



# ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA ADSORÇÃO DE METAL TERRA-RARA ÍTRIO POR ADSORVENTE ARGILOSO DE BAIXO CUSTO VERMICULITA EXPANDIDA EM LEITO FIXO

**Palavras-Chave:** Adsorção; Metal terra-rara; argila, Ítrio; Vermiculita

**Autores/as:**

**HELOIZA HELENA SILVA FEQ/UNICAMP**

**THIAGO LOPES DA SILVA FEQ/UNICAMP**

**MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA FEQ/UNICAMP**

**MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora) FEQ/UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

O grupo dos metais terras-raras compreende 17 elementos, composto pela série dos lantanídeos, escândio e o ítrio (IUPAC, 2014). Estes metais possuem propriedades semelhantes entre si devido à similaridade de suas configurações eletrônicas, tornando-os intercambiáveis com a maioria dos outros minerais e também dificultando sua separação, uma vez que não são encontrados em sua forma pura (Jha *et al.*, 2016).

Em virtude da dificuldade de obtenção e aos custos de purificação desses metais a partir de minérios, vem sendo estudada a viabilidade de aplicação de diferentes métodos para a recuperação de metais terras-raras. Os métodos mais comuns são a extração com solvente e a remoção por troca iônica. Porém, estes métodos tradicionais apresentam desvantagens como grande consumo de reagentes e energia, baixa seletividade, alto custo operacional e geração de resíduos (Das e Das, 2013). Neste contexto, a adsorção se mostra como uma alternativa promissora por sua simplicidade de operação, baixo custo e eficiência de remoção, mesmo em baixas concentrações de íons (Costa *et al.*, 2020). Assim, a busca por adsorventes alternativos com alta capacidade de adsorção e dessorção, grande área superficial e baixo custo vem se tornando recorrente e, dentre os materiais adsorventes alternativos, os materiais argilosos, como a vermiculita expandida, se destacam por apresentar essas características.

As argilas são minerais classificados como filossilicatos, de ocorrência natural, que possuem estrutura formada por camadas em folhas tetraédricas e octaédricas (Costa *et al.*, 2020). A vermiculita tem em sua composição  $\text{SiO}_4$  em camadas tetraédricas e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  em camadas octaédricas (El-Bayaa *et al.*, 2009). A forma expandida é obtida a partir do processo de exfoliação que consiste no rápido aquecimento a temperaturas maiores que  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para a remoção de água que pode estar retida na estrutura argilosa, aumentando, assim, a porosidade do material (Freitas *et al.*, 2017) e a área superficial, melhorando as características requeridas de um adsorvente em aplicações industriais. Processos industriais contínuos de adsorção comumente utilizam-se de leitos fixos que apresentam simplicidade de operação em larga escala e alta e eficiência de recuperação (Costa *et al.*, 2020).

O objetivo deste estudo é avaliar a adsorção em coluna de leito fixo do metal terra-rara ítrio de soluções aquosas utilizando-se vermiculita expandida como adsorvente alternativo. No desenvolvimento desse estudo avaliou-se a especiação metálica do metal em função do pH e os

efeitos de diferentes vazões e concentrações da solução, determinando-se parâmetros de eficiência e de transferência de massa para avaliação do processo de adsorção contínua do metal ítrio.

## METODOLOGIA:

### Especiação metálica

Diagramas de especiação metálica em função do pH foram simulados utilizando os softwares Hydra e Medusa (Puigdomenech, 2013) a fim de se conhecer as diferentes espécies iônicas no meio aquoso. Foram utilizadas as proporções estequiométricas dos íons do sal de metal utilizado para a construção dos diagramas.

### Argila

A argila vermiculita expandida utilizada neste estudo foi cedida pela empresa de mineração Brasil Minérios S/A (São Luís de Montes Belos - Goiás). O material foi classificado entre peneiras de 16 a 24 mesh (diâmetro médio de 0,855 mm), seco a 100 °C por 24 h e acondicionado em dessecador de sílica gel até o uso nos experimentos.

### Preparo das soluções de metais

As soluções foram preparadas por diluição da solução estoque de ítrio preparada com nitrato de ítrio (III) hexahidratado em água ultrapura acidificada com ácido nítrico (pH 4,5 ~ 5,0). As soluções tiveram o pH ajustado para 4,5, com solução de ácido nítrico 0,1 e 0,5 mol/L, de acordo com o estudo especiação metálica.

