



Resumo do Relatório Final de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq 2019/2020

ADSORÇÃO DE METAL NOBRE PALÁDIO POR ADSORVENTE ALTERNATIVO PRODUZIDO PELA BLENDAS POLIMÉRICAS NATURAIS DE SERICINA E ALGINATO

Thiago F. Fernandes, Thiago L. da Silva, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

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

Resumo

Neste trabalho avaliou-se a utilização de partículas de sericina e alginato reticuladas com éter polietilenoglicol diglicídico (PEG) para adsorção de íons do metal nobre paládio (Pd^{2+}) em banho. A sericina é uma proteína hidrossolúvel descartada dos casulos de bicho da seda no processo de fiação, que apresenta a capacidade de formar blendas com outros polímeros, como o alginato, e de reticulação, com o PEG. Nos experimentos cinéticos foram alcançadas remoções de até 97,5%, com ajustes do modelo de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, indicando a presença de ligação química no processo adsorptivo e difusão externa como etapa importante no processo. A capacidade máxima obtida (55 °C) foi de 0,249 mmol/g com melhor ajuste do modelo de Langmuir aos dados cinéticos, que pressupõe adsorção em monocamada sem interação entre as espécies adsorvidas. O estudo termodinâmico indicou que o processo é exotérmico e espontâneo. As partículas apresentaram massa específica de 1,3153 g.cm⁻³, área superficial de 5,166 m².g⁻¹ e grupos químicos que indicam estruturas organizadas do tipo folha- β nas partículas.

Introdução

Metais nobres, como o paládio, apresentam alto valor econômico e sua recuperação é de grande interesse para as indústrias que os utilizam. Além do alto valor comercial, estes metais podem estar associados naturalmente, ou misturados, com metais tóxicos em efluentes dos processos de extração e purificação. O paládio é um metal nobre com vasta aplicação nas indústrias de materiais elétricos, de eletrônicos, materiais odontológicos, joalheria (Hartley, 1991) e, especialmente, pelas propriedades químicas e físicas, na indústria de produção de catalisadores para processos químicos industriais (Sharififard *et al.*, 2012). Dentre os processos de recuperação de metais, a adsorção se destaca pela eficiência e possibilidade de utilização de materiais alternativos como a blenda polimérica entre sericina, alginato e PEG.

A sericina é uma proteína hidrossolúvel descartada no processo de produção de fios de seda a partir de casulos da espécie *Bombyx mori*. A proteína possui, além de propriedades antioxidantes, de resistência UV, apresenta grupos fortemente polares, o que permite a formação de blendas e de estabelecer ligações cruzadas com outras cadeias poliméricas, ou seja, de se reticular (Silva, 2016). O alginato de sódio, polímero comercial de amplo uso, é um polissacarídeo presente principalmente em algas marrons e dentre suas propriedades este composto exibe a capacidade de formar géis insolúveis (gelificação iônica) por meio de reações com cátions divalentes como cálcio. O polímero se estabiliza numa estrutura chamada *egg-box*, com o cálcio formando as pontes entre os monômeros paralelos (Hilbig, 2020).

Desta forma, este projeto teve como objetivo o estudo da adsorção do metal nobre paládio pela partícula formada pela blenda polimérica entre sericina e alginato reticuladas com PEG. Foram realizados estudos cinéticos, com avaliação dos ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; estudo de equilíbrio, com avaliação dos modelos de Freundlich e Langmuir,

determinação das grandezas termodinâmicas e caracterização das partículas quanto massa específica, área superficial e identificação dos grupamentos químicos.

Materiais e métodos

Extração da sericina e preparação das partículas da blenda sericina/alginato/PEG

Inicialmente, os casulos do bicho-da-seda (*Bombyx mori*) foram limpos manualmente e cortados em tamanhos próximos a 1 cm², lavados em água deionizada e secos em estufa (50 °C, 24 h). A extração da sericina dos casulos foi realizada por via física, na proporção de 40g de casulos por litro de água, em autoclave (40 min, 1 kgf/cm²). A solução de sericina foi congelada e descongelada para separação da proteína de alta massa molar e ressolubilizada para formação da blenda com alginato. A blenda de 25g/L de sericina, 20 g/L de alginato foi reticulada com PEG (0,2 g PEG/g sericina) e gotejadas em solução 4,1% m/v de Ca(NO₃)₂. Após 24 horas de agitação, as partículas foram lavadas e secas (100 °C, 24 h) (Silva, 2016; Tomadon, 2011).

