

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rafaela Nogueira Fontoura da Silva

**RECUPERAÇÃO DE CÉRIO E LANTÂNIO LIXIVIADOS DE
FOSFOGESSO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE UVA**

Santa Maria, RS
2023

Rafaela Nogueira Fontoura da Silva

**RECUPERAÇÃO DE CÉRIO E LANTÂNIO LIXIVIADOS DE
FOSFOGESSO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE UVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof.º Dr.º Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Paola de Azevedo Mello

Santa Maria, RS
2023

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

da Silva, Rafaela Nogueira Fontoura
Recuperação de cério e lantânio lixiviados de
fosfogesso por adsorção utilizando resíduos de uva /
Rafaela Nogueira Fontoura da Silva.- 2023.
48 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Paola de Azevedo Melo
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2023

1. Bioadsorção 2. Lixiviado de fosfogesso 3.
Recuperação de elementos terras raras 4. Resíduo de uva I.
Dotto, Guilherme Luiz II. de Azevedo Melo, Paola III.
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, RAFAELA NOGUEIRA FONTOURA DA SILVA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Rafaela Nogueira Fontoura da Silva

**RECUPERAÇÃO DE CÉRIO E LANTÂNIO LIXIVIADOS DE
FOSFOGESSO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE UVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovada em 25 de agosto de 2023

**Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr^o (UFSM)
(Presidente/Orientador)**

Prof^a. Leticia Bélen Escudero, Dr^a (UNCUYO)

Sabrina Frantz Lütke, Dr^a (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela força para ultrapassar os obstáculos.

Aos meus pais, Tereza e Rogério, por todo o esforço e confiança investidos na minha educação. Obrigada por todos os valores transmitidos e por suas palavras de encorajamento e amor que foram uma inspiração constante.

Ao meu irmão, Leonardo, uma grande inspiração como pesquisador e um irmão excepcional.

Ao meu namorado, Jhonatan, por todo o companheirismo, incentivo e amor que foram fundamentais para superar os desafios e concluir mais essa etapa.

Ao meu orientador, Prof. Guilherme Dotto, pela orientação e conhecimentos transmitidos desde a graduação. Obrigada pela confiança depositada em mim para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À toda a minha família pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos pelas palavras de incentivo e momentos de descontração.

Ao corpo docente e funcionários do PPGEQ.

À Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade de desenvolver este projeto.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, por meio do projeto “Beneficiamento de elementos terras raras presentes em fosfogesso utilizando lixiviação e adsorção seletivas”. Processo: 405982/2022-4.

RESUMO

RECUPERAÇÃO DE CÉRIO E LANTÂNIO LIXIVIADOS DE FOSFOGESSO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE UVA

AUTORA: Rafaela Nogueira Fontoura da Silva

ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

COORIENTADORA: Paola de Azevedo Mello

O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes de alto impacto ambiental, formado durante a produção de ácido fosfórico a partir da rocha fosfática, é composto principalmente por gesso e pode conter uma série de impurezas, incluindo os elementos terras raras (ETRs). Uma alternativa favorável para o gerenciamento desse material é a recuperação por adsorção dos ETRs lixiviados de fosfogesso. A adsorção utilizando resíduos industriais como adsorventes é ainda mais promissora. Dentre desse contexto, o resíduo de uva origina-se do processo de obtenção do vinho e seu descarte, também, pode causar consequências ambientais devido sua alta concentração de compostos fenólicos. Assim, a presente pesquisa se propôs a avaliar a utilização do engaço de uva na adsorção de lantânio e cério para identificar as melhores condições de operação propiciando a aplicação do bioadsorvente nos ETRs lixiviados de fosfogesso. O engaço de uva foi caracterizado e apresentou uma estrutura amorfa, com superfície heterogênea e muito porosa. Também, foi possível identificar os grupos que correspondem a ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois, ácidos alifáticos, anéis aromáticos. O estudo de efeito do pH mostrou que o processo de adsorção dos íons La^{3+} e Ce^{3+} foi favorecido em pH 5,0. A cinética de adsorção seguiu o modelo pseudossegunda ordem. Em apenas 20 minutos, 80% da saturação foi alcançada, enquanto o equilíbrio foi atingido após 120 minutos. As isotermas de adsorção foram adequadamente ajustadas ao modelo de Langmuir, e as capacidades máximas de adsorção foram obtidas a 298 K, sendo de 35.22 mg g^{-1} para La^{3+} e 37.99 mg g^{-1} para Ce^{3+} . Além disso, o processo de adsorção mostrou-se favorável, espontâneo e exotérmico. Na segunda fase do estudo, foi realizada a lixiviação do fosfogesso com solução de ácido sulfúrico. Em seguida, foi realizada a adsorção dos ETRs nas condições experimentais de pH após a lixiviação e pH 5,0 (ajuste realizado com solução de hidróxido de sódio), a 298 K, por 120 min e com dosagens de adsorvente de 1 e 5 g L^{-1} . Esse processo resultou em percentuais de remoção acima de 95% para os REEs mais abundantes, como o neodímio, lantânio e cério, em pH 5,0 e dosagem de 5 g L^{-1} evidenciando a eficácia do bioadsorvente utilizado. Esses resultados apontam para a potenciabilidade da utilização do resíduo de uva como um promissor bioadsorvente na recuperação de elementos terras raras do lixiviado de fosfogesso.

Palavras-chave: Fosfogesso; Elementos terras raras; Adsorção; Resíduos de uva.

ABSTRACT

RECOVERY OF CERIUM AND LANTANUM LEACHED FROM PHOSPHOGYPSUM BY ADSORPTION USING GRAPE WASTES

AUTHOR: Rafaela Nogueira Fontoura da Silva

ASVISOR: Guilherme Luiz Dotto

CO-ASVISOR: Paola de Azevedo Mello

Phosphogypsum is a byproduct of the fertilizer industry with a high environmental impact, formed during the production of phosphoric acid from phosphate rock. It mainly comprises gypsum and may contain impurities, including earth elements (ETRs). A favorable alternative for managing this material is the recovery by adsorption of REEs leached from phosphogypsum. Adsorption using industrial waste as adsorbents is even more promising. Within this context, grape residue originates from obtaining wine, and its disposal can also cause environmental consequences due to its high concentration of phenolic compounds. Thus, the present research aimed to evaluate the use of grape stalk in the adsorption of lanthanum and cerium to identify the best operating conditions enabling the application of the bioadsorbent in ETRs leached from phosphogypsum. The grape stalk was characterized and showed an amorphous structure with a heterogeneous and very porous surface. Also, it was possible to identify the groups corresponding to carboxylic acids, phenols, alcohols, aliphatic acids, and aromatic rings. The pH effect study showed that the adsorption process of La^{3+} and Ce^{3+} ions was favored at pH 5.0. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model. In just 20 minutes, 80% saturation was reached, while equilibrium was reached after 120 minutes. The adsorption isotherms were appropriately adjusted to the Langmuir model, and the maximum adsorption capacities were obtained at 298 K, which were 35.22 mg g^{-1} for La^{3+} , and 37.99 mg g^{-1} for Ce^{3+} . Furthermore, the adsorption process was favorable, spontaneous, and exothermic. In the study's second phase, phosphogypsum was leached with a sulfuric acid solution. Then, the adsorption of ETRs was carried out under the experimental conditions of pH after leaching and pH 5.0 (adjustment carried out with sodium hydroxide solution) at 298 K for 120 min and with adsorbent dosages of 1 and 5 g L^{-1} . This process resulted in removal percentages above 95% for the most abundant REEs, such as neodymium, lanthanum, and cerium, at pH 5.0 and a dosage of 5 g L^{-1} , demonstrating the effectiveness of the bioadsorbent used. These results indicate the potential of using grape residue as a promising bioadsorbent in recovering rare earth elements from phosphogypsum leachate.

Keywords: Phosphogypsum; Rares earth elements; Adsorption; Grape residues.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 – Resíduo de uva.	16
---------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Utilização de resíduos de uva como bioadsorventes na literatura.	17
Tabela 2 – Aplicações para os ETRLs.	19
Tabela 3 - Teor de ETRs no fosfogesso em diferentes regiões do mundo.....	19

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 ADSORÇÃO	12
3.1.1 Cinética de adsorção.....	12
3.1.2 Equilíbrio de adsorção	13
3.1.3 Termodinâmica de adsorção	14
3.2 BIOADSORVENTES.....	14
3.2.1 Resíduo de uva	15
3.3 FOSFOGESSO	17
3.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 ARTIGO.....	21
4.1.1 Introduction	22
4.1.2 Materials and Methods	23
4.1.2.1 Obtaining and pre-treatment of grape residues.....	23
4.1.2.2 Grape residues characterization.....	23
4.1.2.3 Ce and La adsorption tests.....	23
4.1.2.4 Kinetics, equilibrium and thermodynamics.....	24
4.1.2.6 Adsorption of REEs leached from phosphogypsum.....	25
4.1.3 Results and discussion	25
4.1.3.1 Grape residue features	25
4.1.3.2 pH effect on the Ce and La adsorption	28
4.1.3.3 Ce and La adsorption kinetics	29
4.1.3.5 Ce and La adsorption thermodynamics	34
4.1.3.6 Adsorption of REEs leached from phosphogypsum.....	35
4.1.4 Conclusion.....	36
4.2 DISCUSSÕES	41
5 CONCLUSÃO.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1 INTRODUÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa de componentes de um fluido para a superfície de um sólido (GOMIDE, 1980). Esta operação tem como vantagens o baixo custo, a versatilidade, a seletividade e a sustentabilidade. Atualmente, as pesquisas de novos materiais para a atuação como adsorvente são tendência (FOMINA; GAAD, 2014). Uma possibilidade de bioadsorvente são os resíduos de uva gerados na produção industrial de vinho. Esse resíduo das vinícolas tende a ser descartado e esse processo pode gerar degradação ambiental, principalmente devido à alta concentração de componentes fenólicos (BUSTAMANTE et al., 2008). Assim, a atuação do resíduo como bioadsorvente torna-se uma boa alternativa para seu gerenciamento. Na presente pesquisa, o resíduo utilizado será o engaço da uva sem cascas e sementes.

