

RECUPERAÇÃO DE ÍONS LANTÂNIO POR BIOADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPREGANDO PARTÍCULAS DE BLENDAS POLIMÉRICAS DE SERICINA E ALGINATO RETICULADA COM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

Palavras-Chave: [Bioadsorção], [Lantânio], [Recuperação]

Autores/as:

Danilo P. Nascimento [FEQ/UNICAMP]

Talles B. da Costa [FEQ/UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a Meuris G. C. da Silva [FEQ/UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a Melissa G. A. Vieira (orientadora) [FEQ/UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

O lantânio (La) é um elemento terra-rara (ETR) conhecido por sua grande importância econômica e aplicação em diversos processos industriais. Este ETR é aplicado em diferentes processos de fabricação (por exemplo, eletrônicos, catalisadores, baterias e supercondutores). Inevitavelmente, água residuária contendo uma quantidade relevante de lantânio é produzida nesses processos de fabricação diariamente. A remoção e recuperação desse elemento depende de estudos e implantação de tecnologias avançadas de tratamento (Costa et al., 2020).

Diante do exposto, este projeto teve como objetivo o estudo da bioadsorção contínua de La^{3+} em colunas de leito fixo utilizando partículas de blenda entre sericina e alginato reticuladas por PVA (SAPVA) como material bioadsorvente. Pretendeu-se neste projeto avaliar o potencial de bioadsorção contínua destas partículas, abrindo uma nova possibilidade de aplicação deste biocompósito no tratamento de efluentes contaminados com metais de alto valor agregado como os ETRs.

METODOLOGIA:

Preparação das partículas de sericina e alginato reticuladas com álcool polivinílico

As etapas para a preparação e obtenção das partículas bioadsorvente foram executadas de acordo com a metodologia proposta por Santos et al. (2019).

Ensaio de bioadsorção em coluna de leito fixo

Ensaio de bioadsorção contínua entre os íons La^{3+} e as partículas de SAPVA foram realizados a $\sim 25^\circ\text{C}$ em coluna de vidro com $\sim 1,0$ cm de diâmetro interno e $10,14 \pm 0,21$ cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de frações de amostras programável. Inicialmente, $2,56 \pm 0,10$ g de partículas foram lavados com água deionizada por 12 horas para expansão das mesmas. Em seguida, a solução de La^{3+} (pH entre 4,5 - 5,0, definido pelo teste de especiação metálica) foi bombeada em fluxo ascendente através do leito fixo e amostras foram coletadas em tempos predeterminados. A partir das curvas de ruptura experimentais obtidas, os parâmetros que descrevem a bioadsorção contínua de íons La^{3+} , tais como capacidade útil de bioadsorção (q_u , mmol/g) (Equação 1), capacidade total de bioadsorção (q_t , mmol/g) (Equação 2), comprimento da zona de transferência de massa (h_{ZTM} , cm) (Equação 3), porcentagem de remoção útil ($\%R_u$) (Equação 4) e porcentagem de remoção total ($\%R_t$) (Equação 5) foram calculadas, a fim de se determinar as condições otimizadas de vazão (0,5 a 1,5 mL/min) e concentração inicial de íons La^{3+} (0,5 a 1,5 mmol/L) investigadas.

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

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

Em que: C_0 é a concentração inicial de La^{3+} na alimentação do leito (mmol/L), C é a concentração de La^{3+} na saída do leito no instante t (mmol/L), m é a massa de partículas de SAPVA (g), Q é a vazão (mL/min), t_b é o tempo de ruptura do leito (h), H_L é a altura do leito (cm) e t_e é o tempo de exaustão do leito (h).