Ensaio cinético de adsorção de Paládio (Pd)

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando-se 1g de partícula por litro de solução metálica com as concentrações iniciais de: 0,5 mmol.L⁻¹, 1,0 mmol.L⁻¹, 1,5 mmol.L⁻¹. O pH foi controlado entre 2,5 e 3,0 com soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio. O experimento foi realizado a temperatura ambiente (23 °C), com tempo de duração de 28 h. Aos resultados foram aplicados dois modelos: pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO).

Modelo de Pseudoprimeira ordem (PPO): O PPO, proposto por Lagergren (1898) é dado pela Equação (1), que resolvida considerando-se que em t = 0 tem-se q = 0, pode ser representada pela Equação (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1) \quad q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2)$$

Modelo de Pseudosegunda ordem (PSO): a taxa de adsorção do PSO (Ho & Makay, 1998) é representada pela Equação (3), que resolvida, pode ser representada pela Equação (4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3) \quad \frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (4)$$

Ensaio de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção dos íons paládio nas partículas sericina/alginato/PEG (0,5 g de partícula/50 mL de solução) foram realizadas nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C, variando-se a concentração inicial de 0,064 a 9,482 mmol/L com tempo de equilíbrio de 48 h. Os modelos de Langmuir (Eq. 5 – Langmuir, 1918) e Freundlich (Eq. 6 – Metcalfy e Eddy, 2003) foram ajustados aos dados experimentais.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5) \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Como forma de comparar os modelos ajustados aplicou-se o Critério de Akaike Corrigido (AICc). Esse critério pode ser utilizado para comparação e seleção de modelos considerando a capacidade de estimar valores futuros. Quanto menor o valor de AICc entre os modelos, melhor e mais adequado o modelo para a predição (Bonate, 2011).

Caracterização

Área superficial - A área superficial das partículas foi realizada no equipamento BET (Quantachrome, modelo NOVA1200e). A amostra foi pré-tratada termicamente sob vácuo a 60 °C, por 24 h.

Massa específica - A análise de picnometria a gás hélio foi utilizada para se determinar a densidade real das partículas. Ela foi realizada no equipamento Picnômetro Accupyc II 1330 (Gas Pycnometer, marca Micromeritics, USA).

Identificação de Grupos Funcionais – Os grupos funcionais foram identificados pela análise de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) pelo método KBr (Equipamento Thermo Scientific - Nicolet 6700, USA).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas cinéticas e os ajustes dos modelos de PPO e PSO e Tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos no ajuste.

Figura 1: Curvas cinéticas dos ajustes dos modelos de PPO e PSO

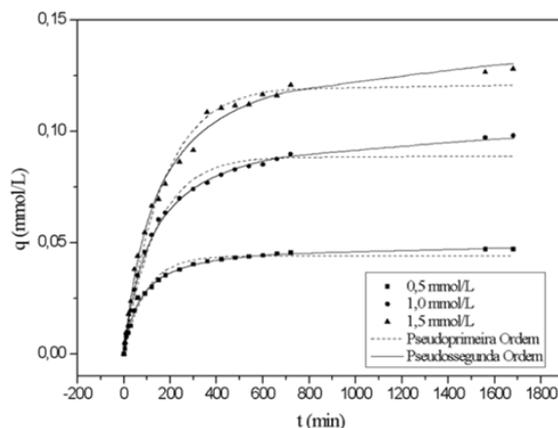


Tabela 1: Parâmetros obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos PPO e PSO.