Em paralelo, o fosfogesso é um subproduto de grande impacto ambiental formado na obtenção de ácido fosfórico pelo método via úmida. Por ser originário de rocha fosfática, a composição desse subproduto pode ser ter muitas variações, mas, basicamente, o fosfogesso é formado de sulfato de cálcio diidratado, óxidos, fluorsilicato, metais pesados, elementos terras raras leves e radionuclídeos. A cada tonelada de ácido fosfórico produzidos são gerados 5 t de fosfogesso (TAYIBI et al., 2009; WU et al., 2022). A reciclagem do material é limitada, pois para utilização segura do resíduo nos setores da construção civil e agricultura, é necessário realizar seu processamento para a eliminação de metais(lóides), operação de alto custo agregado. Assim, grande parte do fosfogesso é descartado em depósitos com grande potencial de dano ambiental. Uma alternativa que vem sendo viabilizada é a utilização lixiviado obtido após a operação de lixiviação do fosfogesso com solução de ácido sulfúrico para a recuperação de elementos terras raras por adsorção (YANG; ZHANG; YAN, 2016; CHERNYSH et al., 2021; SILVA et al., 2022; JALALI et al, 2019).

Os elementos terras raras (ETRs) são os 17 elementos químicos que compreendem o grupo dos lantanídeos, o ítrio e o escândio. Os ETRs possuem inúmeras aplicações, principalmente relacionadas a tecnologias de baterias, lâmpadas, ímãs e catalisadores (OMODARA et al., 2019). Dessa forma, a presente pesquisa visa verificar a utilização do engaço de uva como um bioadsorvente para a recuperação dos ETRs e, assim, gerar um produto de valor agregado, ETRs, partindo de dois resíduos industriais com potencial poluidor, o fosfogesso e o resíduo de uva.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é verificar a efetividade da utilização de resíduos de uva (engajo sem casca e sementes) e na recuperação de cério e lantânio a partir de lixiviados do fosfogesso por operação adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os resíduos de uva por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e ponto de carga zero;
- Realizar os estudos de efeito de pH, cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos da adsorção do cério e lantânio com os resíduos de uva em soluções sintéticas;
- Aplicar as melhores condições observadas para a operação de adsorção com resíduo de uva para a recuperação dos elementos terras raras lixiviados do fosfogesso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse tópico, serão abordadas as questões relativas ao estudo do processo de adsorção, a utilização de bioadsorventes, os desafios e oportunidades para o resíduo de uva e fosfogesso e a importância dos elementos terras raras na cadeia produtiva.

3.1 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa na qual as moléculas de soluções líquidas ou gasosas são concentradas na superfície de um sólido, devido às forças de atração entre o sólido e as moléculas. O sólido no qual esse fenômeno de adsorção ocorre é denominado adsorvente, enquanto as espécies químicas retidas na superfície do sólido são chamadas de adsorvatos (GOMIDE, 1980).

A tecnologia de adsorção tem sido amplamente utilizada no tratamento de água e efluentes devido seu baixo custo, eficiência, simplicidade e sustentabilidade (GOMIDE, 1980). Os aspectos que caracterizam esse processo são verificados com a utilização de modelos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

3.1.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção fornece informações sobre a taxa de adsorção, a eficácia do adsorvente e os mecanismos de transferência de massa. O conhecimento dessas variáveis é fundamental para o projeto de sistemas de adsorção (WANG; GUO, 2020b). A cinética de transferência de massa de adsorção é dividida três etapas:

- 1) Difusão externa: o adsorvato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente. A diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa.
- 2) Difusão interna: descreve a propagação do adsorvato nos poros do adsorvente.
- 3) Adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (WANG; GUO, 2020b).

Existem diversos modelos cinéticos na literatura, nessa pesquisa, serão aprofundados os modelos empíricos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) (Equação 1) e pseudossegunda ordem (HO *et al*, 1996) (Equação 2).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) * (t/q_2)} \quad (2)$$

Onde, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) são as constantes dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente, q_1 e q_2 são os valores teóricos de capacidade de adsorção (mg g^{-1}), t (min) é o tempo e q_t (mg g^{-1}) são os valores de capacidade de adsorção em um tempo t .

Ambos os modelos são amplamente utilizados e podem ser deduzidos pela cinética de Langmuir (1918). Quanto ao modelo de pseudoprimeira ordem, ele descreve uma condição na qual a concentração inicial de adsorvato é alta, o processo de adsorção está no estágio inicial e a concentração de sítios ativos no adsorvente é baixa. Ao investigar os significados físicos do modelo de pseudossegunda ordem, verificou-se a concentração de adsorvato é alta, o processo é mais adequado para o estágio final de adsorção e o material adsorvente é abundante em sítios ativos (WANG; GUO, 2020b).

3.1.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção referem-se as concentrações de adsorvato de equilíbrio na fase líquida e a quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida a uma certa temperatura. O estudo do equilíbrio de adsorção verifica informações como os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção, bem como as propriedades dos adsorventes (WANG; GUO, 2020a).

Nesse trabalho, serão utilizados os modelos de Freundlich e Langmuir. O modelo de Freundlich descreve uma relação empírica entre a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida e a capacidade de adsorção do adsorvente e pode ser utilizado para descrever a adsorção multicamada, em sistemas não ideais e em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1906; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006). A isoterma de Langmuir (1918) considera processo de adsorção em monocamada e supõe que existe um número definido de sítios energeticamente equivalentes na superfície do adsorvente.

As Equações 3 e 4 demonstram as expressões matemáticas dos modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

Onde, q_m ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção, k_F (g mg^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n} é a constante de Freundlich e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

3.1.3 Termodinâmica de adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é motivada pela obtenção de informações relevantes sobre o processo, como espontaneidade e mecanismo predominantes. Os parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção são: variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), variação da entalpia padrão (ΔH°) e variação da entropia padrão (ΔS°) (Equações 5 e 6).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(\rho_w K_D) \quad (5)$$

$$\ln(\rho_w K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

Onde, K_D é a constante de equilíbrio (L g^{-1}), ρ_w é a massa específica da solução (g L^{-1}), T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

A ΔG° determina a espontaneidade do processo, se $\Delta G^\circ < 0$, os processos são espontâneos e a energia deixa o sistema. Em caso de $\Delta G^\circ > 0$, os processos não são espontâneos a energia aumenta no sistema. A variação de entalpia padrão indica se o processo é exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) ou endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$). Valores negativos de ΔS° demonstram uma redução na desordem da interface sólido/líquido após a adsorção (SAHMOUNE, 2019).

3.2 BIOADSORVENTES

O adsorvente é um sólido altamente poroso que pode ser de natureza carbonácea ou inorgânica, sintético ou de ocorrência natural. Para ser eficaz no processo de adsorção, o material deve ter um grande volume interno para garantir que seja acessível aos componentes que estão sendo removidos do fluido (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Além disso, o adsorvente deve ter boas propriedades mecânicas, como força e resistência ao atrito, e boas propriedades cinéticas, ou seja, capacidade de transferir moléculas adsorventes rapidamente para os locais de adsorção. As matérias-primas e os métodos para produzir adsorventes devem ser baratos para que a adsorção possa competir com sucesso em termos econômicos com processos alternativos de separação (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Carvão ativado, sílica gel e zeólitas são exemplos de adsorventes tradicionalmente utilizados na indústria e apesar de sua alta capacidade de adsorção, possuem algumas limitações como os altos custos de produção, as dificuldades na regeneração e a redução significativa na capacidade de adsorção após ciclos contínuos de regeneração. Nesse contexto, impulsionados pela abundância e baixo custo, surgem os bioadsorventes, materiais adsorventes originários de microrganismos, algas, plantas e resíduos industriais, agrícolas ou naturais (ANDRADE *et al.*, 2018).

Assim, a adsorção usando bioadsorventes, ou bioadsorção, é considerada uma operação promissora, livre de poluição secundária e uma biotecnologia de baixo custo, o que têm incentivado pesquisadores a desenvolverem estudos focados na preparação de novos materiais. Além disso, a bioadsorção representa uma alternativa a processos de metalurgia extrativa visando a recuperação e concentração de metais de alto valor agregado como ouro, prata, urânio e ETRs (FOMINA; GAAD, 2014).

3.2.1 Resíduo de uva

A produção de vinho inicia-se na colheita da uva, que passa pelo processo de desengace, separação das bagas dos caules, denominados engaço, e segue para o esmagamento, operação que remove o suco de dentro da uva. Após a prensagem, coexistem as porções de suco e bagaço. Na produção de vinho tinto, ambos são fermentados juntos, enquanto na fermentação de vinho branco apenas o suco é utilizado. Após a fermentação do vinho tinto, o líquido é separado do bagaço. O vinho segue para as operações de maturação, filtração e engarrafamento (GRAINGER; TATTERSALL, 2005).

Anualmente a indústria da viticultura fornece grandes quantidades de bagaço de uva feito de cascas, sementes e engaço (POP *et al.*, 2015). Os engaços da uva (cerca de 7%, p/p do peso total da uva) são uma fonte de compostos fenólicos, como taninos, flavan-3-óis, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis monoméricos e oligoméricos (TEIXEIRA *et al.*, 2014; PING *et al.*, 2011).

A quantidade de bagaço gerada após a vinificação depende do tipo de uva e equipamento utilizado no esmagamento, mas esse valor é de aproximadamente 20% a 30% do peso original da uva (DWYER; HOSSEINIAN; ROD, 2014). De acordo com Ratnasooriya e Rupasinghe (2012), cerca de 70% dos compostos fenólicos permanecem no resíduo após o processamento. Essa alta concentração de compostos fenólicos no bagaço, pode ser prejudicial ao meio ambiente, pois diminuem o pH do resíduo e aumentam a resistência da degradação biológica (BUSTAMANTE et al., 2008).

