massa molar, os casulos de bicho-da-seda (*Bombyx mori*), fornecidos pela empresa de Fiação de Seda BRATAC (Londrina/PR), foram limpos manualmente, lavados e secos. A extração foi realizada em autoclave à pressão manométrica de $1,0 \text{ kgf/cm}^2$, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 40 min. Posteriormente, a solução foi filtrada, transferida para um recipiente fechado e mantida em temperatura ambiente por 12 h



para estabilizar o hidrogel formado. A solução extraída foi mantida por 24 h em congelador convencional e, em sequência descongelada a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), promovendo a separação de fases. A fração de maior massa molar foi separada por filtração e sua concentração foi ajustada para 2,5% (m/V) por diluição. Para a preparação e reticulação da blenda de sericina e alginato, adicionou-se alginato de sódio 2,0% (m/V) à solução de sericina 2,5 % (m/V). Após a total dissolução do polímero, o agente reticulante PVA foi adicionado na proporção de 0,5% (m/V).

As partículas foram obtidas a partir do gotejamento da blenda em solução de nitrato de cálcio 4,1% (m/V) sob agitação magnética, através da troca iônica entre os íons Na^+ presentes no alginato e os íons Ca^{2+} . Após o gotejamento, as partículas produzidas foram mantidas em Jar-Test a 80 rpm durante 24 h, para garantir a completa difusão do cálcio nos interstícios das partículas. Por fim, as partículas foram lavadas e submetidas à reticulação térmica. Nesta etapa as partículas foram mantidas em estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Dessa forma, as partículas se tornam mais estáveis tanto física quanto quimicamente.

3.2. Especificação

A faixa de pH adequada para os ensaios de bioadsorção de itérbio em coluna de leito fixo foi determinada por diagrama de especificação metálica com as diversas espécies químicas presentes em meio aquoso em função do pH. Para a construção desse diagrama utilizou-se o *software* Visual MINTEQ®.

3.3. Ensaio de bioadsorção em coluna de leito fixo

Ensaio de bioadsorção em sistema dinâmico entre os íons Yb^{3+} e as partículas de SAPVA foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) em coluna de vidro com 1,0 cm de diâmetro interno e $10,53 \pm 0,06$ cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de frações de amostras programável. Inicialmente, $2,56 \pm 0,01$ g de partículas foram lavados com água deionizada por 12 horas para expansão do biomaterial. Em seguida, a solução de Yb^{3+} (pH entre 4,5 - 5,0) foi bombeada em fluxo ascendente através do leito fixo e amostras foram coletadas em tempos predeterminados na saída do leito por um coletor de frações programáveis. A partir dos resultados experimentais obtidos, os parâmetros que descrevem as curvas de ruptura tais como capacidade útil de adsorção (Equação 1), capacidade total de adsorção (Equação 2), comprimento da zona de transferência de massa (Equação 3), porcentagem de remoção útil (Equação 4) e porcentagem de remoção total (Equação 5) foram calculados a fim de se determinar a condição ótima de vazão na faixa investigada.

$$q_u = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (1) \quad q_t = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2) \quad h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (3)$$

$$\%R_u = \left(\frac{q_u \cdot m}{C_0 \cdot Q \cdot t_b}\right) \cdot 100 \quad (4) \quad \%R_t = \left(\frac{q_t \cdot m}{C_0 \cdot Q \cdot t_e}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

Em que: q_u é a quantidade de Yb^{3+} removida até o ponto de ruptura (mmol/g), q_t é a quantidade de Yb^{3+} removida até o ponto de exaustão (mmol/g), C_0 é a concentração inicial de Yb^{3+} na alimentação do leito (mmol/L), C é a concentração de Yb^{3+} na saída do leito no instante t (mmol/L), m é a massa de partículas de SAPVA na coluna (g), Q é a vazão do sistema (mL/min), t_b é o tempo de ruptura do leito obtido experimentalmente (h), h_{ZTM} é o comprimento da zona de transferência de massa (cm), H_L é a altura do leito (cm), $\%R_u$ é a porcentagem de remoção de Yb^{3+} até o ponto de ruptura (%), $\%R_t$ é a porcentagem de remoção de Yb^{3+} até o ponto de exaustão (%) e t_e é o tempo de exaustão do leito obtido experimentalmente (h).