### Determinação da concentração de ítrio

Para a determinação de ítrio em fase aquosa foi utilizada a espectrofotometria UV-visível ( $\lambda=575$  nm) de acordo com o método colorimétrico proposto por Mukherji (1966) e adaptada por Costa *et al.* (2019). Para a determinação da concentração do metal, foi adicionada 2 mL de solução metálica de ítrio, 3 mL de solução a  $4,5 \cdot 10^{-4}$  mols/L de alaranjado de Xilenol P.A. (Dinâmica), preparada em solução de 50% de etanol e 5 mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH 5,6 – ambos com concentração de 0,1 mol/L). Duas horas após a mistura das soluções, a concentração de ítrio foi determinada em UV-Vis utilizando-se a curva analítica previamente determinada. A curva analítica foi construída com concentrações pré-determinadas que variaram entre 0,0 a 0,15 mmol/L, com variação de absorvância de 0 a 1,1 ( $R^2 = 0,999$ ).

### Ensaio na coluna de leito fixo

Utilizou-se coluna de vidro para a montagem do leito fixo de vermiculita expandida com 5 cm de altura e diâmetro de 0,5 cm, totalizando aproximadamente 0,2 g de adsorvente no leito. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (~ 23 °C). O estudo de adsorção foi realizado em duas etapas com objetivo de se avaliar o efeito de diferentes vazões e concentrações na eficiência de adsorção em processo dinâmico. A solução foi bombeada no leito em fluxo ascendente com o auxílio de bombas peristálticas Masterflex/ColePalmer. As vazões avaliadas foram de 0,25, 0,5 e 1,1 mL/min com concentração de 1 mmol/L. A partir dos resultados obtidos utilizou-se a vazão de 0,25 mmol/L e variou-se a concentração metálica da solução bombeada em 0,25, 0,5 e 1 mmol/L

A eficiência e a performance do leito em diferentes condições de operação do processo adsorativo foram avaliadas pela quantidade de ítrio retida até o ponto de ruptura ( $q_u$ ) (Eq. 1), a quantidade ítrio retida até o ponto de exaustão ( $q_t$ ) (Eq. 2), a altura da zona de transferência de massa ( $h_{ZTM}$ ) (Eq. 3), as porcentagens de remoção útil ( $\%Rem_u$ ) (Eq. 4) e de remoção total ( $\%Rem_t$ ) (Eq. 5).

$$q_u = \left(\frac{C_0 Q}{m}\right) \times \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Eq. 1}$$

$$h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \times H_L \quad \text{Eq. 3}$$

$$q_t = \left(\frac{C_0 Q}{m}\right) \times \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Eq. 2}$$

$$\% Rem_u = \frac{q_u m}{C_0 Q} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

$$\% Rem_t = \frac{q_t m}{C_0 Q} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo:  $q_t$  a quantidade de íons  $Y^{3+}$  removida até o ponto de saturação da coluna (mmol/g),  $q_u$  a quantidade de íons  $Y^{3+}$  removida até o ponto de ruptura (mmol/g),  $C_0$  a concentração inicial de ítrio

na alimentação do leito (mmol/L),  $C$  a concentração de íons ítrio na saída do leito no instante  $t$  (mmol/L),  $m$  a massa de bioadsorvente na coluna (g),  $Q$  a vazão do sistema (mL/min),  $t_r$  o tempo de ruptura do leito (min) e  $t_s$  o tempo de saturação (min),  $h_{ZTM}$  a altura da Zona de Transferência de Massa (cm) e  $H_L$  a altura do leito (cm).