Além disso, o descarte do resíduo de uva pode gerar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, maus odores, atração de pragas e lixiviação de taninos e outros componentes o que afeta o oxigênio do solo e, conseqüentemente, a flora e a fauna (DWYER; HOSSEINIAN; ROD, 2014). Assim, a pesquisa de alternativas para a utilização do resíduo da uva, além de estar direcionada as questões econômicas, devido ao baixo custo do material, está diretamente relacionada aos seus possíveis impactos ambientais.

Sendo assim, a utilização do resíduo de uva (Figura 1) como bioadsorvente torna-se uma opção em potencial. Segundo Habineza et al. (2017), diversos trabalhos têm utilizado resíduos agrícolas e industriais para a remoção de metais e metalóides a partir de soluções aquosa. Volesky (2007) afirma que a bioadsorção é um método de biorremediação comparável à resina de troca iônica para os tratamentos para recuperar íons metálicos. Assim, na Tabela 1, foram relacionadas algumas pesquisas que demonstram a eficácia da utilização dos resíduos de uva na adsorção de diversos compostos.

Figura 1 – Resíduo de uva.



Fonte: Elaborado pela autora.

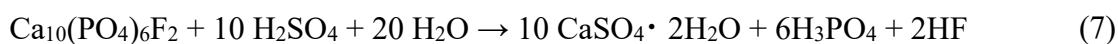
Tabela 1 – Utilização de resíduos de uva como bioadsorventes na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹)	Autores
Resíduo de uva	Cromo	108,12	Kučić, Simonič e Furačc (2017)
Casca de uva		41,7	
Caroço de uva	Prata	61,4	Escudero et al. (2018)
Engaço de uva		46,4	
Carvão ativado produzido a partir de resíduo de uva com ativação química por ácido sulfúrico	Azul de Metileno	62,41	Mousav et al. (2022)
Carvão ativado produzido a partir de resíduo de uva com ativação química por cloreto de zinco	Azul de Metileno	417	Saygılı, Güzel e Yunus (2015)
	Amarelo de Metanila	386	

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 FOSFOGESSO

O fosfogesso é um subproduto gerado na produção de ácido fosfórico pelo método via úmida a partir da rocha fosfática na indústria de fertilizantes. Essa tecnologia de produção de ácido fosfórico é a mais viável economicamente, porém, gera uma grande quantidade de fosfogesso, cerca de 5 t para cada 1 t de ácido fosfórico obtido (TAYIBI *et al.*, 2009). A Equação 7 (TAYIBI *et al.*, 2009) apresenta a reação química de obtenção de ácido fosfórico pelo método ácido úmido.



As propriedades e composição do fosfogesso dependem da natureza do minério utilizado, do tipo de processo empregado, da eficiência da operação da planta, do método de descarte e da idade, localização e profundidade do aterro ou pilha onde o fosfogesso é despejado (TAYIBI *et al.*, 2009 *apud* NORMAN; SEALS, 1990). Cerca de 90% da composição do fosfogesso refere-se ao sulfato de cálcio diidratado. Também podem ser encontrados: óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro e fósforo, fluossilicato de sódio,

sulfatos, metais pesados, elementos terras raras e radionuclídeos (TAYIBI *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2022).

Anualmente, cerca de 300 Mt de fosfogesso são produzidas no mundo, e 12 Mt de fosfogesso são geradas no Brasil, mas apenas 15% dessa produção mundial é reciclada (SILVA *et al.*, 2022). Assim, o restante vem sendo descartado de quatro formas: despejo em oceanos, armazenamento nas minas de extração da rocha fosfatada e depósitos úmidos ou secos, com as duas últimas formas sendo as mais utilizadas, aproximadamente, 85% de todo o fosfogesso descartado (YANG; ZHANG; YAN, 2016; CHERNYSH *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2022; JALALI *et al.*, 2019).

A principal preocupação ambiental deriva dos depósitos de fosfogesso não tratado cobrindo grandes áreas de terra e próximas a corpos d'água (SILVA *et al.*, 2022). Os impactos ambientais podem ser vistos nas formas de exalação de radônio e emissão de material particulado, escoamento superficial e contaminação de águas subterrâneas por lixiviação de radionuclídeos e metais, riscos contínuos de estabilidade geotécnica dos depósitos de rejeitos (LÜTKE *et al.*, 2020).

A reciclagem de fosfogesso permeia os setores da construção civil e da agricultura, sendo utilizado na fabricação de cimento, gesso cartonado e aditivos agrícolas. No entanto, essas abordagens possuem algumas limitações, como: o alto valor de processamento para obter um fosfogesso livre de metais (lóides) para que possa ser utilizado na construção civil, os altos níveis de radônio e radionuclídeos são agravantes para quem passa muito tempo em edificações de materiais suplementados com fosfogesso e, também, há uma preocupação nas possíveis modificações químicas que podem ser causadas ao solo com a utilização dos fosfogesso na agricultura (SILVA *et al.*, 2022; VALKOV *et al.*, 2014; HENTATI *et al.*, 2015).

A partir desse cenário, tem se considerado a utilização da adsorção para a recuperação dos elementos terras raras a partir do lixiviado do fosfogesso.

3.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

De acordo com a União Nacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry) (2005), elementos terras raras (ETRs) são um grupo de 17 elementos químicos que inclui os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Os lantanídeos podem ser classificados em elementos terras raras leves (ETRLs) e pesados (ETRPs), essa divisão fundamenta-se na massa atômica. Os ETRLs são compostos por: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário. O grupo dos ETRPs é formado

por: ítrio, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio (OMODARA et al., 2019).

Os ETRLs são, frequentemente, utilizados em tecnologias-chave para mobilidade sustentável e fornecimento de energia devido à sua excelente funcionalidade em uma ampla gama de aplicações. Os ETRLs podem ser encontrados em lâmpadas economizadoras de energia, veículos elétricos, baterias e turbinas eólicas (OMODARA et al., 2019). A Tabela 2 apresenta um compilado com aplicações para os ETRLs.

Tabela 2 – Aplicações para os ETRLs.

Aplicação	ETRLs
Ímãs	Praseodímio, neodímio, samário
Baterias	Lantânio, cério, praseodímio, neodímio
Lâmpadas	Lantânio, cério
Craqueamento catalítico fluído	Lantânio, cério
Catalisador automotivo	Lantânio, cério, praseodímio, neodímio
Catalisador de reforma a vapor	Lantânio, cério

Fonte: Omodara et al., 2019.

Em 2017, a Comissão Europeia listou os ETRs como uma das vinte e sete matérias-primas críticas, o que fomenta a discussão de alternativas para obtenção e recuperação desses elementos. Como mencionado anteriormente, o lixiviado de fosfogesso é uma alternativa para a recuperação de ETRs. Na Tabela 3, são demonstrados os teores de ETRs no fosfogesso em diferentes regiões do mundo.

Tabela 3 - Teor de ETRs no fosfogesso em diferentes regiões do mundo.

ETRLs	Tunísia (ppm)	Marrocos (ppm)	Brasil (ppm)
Cério	74.4	-	2405
Lantânio	46.3	86	1148
Ítrio	0.2	144	-
Escândio	53.2	-	-

Fonte: Adaptado Wang (2020).

Os elementos cério e lantânio se sobressaem tanto por sua alta aplicabilidade, quanto ao suas proporções encontradas no fosfogesso em comparação aos demais ETRs. Devido à essas características, optou-se por devolver os estudos de adsorção com resíduo de uva para cério e lantânio e, posterior, aplicação das melhores condições ao lixiviado de fosfogesso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentadas na forma de um artigo denominado “Recovery of Ce and La from phosphogypsum leachate by adsorption using grape wastes”. O artigo está em revisão no periódico “Environmental Science and Pollution Research”, fator de impacto 5.8, classificado como quartil 1 (Q1).

4.1 ARTIGO

Recovery of Ce and La from phosphogypsum leachate by adsorption using grape wastes

Rafaela N. F. da Silva¹, Paola de A. Melo², Alice Holkem², Luis F. O. Silva³, Marcos L. S. Oliveira³, Asad Nawaz⁴, Salim Manoharadas⁵, Guilherme L. Dotto^{1,*}

¹Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPAC), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-7, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

²Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

³Universidad de la Costa, CUC, Calle 58 # 55–66, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

⁴Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China.

⁵Department of Botany and Microbiology, College of Science, King Saud University, 11451 Riyadh, Saudi Arabia.

Abstract Phosphogypsum (PG) is a by-product of the fertilizer industry, and its disposal is carried out in deposits that cause significant environmental impacts. Due to its formation during the production of phosphoric acid from phosphate rock, phosphogypsum has a diversity of impurities in its constitution, including rare earth elements (REEs). Adsorption is a promising alternative for the recovery of leached REEs from PG. Thus, the grape waste was evaluated for lanthanum and cerium to obtain the optimal adsorption conditions for later application in REEs leached from PG. The grape residue presented an irregular surface and many cavities that increased its surface area, providing adsorption. The adsorption process of La^{3+} and Ce^{3+} ions was favored at pH 5.0. The adsorption kinetics was fitted to the pseudo-second-order model. In the first 20 min, 80% of saturation was reached, and equilibrium was attained at 120 min. The adsorption isotherms fit the Langmuir model. The maximum adsorption capacities occurred at 298 K for La^{3+} and Ce^{3+} and were 35.22 mg g^{-1} and 37.99 mg g^{-1} , respectively. The process was favorable, spontaneous, and exothermic. In the second phase of the study, the adsorption of REEs leached from PG was performed at pH 5.0, at 298 K, for 120 min and with the adsorbent dosage of 5 g L^{-1} and showed removal percentages above 95% for the most abundant REE neodymium, lanthanum, and cerium, which proves the effectiveness of the adsorbent.