Os modelos matemáticos de Thomas (Thomas, 1944), Yoon-Nelson (Yoon e Nelson, 1984), Yan (Yan et al., 2001), instantaneous local equilibrium (ILE) (Georgin et al., 2020) e dual site diffusion (DualSD) (Andrade et al., 2020), apresentados nas Equações (6) a (11), foram ajustados às curvas de ruptura usando os softwares OriginPro® 2021b e Maple® 2021 para obtenção dos parâmetros de processo que descrevem o comportamento da bioadsorção contínua de íons La^{3+} pelas partículas de SAPVA.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - K_{TH} \cdot C_0 \cdot t\right)}} \quad (6) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{[K_{YN}(\tau - t)]}} \quad (7)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 \cdot Q}{q_Y \cdot m} \cdot t\right)^{A_Y}} \quad (8) \quad \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C}\right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_{S,1} \left(\alpha \left(\frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C}\right) - q_1\right) \quad (10) \quad \frac{\partial q_2}{\partial t} = k_{S,2} \left((1 - \alpha) \left(\frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C}\right) - q_2\right) \quad (11)$$

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), q_Y é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan et al. (mmol/g), A_Y é a constante do modelo de Yan, q_{max} é o capacidade máxima de bioadsorção pela isoterma de Langmuir (mmol/g), k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol), q_1 é a quantidade de La^{3+} capturados nos sítios do tipo 1 (mmol/g), q_2 é a quantidade de La^{3+} capturados nos sítios do tipo 2 (mmol/g), $k_{S,1}$ é o

coeficiente de transferência de massa dos sítios do tipo 1 (1/h), $k_{S,2}$ é o coeficiente de transferência de massa dos sítios do tipo 2 (1/h) e α é a fração de contribuição dos sítios do tipo 1 para a capacidade total de captura de La^{3+} (adimensional).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O estudo do efeito da vazão da solução de La^{3+} foi realizado a partir de quatro ensaios nas vazões 0,50, 0,75, 1,00 e 1,50 mL/min, em concentração inicial de La^{3+} de 1,0 mmol/L. As curvas de ruptura obtidas são apresentadas na Figura 1 (a).

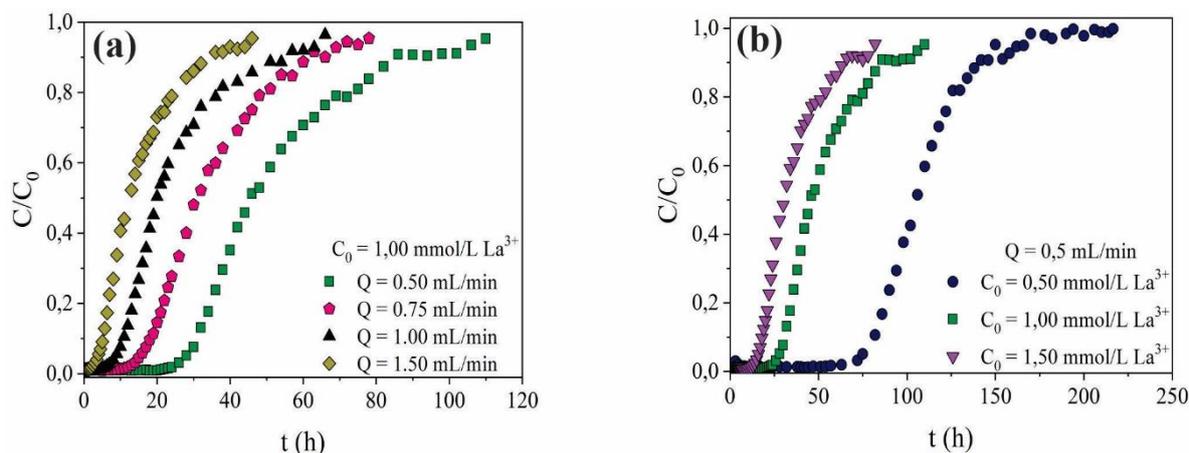


Figura 1 - Curvas de ruptura obtidas para o efeito da vazão (a) e concentração inicial de La^{3+} (b).

De acordo com a Figura 1 (a), nota-se que houve aumento no tempo de ruptura e de exaustão do leito com a diminuição da vazão. Este resultado era esperado, uma vez 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 curva de ruptura de menor vazão foi a que mais se aproximou da idealidade. Esta condição experimental apresentou menor valor de h_{ZTM} (5,04 cm) e maiores valores de porcentagem de remoção (48,39%) e capacidade de biossorção (0,626 mmol/g) no ponto de saturação da coluna, quando comparada com as demais condições investigadas. Isso indica que a menor vazão volumétrica acarreta em um maior tempo de residência da solução de La^{3+} no interior da coluna, favorecendo às interações de La^{3+} e os grupos funcionais presentes na estrutura das partículas de SAPVA.