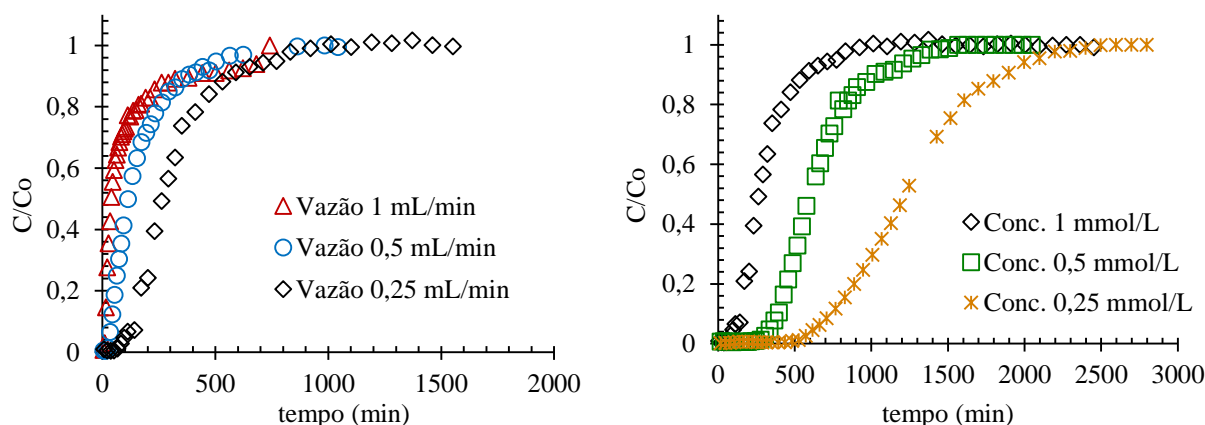
### Modelagem matemática

Os modelos de Thomas *et al.* (1944), Yoon-Nelson *et al.* (1984) e Yan *et al.* (2001) foram utilizados para a obtenção dos parâmetros das curvas de ruptura e para descrever o comportamento dinâmico do processo adsorptivo dos íons de ítrio nas partículas de vermiculita expandida. A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada pelo valor do coeficiente de determinação  $R^2$  e pelo critério de Akaike corrigido (Costa *et al.*, 2020).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O estudo da especiação metálica em função do pH foi realizado utilizando-se o programa Hydra/Medusa. Observou-se que em todas as concentrações avaliadas somente a espécie iônica  $Y^{3+}$  está presente até o pH 5,2. A partir do pH 5,2 ocorre a presença da forma iônica  $YOH^{2+}$  cuja predominância aumenta em maiores valores de pH. O pH 4,5 foi escolhido para a realização dos experimentos. O valor escolhido encontra-se a uma distância segura do valor 5,2 evitando assim a formação de outras espécies iônicas além de  $Y^{3+}$ .

Os ensaios dinâmicos de adsorção foram realizados avaliando-se o efeito de diferentes vazões e diferentes concentrações de ítrio na solução aquosa na entrada do leito. As vazões avaliadas foram 0,25, 0,50 e 1,0 mL/min, com concentração fixa de 1 mmol/L de ítrio, e as concentrações investigadas foram 0,25, 0,50 e 1 mmol/L, com vazão fixa de 0,25 mL/min. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1 e Tabela 1.



(A) – Concentração fixa:  $C_0 = 1$  mmol/L

(B) – Vazão fixa:  $Q = 0,25$  mL/min

Figura 1 – Ensaio dinâmico em coluna: (A) Efeito da variação da vazão ( $Q$ ) de solução permeada no leito e (B) Efeito da variação da concentração da solução metálica

Vazão : Concentração [mL/min : mmol/L]	$q_u$ (mmol/g)	$q_t$ (mmol/g)	$h_{ZTM}$ (cm)	%Rem <sub>u</sub>	%Rem <sub>t</sub>	$t_{ruptura}$ (min)	$t_{saturação}$ (min)
1,1 : 1,0	0,042	0,719	4,71	68,8	15,96	10,1	741
0,5 : 1,0	0,068	0,424	4,20	88,88	16,92	30,0	983
0,25 : 1,0	0,114	0,386	3,52	92,58	30,52	98,7	1011
0,25 : 0,5	0,210	0,423	2,52	94,19	40,98	338,4	1566
0,25 : 0,25	0,193	0,394	2,56	96,55	47,81	628,3	2596

Tabela 1 – Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a adsorção de ítrio

Pela Figura 1A e Tabela 1, avaliando-se o efeito da variação da vazão de operação da coluna, observa-se que com a diminuição de  $Q$ , há acréscimos no tempo de ruptura, com aumento de 10,1 para 98,7 min (877%), e no tempo de saturação, de 741 para 1011 min (36%), respectivamente. O resultado obtido era esperado, uma vez que em maiores vazões a saturação