Keywords: Phosphogypsum, Rares Earth Elements, adsorption, grape residues

4.1.1 Introduction

Phosphogypsum (PG) is a by-product generated in the production of phosphoric acid by the wet acid method from phosphate rock in the fertilizer industry. Around 300 Mt of PG are produced annually, but only 15% of this world's production is recycled. Discarded PG deposits can impact the environment with atmospheric and aquatic contamination and risk of geotechnical stability (Silva et al. 2022; Lütke et al. 2020). The composition of PG depends on the phosphate ore it derives from but is usually composed of dihydrated calcium sulfate, calcium oxide, heavy metal sulfates, rare earth elements (REEs), and radionuclides (Tayibi et al. 2009). Thus, one of the alternatives for correctly managing this residue is its use as a raw material to recover REEs.

Rare earth elements (REEs) are 17 chemical elements, including lanthanides, scandium, and yttrium. They are physically and chemically very similar elements, mainly due to the electronic configuration and similarity of atomic radii. They are often used in key technologies for sustainable mobility and energy supply due to their excellent functionality in various applications. Lanthanum and cerium stand out from other rare earths due to their wide range of applications, such as in batteries, lamps, fluid catalytic cracking, automotive catalyst, and steam reforming catalyst (Omodara et al. 2019). Furthermore, lanthanum and cerium are the REEs with the highest content in PG from different world regions (Wang 2020).

The adsorption process has been considered an alternative for recovering these elements due to its simplicity, low cost, and efficiency in recovering low-concentration REEs (dos Reis et al. 2023; Pinheiro et al. 2023). For practical use, effective adsorbents of rare earth ions require high selectivity over other metal ions, high adsorption rates, high adsorptive capacity, durability, low cost, and high mechanical strength. In this sense, agricultural residues have been identified as potential adsorbents for removing and recovering REE from water matrices (Costa et al., 2020; Muhlack et al. 2018; Pinheiro et al. 2023). Grape wastes have been tested as adsorbents for several ions and molecules due to their availability and good adsorption capacity (Portinho et al. 2017; Vanni et al. 2017; Georgin et al. 2022). However, it was not yet tested for REEs recovery from a real sample of PG leachate.

Thus, this study proposes to verify the feasibility of using grape residue (stalks without skins and seeds) as an adsorbent in the recovery process of rare earth metals cerium and lanthanum from PG leachate. First, adsorption studies of lanthanum (La^{3+}) and cerium (Ce^{3+}) were carried out using grape residue to optimize the process with synthetic solutions. Then, the adsorbent was applied to the real leachate.

4.1.2 Materials and Methods

4.1.2.1 Obtaining and pre-treatment of grape residues

Moscato Giallo grape residues (stalks without skins and seeds) were obtained from Beifiur® (<https://www.beifiur.com.br/>), an industry responsible for solid waste management in the wine region of the Rio Grande do Sul state (Brazil). The samples were received and dry at 60 °C. Then, they went through a grinding process in a knife mill and standardization by sieving until they reached a particle diameter less than or equal to 1 mm.

4.1.2.2 Grape residues characterization

Grape residue characteristics were determined by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6060, Japan) (Goldstein et al. 1992), Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) (Shindo and Oikawa 2002), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, Japan) (Silverstein et al. 2007) and X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Brindley and Brown 1980). In addition, moisture tests (Sluiter et al. 2008) and point of zero charge (Fiol and Vellaescusa 2009) were performed.

4.1.2.3 Ce and La adsorption tests

In the adsorption tests, anhydrous cerium nitrate 99% (CAS 10294-41-4, chemical formula $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and molar mass $434.23 \text{ g mol}^{-1}$) and lanthanum nitrate (CAS 10277-43-7, chemical formula $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and molar mass $433.02 \text{ g mol}^{-1}$) were used as adsorbates. The studies evaluated the effectiveness of the adsorbent for metals independently. The Erlenmeyers were agitated in a thermostatic shaker (Solab, SL 222, Brazil) at 180 rpm. All tests evaluated the proportion of 0.02 g of adsorbent in 20 mL of solution of the respective rare earth metal.

Cerium nitrate and lanthanum nitrate solutions were used for the pH effect with initial concentrations of 10 mg L^{-1} . The pH varied between 1.0 and 6.0 and was adjusted using solutions of nitric acid and sodium hydroxide solution. The samples were shaken for 120 min at 298 K. In the kinetic study, the initial concentration of the rare earth metal solutions was 10, 30, 50, 80, and 100 mg L^{-1} . The contact time between the phases ranged from 0 to 180

min at 298 K. For the equilibrium study, the initial concentration of the solutions were 0, 10, 30, 50, 80, and 100 mg L⁻¹, and the temperature, from 298 to 328 K.

After shaking, the phases were separated using filter paper, and the REEs were quantified by ICP-OES. Adsorption was evaluated in terms of the percentage of REE removal (R, %), adsorption capacity at any given time (q_t , mg g⁻¹), and the equilibrium adsorption capacity (q_e , mg g⁻¹) (Dotto and Mckay 2020).

4.1.2.4 Kinetics, equilibrium and thermodynamics

The kinetic, equilibrium, and thermodynamic calculations were performed according to the equations presented in Table 1 (Dotto and Mckay 2020). The adsorption's kinetic, equilibrium, and thermodynamic parameters were estimated by non-linear regression (Statistica 9.1 software, StatSoft, USA). The determination coefficient (R²) and average relative error (ARE, %) were used to assess the fit of the data to the model.

Table 1. Models and parameters used to study adsorption's equilibrium, kinetics, and thermodynamics.

	Model	Equation	Parameters
Kinetics	Pseudo-first-order	$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t))$	q_1 , mg g ⁻¹ k_1 , min ⁻¹
	Pseudo-second-order	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + (t/q_2)}$	q_2 , mg g ⁻¹ k_2 , g mg ⁻¹ min ⁻¹
Equilibrium	Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	q_m , mg g ⁻¹ k_L , L mg ⁻¹
	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	n , (-) k_F , (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}
Thermodynamics		$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D)$	K_D (-) ΔG° , (kJ mol ⁻¹)
		$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$	ΔH° , (kJ mol ⁻¹) ΔS° , (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)

4.1.2.6 Adsorption of REEs leached from phosphogypsum

The PG residues were collected from the deactivated Indústria Carboquímica Catarinense S/A in Imbituba, Santa Catarina, Brazil. Leaching was performed with sulfuric acid at 2.9 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹, and 55 °C. These conditions are the optimal found by Lütke et al. (2022), studying the REE leaching from PG.

The REEs leached from PG was subjected to adsorption with grape residue with adsorbent dosages of 1 g L⁻¹ and 5 g L⁻¹, and in the pH of the solution after leaching (lower than zero) and at the optimal pH obtained from the studies carried out with La³⁺ and Ce³⁺ (adjusted with sodium hydroxide solution). All experiments' adsorption time and temperature were defined from the best adsorption conditions in this step. ICP-OES also performed the REEs quantification.

4.1.3 Results and discussion

4.1.3.1 Grape residue features

After pre-treatment, the Moscato Giallo grape residues showed a moisture content of 8.08%. Fig. 1 shows X-ray diffraction. This analysis was carried out to identify the crystalline structure of the material. The grape residue presented a non-crystalline phase, so its structure is amorphous. This statement is based on the broad peak centered at around 20°.

According to the elemental analysis carried out by EDS (Fig. 3), the grape residue is mainly composed of carbon and oxygen, around 65% and 30% in total weight. In addition, potassium, manganese, and phosphorus were found. Gold is from the sample coating to perform the SEM analysis.

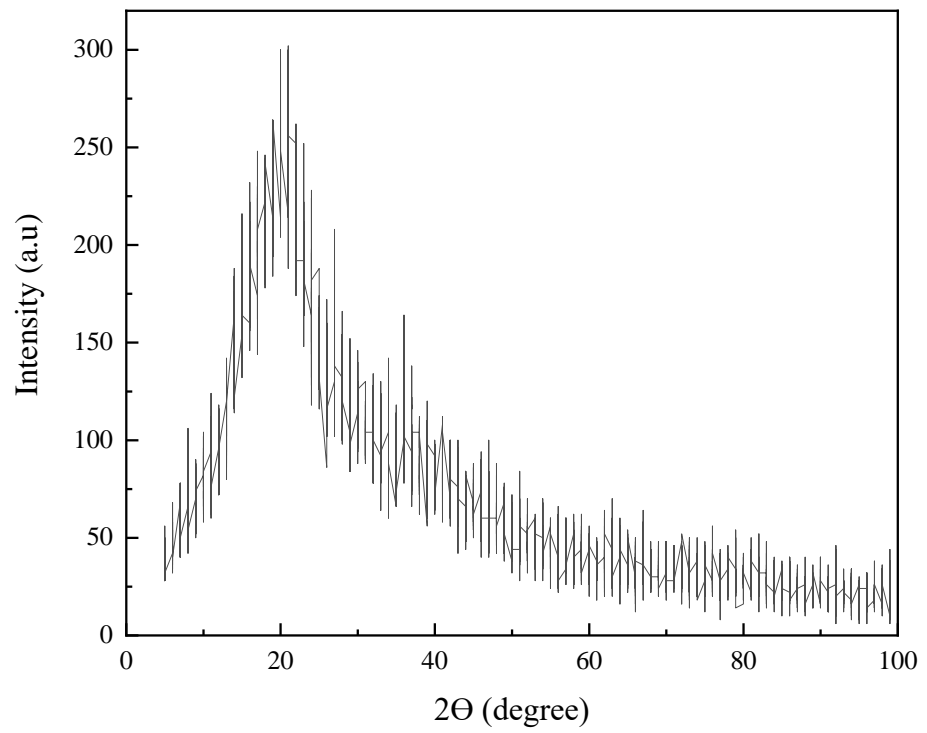


Fig. 1. XRD pattern of the grape residues.