O efeito da concentração inicial de La^{3+} nas curvas de ruptura foi investigado através de três ensaios nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 mmol/L La^{3+} e vazão volumétrica de solução de La^{3+} constante de 0,50 mL/min (Figura 1 (b)). A partir da Figura 1 (b), observa-se que houve redução nos tempos de ruptura e saturação com o aumento da concentração inicial de La^{3+} , indicando que maiores concentrações iniciais de La^{3+} acarretam na exaustão mais rápida da coluna de leito fixo. Além disso, a curva de ruptura de menor concentração inicial de La^{3+} (0,50 mmol/L) foi a que mais se aproximou de uma função degrau. Esse comportamento indica que a altura da zona de transferência de massa é mais estreita, resultando em maior eficiência de remoção de La^{3+} .

Adicionalmente, a curva de ruptura na concentração inicial de La^{3+} de 0,50 mmol/L resultou no menor valor de h_{ZTM} (4,00 cm) e os maiores valores de q_u (0,426 mmol/g), q_t (0,710 mmol/g), $\%R_u$ (98,83%) e $\%R_t$ (64,60%).

A avaliação do perfil de concentração *versus* tempo e a capacidade máxima de bioadsorção das partículas de SAPVA é fundamental para o dimensionamento da bioadsorção contínua de La^{3+} em coluna de leito fixo. Estas informações podem ser obtidas a partir do ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura experimentais. Os modelos matemáticos de Thomas, Yoon-Nelson, Yan, ILE e DualSD foram ajustados às curvas de ruptura experimentais (Figura 2).