Os modelos matemáticos de THOMAS (1944), YOON & NELSON (1984), CLARK (1987) e YAN et al. (2001), apresentados nas Equações (6), (7), (8) e (9), respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais usando os *softwares* OriginPro® 8.0 e Maple® 17 para



obtenção dos parâmetros de processo que descrevem o comportamento dinâmico da bioadsorção de íons Yb^{3+} pelas partículas de SAPVA.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - K_{TH} \cdot c_0 \cdot t\right)}} \quad (6)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + e^{[K_{YN}(\tau - t)]}} \quad (7)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{[1 + A_C \cdot e^{(r \cdot t)}]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (8)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{c_0 \cdot Q}{q_Y \cdot m \cdot t}\right)^{A_Y}} \quad (9)$$

Em que: K_{TH} é a constante cinética de adsorção do modelo de Thomas (L/mmol.h), q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g), K_{YN} é a constante de adsorção do modelo de Yoon-Nelson (1/h), τ é o tempo necessário para 50% de ruptura do adsorbato (h), A_C é a constante do modelo de Clark, r é o coeficiente de transferência de massa (1/h), n é o parâmetro obtido do ajuste do modelo de Freundlich, q_Y é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan et al. (mmol/g) e A_Y é a constante do modelo de Yan et al.

A avaliação do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos nas curvas de ruptura foi realizada a partir dos seguintes parâmetros: coeficiente de correlação linear (R^2) (Equação 10) e critério de Akaike corrigido ($AICc$) (Equação 11). De acordo com o critério de Akaike corrigido (BONATE, 2011), o modelo que apresenta menor valor de $AICc$ é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{exp} - \bar{q})^2} \quad (10)$$

$$AICc = N \cdot \ln \left[\frac{\sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{calc})^2}{N} \right] + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1}, \text{ quando } \frac{N}{p} < 40 \quad (11)$$

Em que: N é o número de experimentos, q_{exp} é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente (mmol/g), q_{calc} é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo (mmol/g), \bar{q} é a média dos valores observados (mmol/g) e p é o número de parâmetros do modelo + 1.

4. RESULTADOS

4.1. Especificação Metálica

O *software* Visual MINTEQ® foi utilizado para investigar a condição adequada de pH empregada nos ensaios de bioadsorção entre as partículas de SAPVA e os íons Yb^{3+} nos ensaios em coluna de leito fixo, considerando a concentração de 1,0 mmol/L para o íon terra-rara em estudo. A análise indicou que em pH inferior a 5,8 o itérbio se encontra em sua forma iônica solúvel (Yb^{3+}) e acima deste valor ocorre a hidrólise e formação da espécie YbOH^{2+} . Logo, a faixa de pH adotada foi de 4,5 – 5,0 para os experimentos em coluna de leito fixo, uma vez que nesta faixa é possível garantir que o itérbio se encontra em sua forma iônica solúvel, evitando também uma possível precipitação química do metal.

4.2. Ensaios de bioadsorção em coluna de leito fixo: efeito da vazão e da concentração inicial de Yb^{3+}

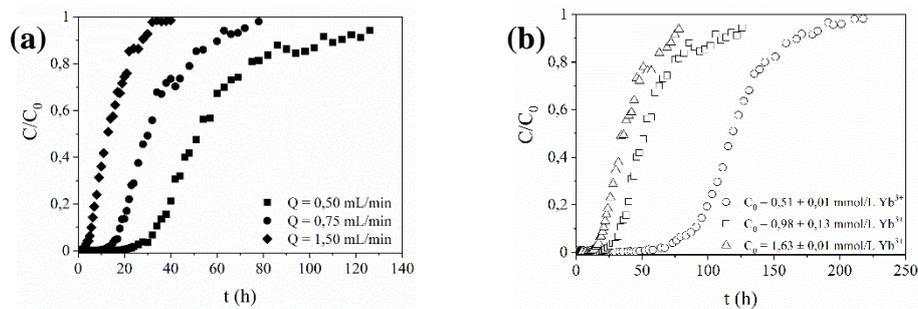
Os experimentos em coluna foram realizados nas seguintes condições: pH da solução de Yb^{3+} na alimentação entre 4,5 – 5,0, altura do leito em $10,53 \pm 0,06$ cm, temperatura ambiente (~ 25 °C) e massa de bioadsorvente de $2,56 \pm 0,01$ g. O estudo fluidodinâmico foi realizado variando-se a vazão de 0,5 a 1,5 mL/min e concentração inicial de íons Yb^{3+} constante em de $0,98 \pm 0,13$ mmol/L. De acordo com a Figura 1, nota-se o aumento do tempo de ruptura e de exaustão do leito com a diminuição da vazão, demonstrando que vazões mais elevadas resultam em uma saturação mais rápida da coluna. Além disso, observa-se que as curvas de ruptura se tornaram mais