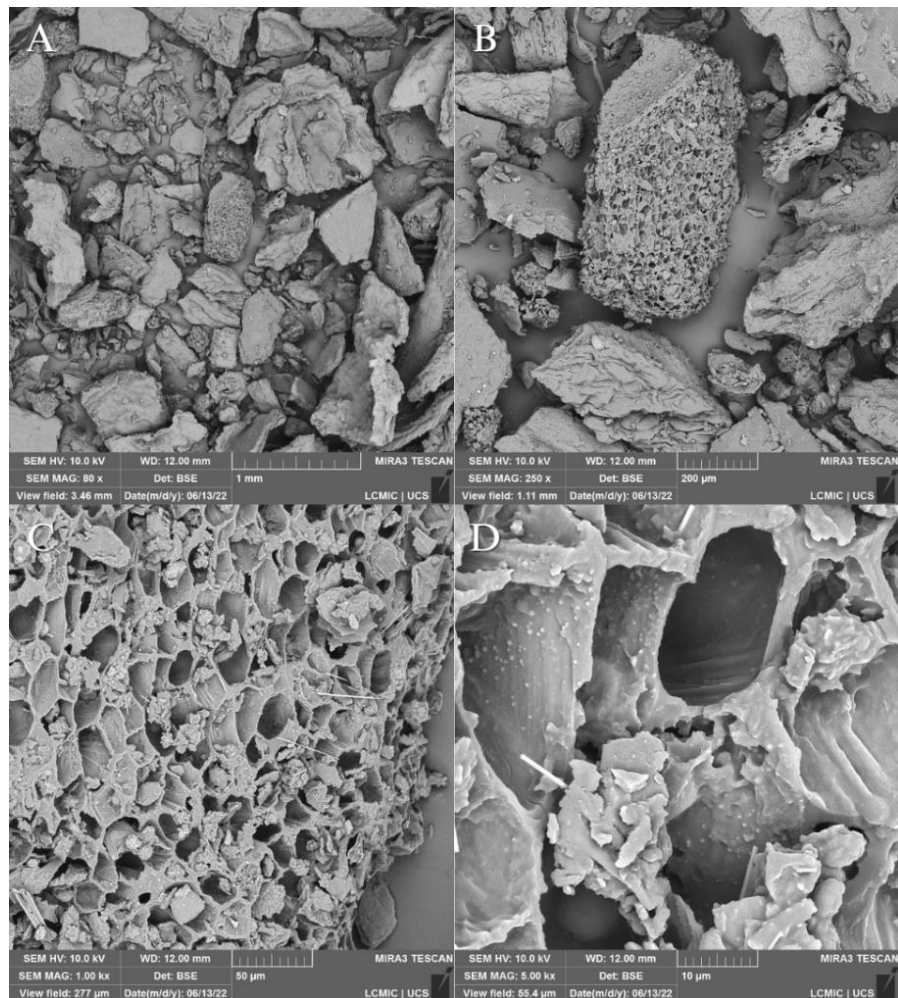


Fig. 2. SEM images of the grape residues at different magnifications.

SEM images (Fig. 2) demonstrate the morphology of the material. The analysis confirms the standardization performed, as the particles are smaller than 1 mm. It is possible to observe that the material is heterogeneous, and its surface has many cavities that increase the surface area and allow the interaction between the phases and, consequently, the adsorption process.

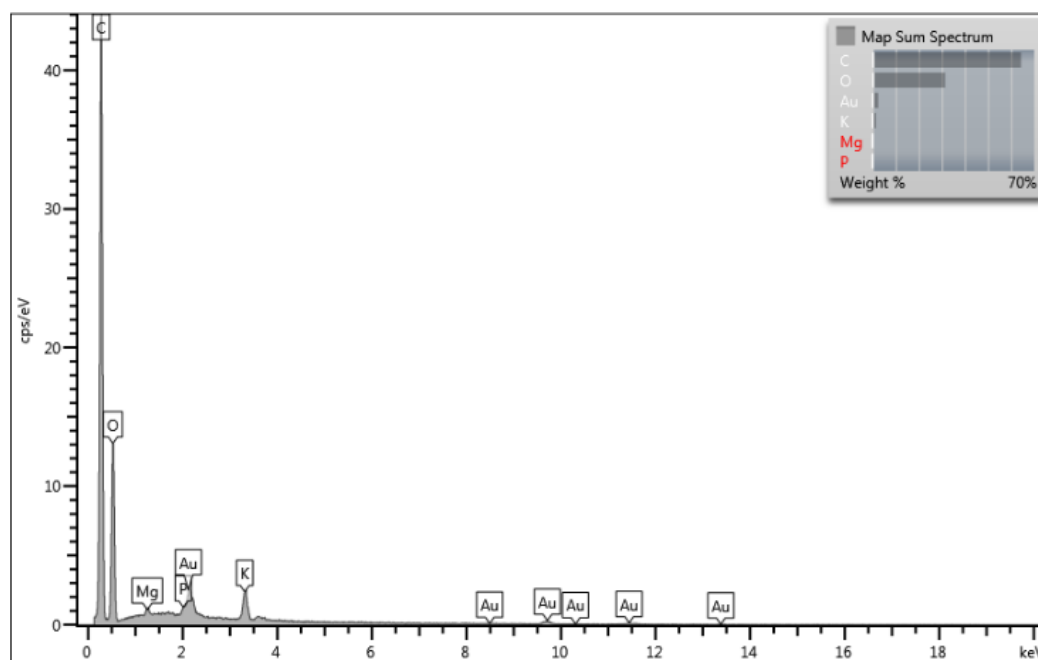


Fig. 3. EDS spectrum of the grape residues.

The FTIR results (Fig. 4) demonstrated the chemical groups found on the surface of the grape residue. The main bands identified were: 3439 cm^{-1} , 3423 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1742 cm^{-1} and 1621 cm^{-1} . The bands 3439 cm^{-1} and 3423 cm^{-1} are attributed to the O-H stretching vibrations of carboxylic acids, phenols, alcohols, or absorbed water (Tran et al. 2017). Vibrations at 2925 cm^{-1} and 2854 cm^{-1} signified the presence of symmetric or asymmetric C-H stretching of aliphatic acids (Yao et al. 2009). Finally, the bands 1742 cm^{-1} and 1621 cm^{-1} represented the presence of C=C in aromatic rings (Rocha et al. 2009).

The study of the point of zero charge (pH_{pzc}) aims to define the pH at which the charge on the surface of the adsorbent is zero. The pH_{pzc} of the grape wastes was 4.73. Thus, the adsorption of positive lanthanum and cerium ions is favored at a pH greater than 4.73 when the adsorbent surface is negatively charged (Liu et al. 2018).

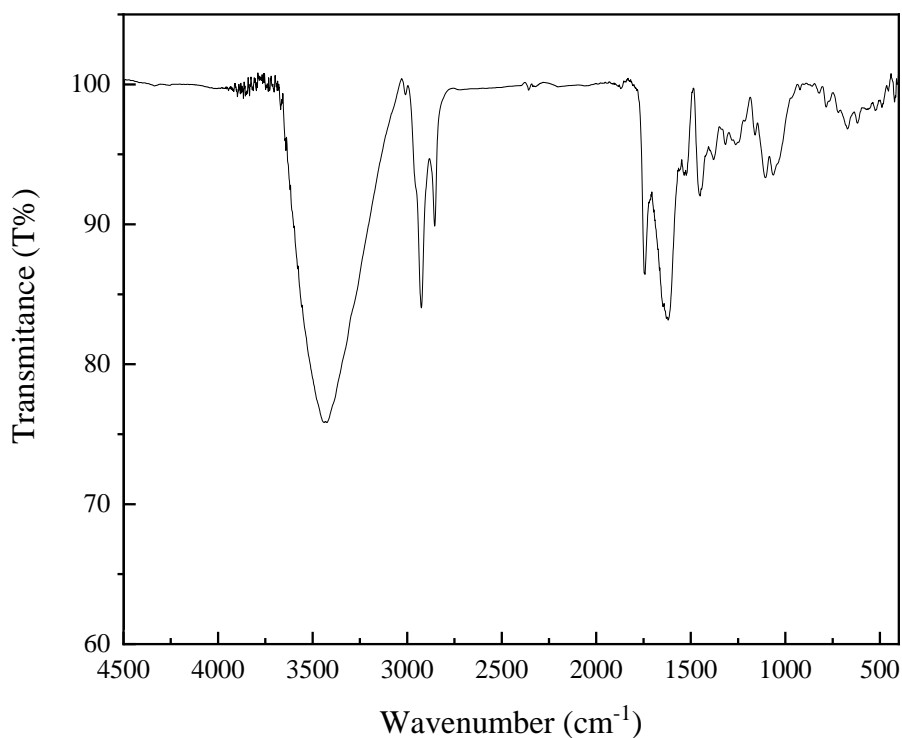


Fig. 4. FTIR spectrum of the grape residues.

4.1.3.2 pH effect on the Ce and La adsorption

Fig. 5 presents the adsorption results of La^{3+} and Ce^{3+} adsorption with grape residue at pH between 1.0 and 6.0. The removal percentage of both REEs increases with increasing pH up to the maximum removal percentage at pH equal to 5.0. In quantitative terms, the removal percentages increased from 10 to 90% when the pH increased from 1 to 5. This trend occurred because, at lower pH values (1 or 2), H^+ ions are preferentially adsorbed due to their high concentration. However, from 3 to 5, the weakly acidic carboxyl groups are the main linkers of the REEs interaction and the adsorbent surface, because their pKa range varies between 3.5 and 5.5. Thus, in the pH range with the highest removal percentage, more carboxyl groups will be deprotonated, resulting in more negative binding sites for the positive ions of REEs (Torab-Mostaedi et al. 2015). Furthermore, at higher pH values, REEs precipitate as hydroxide (Anastopoulos et al. 2016). Based on this evidence, pH 5.0 is the most suitable for the adsorption of La^{3+} and Ce^{3+} with grape residue. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies are performed in this range.