Modelo	Parâmetros	Concentração inicial de paládio (Pd ²⁺)		
		0,5 mmol/L	1 mmol/L	1,5 mmol/L
Experimental	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,0471	0,0934	0,1236
	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,0441	0,0888	0,1206
Pseudoprimeira Ordem	Erro Padrão	0,0007	0,0015	0,0021
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0107	0,0072	0,0060
	Erro Padrão	0,0007	0,0004	0,0003
	R ²	0,9822	0,9856	0,9879
	AICc	-220,65	-187,98	-172,44
Pseudossegunda Ordem	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,0496	0,1037	0,1411
	Erro Padrão	0,0005	0,0007	0,0019
	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,2805	0,0819	0,0509
	R ²	0,9959	0,9988	0,9958
	AICc	-198,6	-162,83	-148,22

Observa-se, pela Fig. 1 e Tab.1, que os ajustes foram próximos, indicando ajuste satisfatório para ambos os modelos. Maiores valores de R², e valores ligeiramente menores de erros indicam um ajuste adequado para o PSO. Com relação ao critério de Akaike (AICc), observa-se valores menores para o modelo PPO, o que indica que o modelo também pode ser utilizado para a predição dos dados experimentais. No tempo de equilíbrio, 97,5%, 93,6% e 86,1% de redução foram obtidos nos ensaios cinéticos quando a concentração de Pd inicial foi de 0,5; 1,0 e 1,5 mmol.L⁻¹, respectivamente.

Na Figura 2 e Tabela 2, os ajustes e os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados são apresentados. Os resultados indicaram uma capacidade experimental máxima adsorptiva de 0,157 mmol.g⁻¹ em 25 °C; 0,191 mmol.g⁻¹ em 40 °C e 0,249 mmol.g⁻¹ em 50 °C. Pelas curvas do ajuste e pelos parâmetros calculados, observa-se valores de q calculado mais próximos dos valores de q experimental, maiores R² e menores AICc, para o modelo de Langmuir, indicando um melhor ajuste em comparação ao modelo de Freundlich. O modelo teórico de Langmuir (1918) foi desenvolvido considerando um número fixo de sítios de adsorção disponíveis para adsorção monocamada sem interação entre as espécies adsorvidas. Na adsorção de Pd nas partículas poliméricas, o aumento da concentração causa a ocupação de todos os sítios disponíveis e a saturação da camada superficial do

sólido. Após a saturação ser atingida, por não haver mais sítios disponíveis a capacidade máxima adsortiva é atingida e observa-se a formação de platô nas curvas experimentais e teóricas do modelo.

Figura 2: Modelos de Langmuir e Freundlich ajustados às isotermas de adsorção.

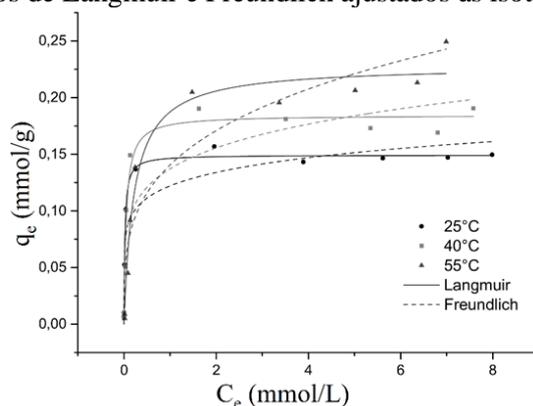


Tabela 2: Parâmetros obtidos com o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para as isotermas de 25°C, 40°C e 55°C.

Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		25 °C	40 °C	55 °C
Experimental	q_{\max} (mmol.g ⁻¹)	0,157	0,191	0,249
	q_{\max} (mmol.g ⁻¹)	0,149	0,184	0,228
Langmuir	k_L	48,681	20,456	4,602
	R_L	0,002	0,005	0,022
	R^2	0,994	0,978	0,970
	AICc	-97,07	-79,29	-71,91
	k_F (mmol.g ⁻¹).(L.mmol ⁻¹) ^{1/n}	0,121	0,137	0,141
Freundlich	1/n	7,00	5,49	3,56
	R^2	0,846	0,808	0,888
	AICc	-64,15	-57,527	-58,770

A partir dos dados do equilíbrio é possível calcular os parâmetros termodinâmicos da variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). Os parâmetros são determinados pelas leis termodinâmicas $\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$; $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e pela equação de van't Hoff $\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$, sendo K_C a constante de equilíbrio, R a constante universal dos gases (8,3144 J/mol.K) e T a temperatura em Kelvin. A Tabela 3 os valores de ΔH° , ΔS° e ΔG° calculados são apresentados.