inclinadas com o aumento da vazão, indicando que houve redução na resistência à transferência de massa.

A avaliação da influência da concentração de alimentação de íons Yb^{3+} foi realizada a partir de três ensaios nas concentrações de $0,51 \pm 0,01$, $0,98 \pm 0,13$ e $1,63 \pm 0,01$ Yb^{3+} mmol/L, fixando-se a vazão de entrada da solução de alimentação em $0,50$ mL/min. Pela Figura 1, verifica-se o decréscimo do tempo de ruptura e de saturação com o aumento da concentração inicial, indicando que maiores concentrações iniciais de íons Yb^{3+} provocam a saturação mais rápida da coluna. Esse comportamento demonstra que a difusão é dependente da concentração inicial de íons Yb^{3+} , no qual o maior gradiente de concentração resulta em menor tempo de ruptura (GOEL et al., 2005). Observa-se que o formato da curva de ruptura de menor concentração inicial ($0,51 \pm 0,01$ mmol/L Yb^{3+}) foi a que mais se aproximou de uma função degrau, indicando uma menor resistência à transferência de massa e, conseqüentemente, menor h_{ZTM} .

Figura 1: (a) Curvas de ruptura obtidas em três diferentes vazões ($0,50$; $0,75$ e $1,50$ mL/min) e concentração de Yb^{3+} na alimentação de $0,98 \pm 0,13$ mmol/L. (b) Curvas de ruptura obtidas em três diferentes concentrações iniciais de íons Yb^{3+} ($0,51 \pm 0,01$, $0,98 \pm 0,13$ e $1,63 \pm 0,01$ mmol/L) e vazão de alimentação de íons Yb^{3+} de $0,50$ mL/min.



4.3 Ajuste de modelos matemáticos às curvas de ruptura

A avaliação do perfil de concentração *versus* tempo e a capacidade máxima de bioadsorção das partículas de SAPVA é fundamental para o dimensionamento de um sistema contínuo de coluna de leito fixo. Estas informações podem ser obtidas a partir do ajuste de modelos matemáticos às curvas de ruptura experimentais. Os modelos de Thomas (1944), Yoon & Nelson (1984), Clark (1987) e Yan et al. (2001) foram ajustados às curvas de ruptura obtidas experimentalmente. A Figura 2 (a), (b), (c), (d) e (e) apresenta os gráficos com os ajustes dos modelos às curvas experimentais.