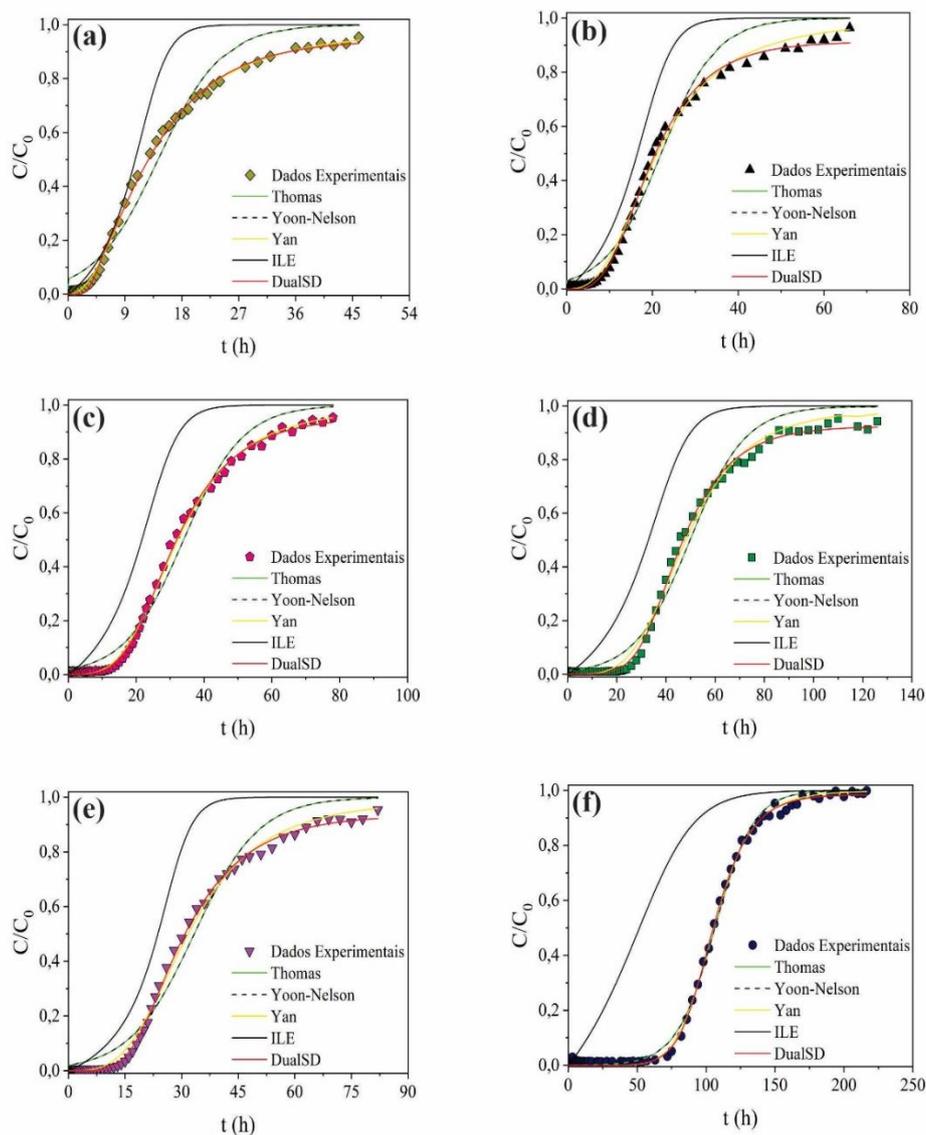


Figura 2 - Ajuste dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon-Nelson, Yan, ILE e DualSD às curvas de ruptura nas seguintes condições experimentais: 1,50 mL/min e 1,00 mmol/L (a); 1,00 mL/min e 1,00 mmol/L (b); 0,75 mL/min e 1,00 mmol/L (c); 0,50 mL/min e 1,00 mmol/L (d); 0,50 mL/min e 1,50 mmol/L (e) e 0,50 mL/min e 0,50 mmol/L (f).

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 DualSD apresentou ajuste mais adequado e preditivo aos dados experimentais. Este modelo assume que existem dois tipos

de sítios na superfície do material adsorvente com diferentes comportamentos de difusão, devido às características químicas e texturais dos materiais, o que resulta na combinação da resistência à transferência de massa de dois tipos de sítios adsorptivos (Andrade et al., 2020).

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos nos estudos dinâmicos em coluna revelaram que os tempos de ruptura e exaustão foram influenciados pela vazão da solução de La^{3+} e pela concentração de entrada de La^{3+} na coluna de leito fixo. A capacidade máxima de biossorção de La^{3+} (0,701 mmol/g) e porcentagem de remoção (64,60%) na exaustão, bem como a menor zona de transferência de massa (4,00 cm), foram alcançados nas condições operacionais ótimas de 0,5 mL/min e 0,5 mmol/L. O modelo DualSD mostrou o melhor ajuste para todas as curvas de ruptura experimentais. Assim, a remoção e recuperação de La^{3+} em partículas à base de sericina/alginate/PVA foi um processo eficiente e reprodutível que pode ser muito promissor para a recuperação futura de lantânio em sistemas contínuos escalonados, empregando águas residuárias reais.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa através do programa PIBIC, à CAPES e à FAPESP (Proc. 2019/11353-8 e 2017/18236-1) pelo apoio financeiro. Os autores agradecem à empresa BRATAC pelo fornecimento dos casulos do bicho-da-seda.

REFERÊNCIAS

- COSTA, TB, SILVA, MGC, Vieira, MGA. Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications. **Journal of Rare Earths**, v. 38, p. 339-355, 2020.
- SANTOS, NTG, SILVA, MGC, VIEIRA, MGA. 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.
- THOMAS, HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.
- YAN, G, VIRARAGHAVAN, T, CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, p. 25-43, 2001.
- YOON, YH, NELSON, JH. 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.
- ANDRADE, JR, OLIVEIRA, MF, CANEVESI, RLS, LANDERS, R, SILVA, MGC, VIEIRA, MGA. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113427, 2020.
- GEORGIN, J, FRANCO, D, DRUMM, FC, GRASSI, P, NETTO, MS, ALLASIA, D, DOTTO, GL. Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 364, p. 584-592, 2020.