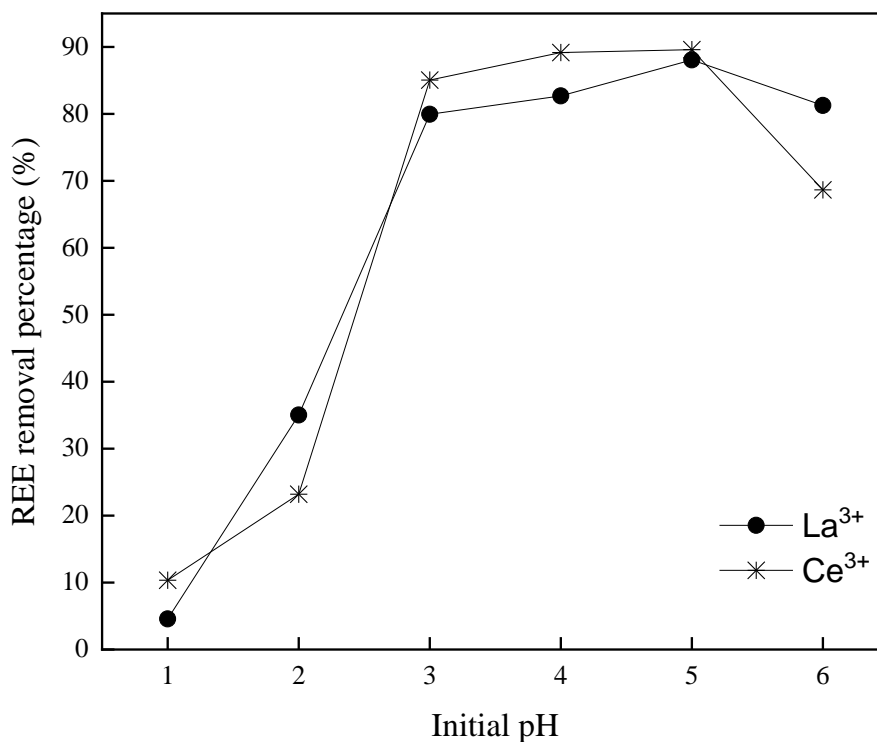
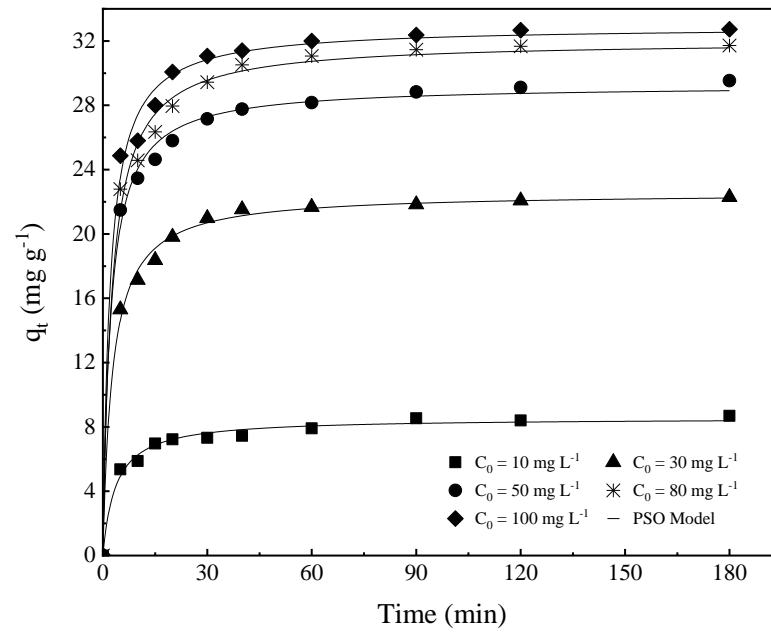


Fig. 5. pH effect on the Ce and La adsorption by the grape residues.

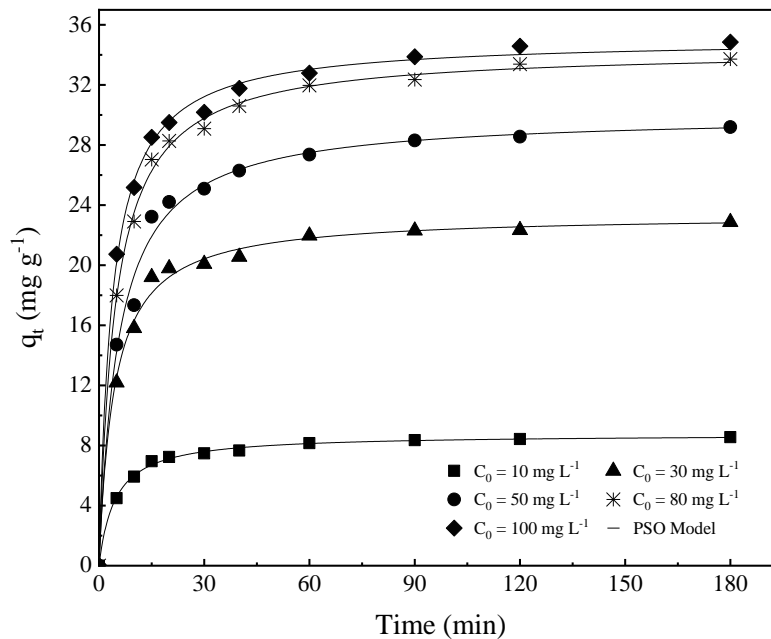
4.1.3.3 Ce and La adsorption kinetics

The adsorption kinetics study was conducted with initial concentrations of La³⁺ and Ce³⁺ varying between 10 and 100 mg L⁻¹ and pH equal to 5.0. The results for La³⁺ and Ce³⁺ are shown in Fig. 6. Both demonstrate typical kinetic curves with a fast initial process in the first 20 minutes with more than 80% saturation achieved. From 45 minutes onwards, a decrease in the adsorption rate is observed, and equilibrium is reached at 120 minutes. Increasing the initial concentration increased adsorption capacity from 8.69 to 32.72 mg g⁻¹ for La³⁺ and 8.56 to 34.85 mg g⁻¹ for Ce³⁺.

The results obtained experimentally were fitted to pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The kinetic parameters of lanthanum and cerium adsorption with grape residue are shown in Table 2.



(a)



(b)

Fig. 6. La (a) and Ce (b) adsorption kinetic curves on the grape residues.

The pseudo-second-order model was the most suitable for lanthanum and cerium adsorption. This finding is justified by the high determination coefficient values ($R^2 > 0.987$ for lanthanum and $R^2 > 0.992$ for cerium), and low ARE values lower than 3.53% in both cases and relation to all initial concentrations. Concerning the q_2 parameter, it was closer to the experimental values. Also, it was increased with the increase in the initial adsorbate concentration. q_2 at 80 and 100 mg L⁻¹ were similar, indicating that we are near the adsorbent

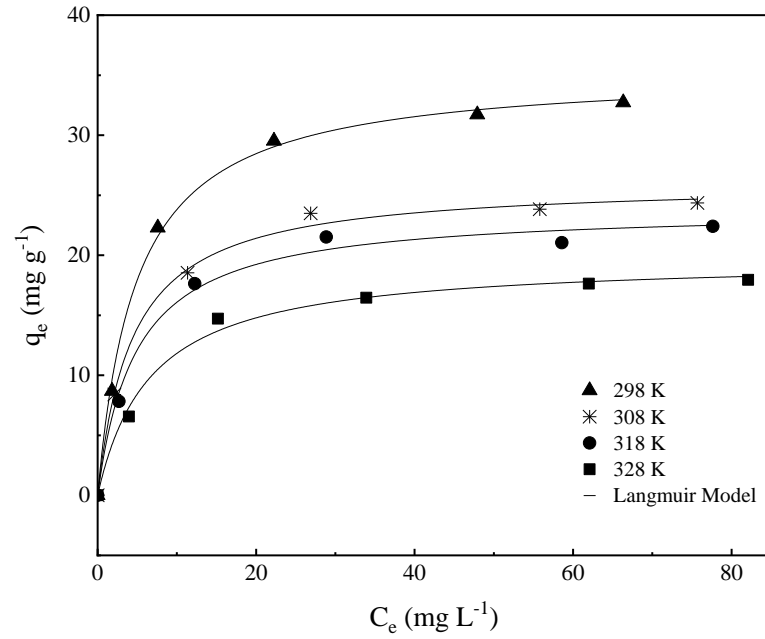
saturation when working in these concentrations. The k_2 parameter presented an unclear trend regarding the initial concentration, indicating that external and internal mechanisms are involved in the kinetics. However, h_0 increased with the initial concentration, indicating that the concentration gradient is responsible for the faster initial adsorption rates.

Table 2. Adsorption kinetic parameters for La and Ce on the grape wastes.

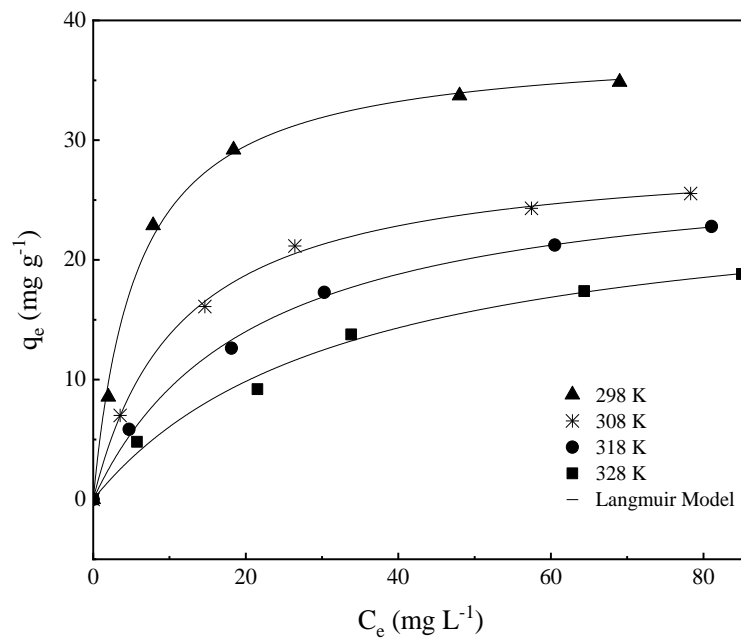
REEs	La ³⁺					Ce ³⁺				
Kinetic model	Initial concentration									
	10	30	50	80	100	10	30	50	80	100
Pseudo-first-order										
q_1 (mg g ⁻¹)	7.95	21.30	27.70	30.21	31.28	8.10	21.68	27.63	31.79	32.67
k_1 (min ⁻¹)	0.1653	0.1985	0.2462	0.2185	0.2535	0.1368	0.1423	0.1158	0.1353	0.1620
R ²	0.9498	0.9718	0.9679	0.9638	0.9687	0.9817	0.9840	0.9766	0.9788	0.9718
ARE (%)	7.21	4.96	5.18	5.76	4.91	4.38	4.10	5.42	4.68	5.32
Pseudo-second-order										
q_2 (mg g ⁻¹)	8.55	22.57	29.26	32.01	32.90	8.75	23.37	30.05	34.36	35.07
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0318	0.0163	0.0158	0.0126	0.0151	0.0250	0.0099	0.0060	0.0063	0.0077
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2.23	8.06	13.16	12.53	16.04	1.82	5.15	5.08	7.08	9.10
R ²	0.9869	0.9961	0.9953	0.9940	0.9936	0.9978	0.9949	0.9915	0.9981	0.9975
ARE (%)	3.53	1.64	1.86	2.17	1.95	1.32	2.07	2.58	1.32	1.49