do leito ocorre mais rapidamente. O comprimento da zona de transferência de massa ( $h_{ZTM}$ ) indica a zona em que o processo de captura do metal no sólido adsorvente ocorre na coluna. Essa zona caminha pelo leito à medida que o fluido permeia a coluna saturando as camadas mais próximas à entrada do leito. Idealmente, quanto menor esse comprimento, maior a afinidade e rapidez do processo adsorvente, o que faz com que a ruptura ocorra de maneira abrupta. A chamada ruptura ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração de saída atinge 5% do valor de entrada ( $C/C_0 = 0,05$ ), sendo o tempo desse processo controlado pelas condições operacionais do leito e do adsorvente, como, vazão de operação, concentração de soluto e capacidade adsorvente máxima do adsorvente (Geankoplis, 2003). A capacidade útil do leito indica a capacidade adsorvente do adsorvente até o ponto de ruptura, já a capacidade total é obtida quando o leito atinge a saturação total ( $C/C_0 = 1$ ). Comparativamente, observa-se menores valores de  $h_{ZTM}$  com a diminuição da vazão, com valores de 4,71, 4,20 e 3,52 cm quando  $Q$  é 1,1, 0,5 e 0,25 mL/min, respectivamente, o que indica uma menor resistência à transferência na mais baixa vazão. Em vazões mais altas, a solução permeia o leito mais rapidamente e dificulta a extensão da difusão dos íons de ítrio na matriz e nos poros do adsorvente (Cardoso *et al.*, 2018), permitindo, assim, a saída do íon metálico do leito antes da adsorção ocorrer. Este fato pode ser observado pelo rápido rompimento e inclinação das curvas de ruptura em tempos mais baixos (Figura 1A). Na menor vazão avaliada (0,25 mL/min), a capacidade útil do leito apresentou o melhor resultado de 0,114 mmol/g, em comparação com a vazão de 1,0 mL/min com  $q_u$  de 0,042 mmol/g, sendo o valor obtido 171% maior. Também, na menor vazão, que apresenta um maior tempo de residência, obteve-se os mais altos valores de porcentagem de remoção útil e total, de 92,58% e 30,52%, respectivamente, para a concentração de alimentação de 1 mmol/L. Os maiores valores de  $q_u$ ,  $\%Rem_u$  e  $\%Rem_t$ , e menores valores de  $h_{ZTM}$  traduzem a menor resistência na transferência de massa e difusão (Geankoplis, 2003) e a maior eficiência no processo adsorvente (Cantuarria *et al.*, 2015) observada na vazão de 0,25 mL/min e, por esse motivo, essa vazão foi utilizada no estudo do efeito da concentração na operação do leito.

Pela Figura 1B e Tabela 1, que apresenta o efeito da variação da concentração de ítrio na entrada do leito, verifica-se um aumento no tempo de ruptura e saturação com a diminuição da concentração do metal na solução. Em maiores concentrações houve uma saturação mais rápida da coluna, com tempo de saturação igual a 1011, 1566 e 2596 min nas concentrações de 1,0, 0,5 e 0,25 mmol/L, respectivamente. Já o tempo de ruptura foi de 98,7, 338,4 e 628,3min quando  $C_0$  foi de 1,0, 0,5 e 0,25 mmol/L, nesta ordem. Esse fato ocorre devido ao maior gradiente de concentração entre o meio fluido e a superfície do sólido em concentrações mais altas. Os valores de  $h_{ZTM}$  das curvas de ruptura de  $C_0$  igual a 0,5 e 0,25 mmol/L foram próximas, com valores de 2,52 e 2,56, respectivamente. De maneira similar, os valores de porcentagem de remoção útil ( $\%Rem_u$ ) apresentaram pouca diferença: 94,16% para 0,5 mmol/L e 96,55 para 0,25 mmol/L. Entretanto, observa-se melhores valores de capacidade adsorvente útil e total quando a concentração de entrada é de 0,5 mmol/L. Os valores de  $q_u$  diminuíram de 0,210 para 0,193 mmol/g e os de  $q_t$  decresceram de 0,423 para 0,394 mmol/g quando a concentração variou de 0,5 para 0,25 mmol/L. A saturação mais rápida quando  $C_0$  é 1 mmol/L, comparada com os outras  $C_0$  avaliadas indica que o efeito difusivo é influenciado pela concentração inicial (Freitas, 2018), porém, nas concentrações investigadas de 0,25 e 0,50 mmol/L esse efeito apresenta menor influência, muito provavelmente devido à resistência em transferência de massa no processo adsorvente. Os melhores resultados quando a coluna é operada com  $C_0$  igual a 0,5 mmol/L pode ser observado visualmente. Na Figura 1B, avaliando-se as curvas de 0,25 e 0,5 mmol/L nota-se que o comportamento de uma função degrau é mais próximo para a curva de 0,5 mmol/L. Em sistemas dinâmicos de leito fixo, a semelhança da curva com a função degrau indica uma menor zona de transferência de massa ( $h_{ZTM}$ ) e, conseqüentemente, uma menor resistência difusiva no processo adsorvente (Freitas, 2018; Geankoplis, 2003).