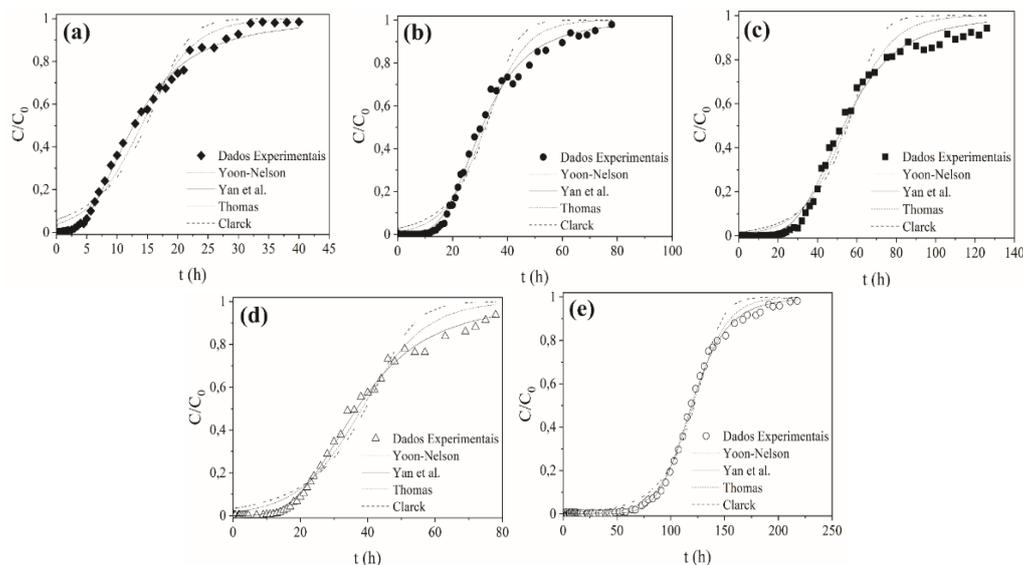
A partir da Figura 2, verifica-se que todos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais. Em todas as curvas de ruptura avaliadas, o modelo de Yan et al. apresentou melhor ajuste para os pontos iniciais do que os outros modelos e, para os pontos finais, os modelos de Thomas e Yoon & Nelson foram mais bem ajustados aos dados experimentais.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que dentre as condições operacionais avaliadas, a vazão de $0,50$ mL/min e a concentração inicial de íons Yb^{3+} de $0,51 \pm 0,01$ mmol/L apresentaram a melhor eficiência de remoção de íons Yb^{3+} , uma vez que esta condição apresentou o tempo mais longo para atingir o ponto de ruptura ($t_b = 75,85$), a maior porcentagem de remoção e capacidade de adsorção de íons Yb^{3+} ($\%R_t = 64,04\%$ e $q_t = 0,783$ mmol/g) e o menor comprimento da zona de transferência de massa ($h_{\text{ZTM}} = 4,13$ cm). Para tempos de operação mais longos, os modelos de Thomas e Yoon & Nelson apresentam ajustes mais satisfatórios e, para tempos menores, o modelo de Yan et al. foi o melhor. De maneira geral, os resultados indicam que as partículas de SAPVA são um bioadsorvente promissor para ser utilizado em sistemas de leito fixo para remoção de íons Yb^{3+} .



Figura 2: Ajuste dos modelos de Thomas, Yoon & Nelson, Clark e Yan et al. às curvas de ruptura obtidas pelo sistema SAPVA/Yb nas seguintes vazões de alimentação e concentrações de inicial de íons Yb^{3+} : 1,50 mL/min e $0,98 \pm 0,13$ mmol/L (a); 0,75 mL/min e $0,98 \pm 0,13$ mmol/L (b); 0,50 mL/min e $0,98 \pm 0,13$ mmol/L (c); 0,50 mL/min e $1,63 \pm 0,01$ mmol/L (d) e 0,50 mL/min e $0,51 \pm 0,01$ mmol/L (e).



6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS

- BONATE, P. L. *Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation*. Springer. 2nd Edition. 2011.
- CADOGAN, E.I., LEE, C.H., POPURI, S.R., LIN, H.Y. Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: synthesis and characterization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 95, p.232 – 240, 2014.
- CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. *Environmental Science and Technology*, v. 21, n. 6, p. 573 – 580, 1987.
- COSTA, T.B., SILVA M.G.C., VIEIRA, M.G.A. Evaluation of Metal Affinity of Lanthanum using Different Alternative Bio/adsorbent Materials. *Chemical Engineering Transactions*, v.74, p. 1129 – 1134, 2019.
- FREITAS, G.R., SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A. Fixed Bed Biosorption of Silver and Investigation of Functional Groups on Acidified Biosorbent from Algae Biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 36354 – 36366, 2019.
- GOEL, J. KADIRVELU, K., RAJAGOPAL, C., GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 211 – 220, 2005.
- SANTOS, N.T.G., SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A. Development of novel sericin and alginate-based biosorbents for precious metals removal for wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 28455 – 28469, 2019.
- SANTOS, N.T.G., LANDERS, R., SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A. Adsorption of Gold Ions onto Sericin and Alginate Particles Chemically Crosslinked by Proanthocyanidins: a Complete Fixed-Bed Column Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, p. 318 – 328, 2020.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, p. 1664 – 1666, 1944.
- 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, p. 509 – 516, 1984.