4.1.3.4 Ce and La adsorption isotherms

Fig. 7 shows the adsorption isotherms of La³⁺ and Ce³⁺ at 298, 308, 318, and 328 K. In the equilibrium curves, as the adsorbate concentration increases, the amount adsorbed also increases, and this growth rate is more pronounced in lower concentrations. This trend reflects favorable isotherms for all temperatures. Besides, most of the curves attained a plateau, indicating the saturation of grape wastes. The adsorption benefited from temperature reduction and reached its maximum value at 298 K.



(a)



(b)

Fig. 7. La (a) and Ce (b) adsorption isotherm curves on the grape residues.

The data were fitted to the Freundlich and Langmuir models, and the results are shown in Table 3. The adsorption isotherms fitted best to the Langmuir model with a coefficient of determination greater than 0.991 and an average relative error less than 4.10 at all temperatures for La^{3+} and Ce^{3+} . This trend indicated that La and Ce were adsorbed homogeneously on the grape waste surface.

Table 3. Adsorption isotherms parameters for La and Ce on the grape wastes.

REEs	La ³⁺				Ce ³⁺			
	Temperature (K)							
Isotherm model	298	308	318	328	298	308	318	328
Freundlich								
k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	11.63	6.77	4.83	2.89	11.23	6.18	3.73	2.25
1/n	0.2623	0.3165	0.3724	0.4188	0.2825	0.3374	0.4207	0.4861
R ²	0.9432	0.9700	0.9669	0.9580	0.9492	0.9716	0.9870	0.9883
ARE (%)	13.74	4.87	6.56	5.92	9.09	5.75	3.70	3.32
Langmuir								
q_m (mg g ⁻¹)	35.22	28.12	27.59	22.07	37.99	29.30	28.59	26.24
k_L (L mg ⁻¹)	0.2198	0.1123	0.0701	0.0480	0.1742	0.0885	0.0481	0.0301
R ²	0.9958	0.9989	0.9976	0.9910	0.9979	0.9988	0.9977	0.9911
ARE (%)	3.03	1.05	1.73	4.10	2.00	0.71	1.77	3.63

The parameter k_L increased with the temperature decrease for both ions and the higher values were found at 298 K. This behavior proves that the affinity between the grape residues and the REEs is higher at 298 K. The explanation is based on the higher REEs solubility at higher temperatures.

The terms of dimensionless separation factor or equilibrium parameter R_L were calculated. The values obtained for La³⁺ vary from 0.0435 to 0.6755 and for Ce³⁺ from 0.0543 to 0.7689, indicating that these metals' adsorption using grape residue is favorable under the studied conditions.

The maximum adsorption capacity (q_m) was 35.22 mg g⁻¹ for lanthanum and 37.99 mg g⁻¹ for cerium at 298 K. These values are comparable with the literature (Table 4). Based on this comparison (Table 4) and the other intrinsic features of the grape wastes (low-cost, availability, and circular economy aspects), the proposed adsorbent is promising to uptake La and Ce from water sources.

Table 4. Adsorption of La and Ce on several adsorbents.

REEs	Adsorbents	pH	Isotherm model	q_m (mg g ⁻¹)	References
La ³⁺	Grape wastes		Langmuir	35.22	This work
Ce ³⁺	Grape wastes		Langmuir	37.99	This work
La ³⁺	MNGO	4	Langmuir	49.75	Oral et al. (2020)
La ³⁺	MIL-101-PMIDA	5.5	Langmuir	37.4	Lee et al. (2018)
Ce ³⁺			Langmuir	49.0	
La ³⁺	Kenaf cellulose	6	Langmuir	259.0	Rahman et al. (2017)
Ce ³⁺			Langmuir	244.0	
La ³⁺	KMnO4-AC	3	Langmuir	0.071	Kano et al. (2017)
La ³⁺	GO Nanosheets	6	Langmuir	85.67	Ashour et al. (2017)
La ³⁺	APTES silica-chitosan-PAN	4	Langmuir	120.7	Ramasamy et al. (2017)
La ³⁺	Co _{0.2} Mn _{0.8} Fe ₂ O ₄	6	Langmuir	750.0	Ghobadi et al. (2017)
Ce ³⁺			Langmuir	748.0	
La ³⁺	CL-Zn/Al LDH	7	Langmuir	92.51	Iftekhhar et al. (2017)
Ce ³⁺			Langmuir	96.25	
La ³⁺	Grapefruit peel	5	Langmuir	171.20	Torab-Mostaedi et al. (2015)
Ce ³⁺			Langmuir	159.30	
La ³⁺	Tangerine peel	5	Langmuir	152.86	Torab-Mostaedi et al. (2013)
Ce ³⁺			Langmuir	162.0	
La ³⁺	Pinus brutia leaf powder	5	Langmuir	22.94	Kütahyalı et al. (2010)
Ce ³⁺			Langmuir	17.24	
La ³⁺	Plantanus orientalis leaf	4	Langmuir	28.65	Sert et al. (2008)
Ce ³⁺			Langmuir	32.05	

4.1.3.5 Ce and La adsorption thermodynamics

The thermodynamics of adsorption was evaluated using the thermodynamic quantities Gibb's free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°). The values obtained are presented in Table 5. The results obtained for La³⁺ and Ce³⁺ are similar. In both cases, $\Delta G^\circ < 0$ indicates that the adsorption of metals with the grape residue is spontaneous and favorable mainly at lower temperatures (298 K). Negative ΔS° values demonstrate a reduction in the solid/liquid interface disorder after adsorption. Negative values

of ΔH° indicate the exothermic nature of the process, and the magnitude of ΔH° lower than 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is attributed to physisorption in the adsorption process.

Table 5. Adsorption thermodynamic parameters for La and Ce on the grape wastes.

REEs	La ³⁺			Ce ³⁺		
	ΔG° * (kJ mol^{-1})	ΔH° * (kJ mol^{-1})	ΔS° * ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔG° * (kJ mol^{-1})	ΔH° * (kJ mol^{-1})	ΔS° * ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
298	-30.47±0.01			-29.89±0.11		
308	-29.76±0.05	-41.11±0.12	-0.04±0.007	-29.15±0.07	-48.06±0.20	-0.06±0.001
318	-29.47±0.12			-28.48±0.04		
328	-29.36±0.03			-28.08±0.08		

*mean ± standart erro(n=3)

4.1.3.6 Adsorption of REEs leached from phosphogypsum

The adsorption studies of La³⁺ and Ce³⁺ with grape residue showed that the optimal operating conditions were pH 5.0, at 298K and 120 min. Initially, the adsorption experiments of the PG leachate occurred without adjusting the pH, which was at very low values due to using sulfuric acid in the leaching. As expected from the results obtained on the effect of pH and pH_{pzc}, no REEs were adsorbed.

After adjusting the pH to 5.0, the adsorbent dosages of 1 g L⁻¹ and 5 g L⁻¹ showed high percentages of removal of REEs, as shown in Fig. 8. The optimal dosage for adsorption was 5 g L⁻¹, resulting in removal percentages of over 95% for the highly prevalent rare earth elements (REEs) neodymium, lanthanum, and cerium.

After leaching, the concentration of REEs per L solution was 2167.86 mg L⁻¹. After the adsorption process with grape residue, this ratio dropped to 70.34 mg L⁻¹ and 17.35 mg L⁻¹ for adsorbent dosages of 1 g L⁻¹ and 5 g L⁻¹, respectively. These results revealed that the grape wastes could potentially concentrate the REEs from the real PG leachate.

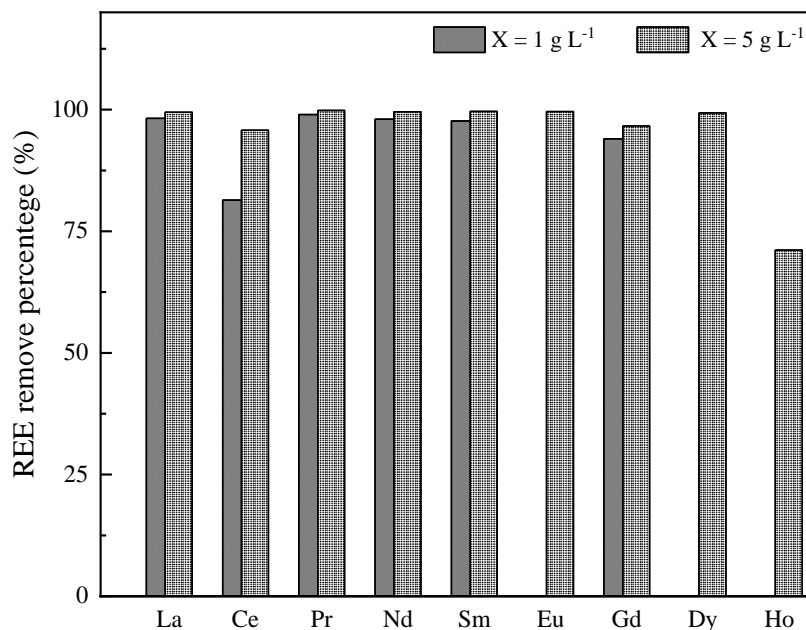


Fig. 8. Removal percentages of the main REEs present in the real PG leachate.