Na Tabela 2 os parâmetros dos modelos de curva de ruptura para adsorção de ítrio são apresentados. Verifica-se pela Tabela 2 que, dentre os modelos avaliados, Yan *et al.* (2001) melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as condições. Maiores valores de  $R^2$  e menores valores de AICc foram obtidos no ajuste desse modelo. O critério de Akaike corrigido (AICc) é um critério utilizado para analisar comparativamente ajustes de modelos ao mesmo conjunto de dados. Quanto menor o valor de AICc, melhor o modelo se ajusta aos dados. Em todas as curvas de ruptura o modelo de Yan obteve melhores resultados indicando ser a equação preditiva que melhor descreve o sistema de adsorção de ítrio em sistema dinâmico de adsorção.

Modelos	$ky$	Q: 1 mL/min	0,5 mL/min	0,25 mL/min	0,25 mL/min	0,25 mL/min
		$C_0$ : 1 mmol/L	1 mmol/L	1 mmol/L	0,5 mmol/L	0,25 mmol/L
Yoon-Nelson <i>et al.</i> (1984)	$\tau$	0,02231	0,01625	0,13161	0,00776	0,00417
	$R^2$	53,795	134,677	281,204	623,956	1235,05
	AICc	0,867	0,963	0,987	0,993	0,998
		-162,36	-154,09	-153,32	-290,04	-332,49
Yan <i>et al.</i> (2001)	$A$	0,18558	1,88147	3,18610	4,53796	4,93515
	$B$	-0,02328	0,00865	0,00372	0,00165	0,00083
	$R^2$	0,981	0,999	0,998	0,999	0,999
	AICc	-243,06	-258,33	-203,70	-372,96	-362,95
Thomas <i>et al.</i> (1944)	$AT$	1,21327	-26,7248	3,70091	4,83911	5,15368
	$BT$	0,02250	-0,02333	0,02132	0,00776	0,00417
	$R^2$	0,868	0,960	0,987	0,993	0,998
	AICc	-162,36	-32,51	-153,32	-290,04	-332,49

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura no estudo fluidodinâmico

## CONCLUSÕES

O estudo indicou que a vermiculita expandida é um adsorvente promissor para a adsorção de íons ítrio. Os resultados obtidos indicaram que a concentração inicial e a vazão utilizadas tem efeito direto na eficiência do processo adsorptivo. Dentre as condições investigadas a vazão ótima de operação foi a de 0,25 mL/min e quando a concentração de entrada de 0,5 mmol/L foi a que forneceu os melhores parâmetros de eficiência e de transferência de massa, com remoção útil de 94,19%, remoção total de 40,98% e 2,56 cm de altura de zona de transferência de massa. O modelo de Yan *et al.* (2001) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e, dessa forma, apresenta a melhor capacidade preditiva dentre os modelos avaliados.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES (PROCAD88887.200617/2018-00 UNICAMP/UFPA/UFAM), CNPq (308046/2019-6 e 141469/2018-8) e à FAPESP (Proc. 2017/18236-1) pelo apoio financeiro e bolsa concedida do PIBIC e à Brasil Minérios S/A pela doação da vermiculita.

## REFERÊNCIAS

- CANTUARIA, M. L.; NASCIMENTO, E. S.; ALMEIDA NETO, A. F.; SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A.. Removal of Silver by Dynamic Adsorption on Bentonite Clay Using a Fixed-Bed Column System. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 33, 2, 91-103, (2015)
- CARDOSO, S. L., COSTA, C. S. D., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. Dealginated seaweed waste for Zn (II) continuous removal from aqueous solution on fixed- bed column. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 93, 4, 1183-1189, (2018)
- COSTA, T. B.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. (2020). 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*, 38(4), 339-355.
- DAS, N.; DAS, D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of rare earths*, 31(10), 933-943.
- FREITAS, E. D., ALMEIDA, H. J., ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A. (2018). Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of cleaner production*, 171, 613-621.
- EL-BAYAA, A. A., BADAWY, N. A., ABD ALKHALIK, E. (2009). Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 1204-1209.
- FREITAS, G., R. Remoção de íons prata e cobre por bioadsorção em residuo da extração sólido-líquido de alginato de alga marinha, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas – SP, (2018)
- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Separation Process Principles: Includes Unit Operations. Prentice Hall Professional Technical Reference. (2003)
- IUPAC - Elements and Groups of Elements. (2014). Disponível em: <https://old.iupac.org/reports/provisional/abstract04/RB-prs310804/Chap3-3.04.pdf>
- JHA, M. K.; KUMARI, A.; PANDA, R.; KUMAR, J. R.; YOO, K.; LEE, J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, 165, 2–26, (2016).
- YAN *et al.* A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 19, 1, 25–43. (2001).
- YOON, Y. H., NELSON, J.H. Application of gas adsorption kinetics. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 8, 509-516, (1984)
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 10, 1664–1666, (1944).