Tabela 3: Grandezas termodinâmicas obtidas para o processo de adsorção de paládio por partículas de sericina/alginato/PEG.

Parâmetros	Temperatura		
	25 °C	40 °C	55 °C
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-37,00	-35,66	-34,32
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)		-63,64	
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		-89,33	

A variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG°) é negativa em todas as temperaturas o que indica que o processo ocorre de maneira espontânea e termodinamicamente viável, sendo que quanto menor o valor mais energeticamente favorável é o processo adsortivo (Tran *et al.*, 2016). Valores negativos de ΔS° indicam que houve uma menor aleatoriedade na organização do adsorvato na interface sólido líquido durante o processo de adsorção. Essa maior organização é obtida por mecanismos associativos de adsorção (Ghosal e Gupta, 2015) e foi obtida no processo adsortivo de paládio em partículas de

sericina/alginato/PEG. A variação da entalpia calculada foi negativa, o que indica um processo exotérmico de adsorção. Valores negativos sugerem processos em que há liberação de calor na vizinhança durante o processo, que pode envolver simultaneamente fisissorção e quimissorção (adsorção abrangente) (Tran *et al.*, 2016).

A fisissorção de N₂ (BET) indicou isoterma do tipo 2 e área superficial de 5,166 m².g⁻¹. Isotherma desse tipo caracteriza sólidos não porosos ou que apresentam essencialmente macroporos (Thommes *et al.*, 2015). A massa específica real das partículas foi de 1,3153 g.cm⁻³ indicada pela picnometria por gás Hélio. O espectro da análise da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) evidencia banda máxima entre 1688 – 1683 cm⁻¹ e 1625 – 1616 cm⁻¹, as quais estão relacionadas a estruturas intermoleculares de folhas-β, se diferenciando da forma amorfa randômica da sericina natural. Essa forma está associada a menor solubilidade da sericina após formação da blenda e partícula.

Conclusão

A adsorção de Pd²⁺ pelas partículas da blenda de sericina e alginato éter polietilenoglicol diglicídico (PEG), foi avaliada por meio de ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. Constatou-se que o modelo de PPO e PSO se ajustaram aos dados cinéticos, o que sugere que a adsorção de paládio à superfície das partículas ocorre por ligações químicas sendo a difusão externa uma etapa importante na cinética de adsorção. Com relação aos experimentos de equilíbrio, o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados indicando que a adsorção ocorre em monocamadas, sem interação entre as espécies adsorvidas com capacidade adsorptiva máxima de 0,249 mmol/g (55 °C). A análise termodinâmica permitiu estimar os valores de variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Observou-se que o processo ocorre de maneira espontânea com valor de entalpia indicando processo exotérmico. As partículas apresentaram massa específica real de 1,3153 g.cm⁻³, área superficial específica de 5,166 m².g⁻¹, e estruturas organizadas do tipo folha-β que são responsáveis pela insolubilidade das partículas em meio aquoso.

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.

Referências

- GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K., An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO₃) layered double hydroxide. *Royal Society Chemistry Adv.*, v. 5, n. 128, p. 105889–105900, 2015.
- HARTLEY F.R., “Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments”, Elsevier, 1991.
- HILBIG, J., HARTLIEB, K., GIBIS, M., HERRMANN, K., WEISS, J., “Rheological and mechanical properties of alginate gels and films containing different chelators.”, *Food Hydrocolloids*, 2020, 101,105487.
- HO, Y. S.; MAKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal* 1998, 9, 70.
- LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering Treatment and reuse*, 4^a ed., McGraw Hill, EUA, 1205-1209, 2003
- MILONJIĆ, S. K., A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- SHARIFIFARD, H., ZOKAEE ASHTIANI, F., & SOLEIMANI, M. Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8(3), 384–395, 2012.
- SILVA, T. L. Desenvolvimento e avaliação de partículas à base de blendas entre sericina e alginato para aplicação ambiental, tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2016.
- THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, 2015, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10).
- TOMADON, J. J., Obtenção da proteína sericina, com alta massa molecular, a partir de casulos Bombyx mori, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, (dissertação de mestrado), 2011.
- TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 2671– 2682, 2016.