4.1.4 Conclusion

The grape residue is an effective and low-cost adsorbent for REEs. The similarity of behavior and adsorption parameters for La^{3+} and Ce^{3+} was expected due to their chemical similarities. At pH 5.0, the adsorption of La^{3+} and Ce^{3+} ions was favorable. The pseudo-second-order model best described the adsorption kinetics. Within the first 20 minutes, 80% saturation was achieved, and equilibrium was attained after 120 minutes. Based on the Langmuir model, the adsorption isotherms were observed to fit accurately. The highest adsorption was recorded at 298 K for La^{3+} and Ce^{3+} , with a maximum capacity of 35.22 mg g^{-1} and 37.99 mg g^{-1} , respectively. The process was found to be favorable, spontaneous, and exothermic. The interaction of grape residue with REEs leached from PG showed high removal rates. Thus, these results indicate the opportunity to use two industrial residues, phosphogypsum, and grape residue, to recover material with high added value (REEs).

Acknowledgements

This work was funded by Brazilian National Council for Scientific and Technological Development/CNPq (Grant 405982/2022-4 and Grant 303992/2021-2). The authors thank the Research Supporting Project for funding this work through Research Supporting Project number (RSPD2023R708), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

References

- Anastopoulos I, Bhatnagar A, & Lima EC (2016). Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 954-962.
- Ashour RM, Abdelhamid HN, Abdel-Magied AF, Abdel-Khalek AA, Ali MM, Uheida A, & Dutta J (2017). Rare earth ions adsorption onto graphene oxide nanosheets. *Solvent extraction and ion exchange*, 35(2), 91-103.
- Brindley GW, Brown G, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, 1980.
- Costa TB da, Silva MGC da, & Vieira MGA (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.
- Dos Reis GS, Dotto GL, Vieillard J, Oliveira MLS, Lütke SF, Grimm A, Silva LFO, Lima EC, Naushad M, & Lassi U (2023). Nickel-aluminium layered double hydroxide as an efficient adsorbent to selectively recover praseodymium and samarium from phosphogypsum leachate. *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170530.
- Dotto GL, & McKay (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103988.
- Fiol N, & Villaescusa I (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental chemistry letters*, 7, 79-84.
- Georgin J, Netto MS, Franco DSP, Piccilli DGA, Martinello KB, Silva LFO, Foletto EL, & Dotto GL (2022). Woody residues of the grape production chain as an alternative precursor of high porous activated carbon with remarkable performance for naproxen uptake from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 16988–17000.
- Ghobadi M, Gharabaghi M, Abdollahi H, & Kisomi AS (2017). A simple and low-cost route to recycle rare earth elements (La, Ce) from aqueous solution using magnetic nanoparticles of $\text{Co}_x \text{Mn}_{1-x} \text{Fe}_2 \text{O}_4$ ($x= 0.2$ and 0.8): synthesis, isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption. *New Journal of Chemistry*, 41(20), 11906-11914.
- Goldstein JI, Newbury DE, Echil P, Joy DC, Romig Jr. AD, Lyman CE, Fiori C, Lifshin E, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1992.

- Iftekhar S, Srivastava V, & Sillanpää M (2017). Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs). *Chemical Engineering Journal*, 309, 130-139.
- Kano N, Pang M, Deng Y, & Imaizumi H (2017). Adsorption of rare earth elements (REEs) onto activated carbon modified with potassium permanganate (KMnO₄). *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 6(2), 51-61.
- Kütahyalı C, Sert Ş, Çetinkaya B, Inan S, & Eral M (2010). Factors affecting lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1456-1462.
- Lee YR, Yu K, Ravi S, & Ahn WS (2018). Selective adsorption of rare earth elements over functionalized Cr-MIL-101. *ACS applied materials & interfaces*, 10(28), 23918-23927.
- Liu X, Chen ZQ, Han B, Su CL, Han Q, & Chen WZ (2018). Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: optimization, equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 251-259.
- Lütke SF, Oliveira ML, Silva LF, Cadaval Jr. TR, & Dotto GL (2020). Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. *Chemosphere*, 256, 127138.
- Lütke SF, Oliveira MLS, Waechter SR, Silva LFO, Cadaval TRS, Duarte FA, & Dotto GL (2022). Leaching of rare earth elements from phosphogypsum. *Chemosphere*, 301, 134661.
- Muhlack RA, Potumarthi R, & Jeffery DW (2018). Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products. *Waste Management*, 72, 99–118.
- Omodara L, Pitkäaho S, Turpeinen EM, Saavalainen P, Oravisjärvi K, & Keiski RL (2019). Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117573.
- Oral AE, Aytas S, Yusan S, Sert S, Gok C, & Elmastas Gultekin O (2020). Preparation and characterization of a graphene-based magnetic nanocomposite for the adsorption of lanthanum ions from aqueous solution. *Analytical Letters*, 53(11), 1812-1833.
- Pinheiro RF, Grimm A, Oliveira MLS, Vieillard J, Silva LFO, Brum IAS, Lima EC, Naushad M, Sellaoui L, Dotto GL, & dos Reis GS (2023). Adsorptive behavior of the rare earth elements Ce and La on a soybean pod derived activated carbon: Application in

- synthetic solutions, real leachate and mechanistic insights by statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144484.
- Portinho R, Zanella O, & F  ris LA (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*, 202, 178-187.
- Rahman ML, Biswas TK, Sarkar SM, Yusoff MM, Sarjadi MS, Arshad SE, & Musta B (2017). Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose-based poly (hydroxamic acid) ligand. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 616-623.
- Ramasamy DL, Wojtu  s A, Repo E, Kalliola S, Srivastava V, & Sillanp    M (2017). Ligand immobilized novel hybrid adsorbents for rare earth elements (REE) removal from waste water: assessing the feasibility of using APTES functionalized silica in the hybridization process with chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 330, 1370-1379.
- Rocha CG, Zaia DAM, da Silva Alfaya RV, & da Silva Alfaya AA (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 383-388.
- Sert   , K  tahyali C, Inan S, Talip Z,   tinkaya B, & Eral M (2008). Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy*, 90(1), 13-18.
- Shindo D, Oikawa T, Shindo D, & Oikawa T (2002). Energy dispersive x-ray spectroscopy. *Analytical electron microscopy for materials science*, 81-102.
- Silva LFO, Oliveira MLS, Crissien TJ, Santos M, Bolivar J, Shao L, Dotto GL, Gasparotto J, & Schindler M (2022). A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. *Chemosphere*, 286, 131513.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York, 2007.
- Sluiter A, Hames B, Hyman D, Payne C, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Wolfe J, Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. National Renewable Energy Laboratory, Colorado, 2008.
- Tayibi H, Choura M, L  pez FA, Alguacil FJ, & L  pez-Delgado A (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2377-2386.
- Torab-Mostaedi M (2013). Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, 19(1), 79-88.

- Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M, Hemmati A, & Khosravi A (2015). Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 559-573.
- Tran HN, You SJ, & Chao HP (2017). Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *Journal of environmental management*, 188, 322-336.
- Vanni G, Escudero LB, & Dotto GL (2017) Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. *Water Science & Technology*, 76, 1177-1187.
- Wang J (2020). Utilization effects and environmental risks of phosphogypsum in agriculture: A review. *Journal of Cleaner Production*, 276, 123337.
- Yao L, Ye ZF, Tong MP, Lai P, & Ni JR (2009). Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 250-255.

4.2 DISCUSSÕES

As técnicas de utilizadas para a caracterização dos resíduos de uva, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), permitiram verificar que o adsorvente estudado tem uma estrutura amorfa, uma superfície heterogênea, e uma composição formada majoritariamente por carbono e oxigênio. De acordo com a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os principais grupos funcionais identificados foram: ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois, ácidos alifáticos, anéis aromáticos. O valor obtido para o ponto de carga zero (pHpzc) foi de 4,73. Assim, a adsorção dos íons positivos de lantânio e cério é favorecida em pH maior que 4,73, quando a superfície do adsorvente está carregada negativamente.

Os estudos de adsorção se iniciaram pela verificação do efeito do pH. Para isso foram utilizadas soluções de 10 mg L⁻¹ de lantânio (La³⁺) e de cério (Ce³⁺) com uma variação de pH entre 1.0 e 6.0. O maior percentual de remoção dos metais foi em pH igual a 5.0.

O estudo cinético de adsorção foi realizado no melhor pH, com concentrações iniciais de La³⁺ e Ce³⁺ variando entre 10 e 100 mg L⁻¹, a 298 K, e o tempo variando de 0 a 180 min. Ambos os metais apresentaram um processo inicial rápido nos primeiros 20 min com mais de 80% de saturação alcançada. A partir dos 45 min foi observada uma diminuição da taxa de adsorção e o equilíbrio foi alcançado aos 120 min. Os resultados obtidos apresentaram um ajuste mais adequado para o modelo pseudossegunda ordem, com os altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,987$ para lantânio e $R^2 > 0,992$ para cério) e baixos valores de erro médio relativo (ARE) menor que 3,53% em ambos os casos e em relação a todas as concentrações iniciais.

As isotermas de adsorção La³⁺ e Ce³⁺ foram avaliadas para as temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K. A adsorção foi beneficiada com redução da temperatura e atingiu seus valores máximos a 298 K. As isotermas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com $R^2 > 0,991$ e ARE < 4,10 em todas as temperaturas para La³⁺ e Ce³⁺. A capacidade máxima de adsorção foi de 35,22 mg g⁻¹ para o lantânio e 37,99 mg g⁻¹ para o cério a 298 K. Em relação a termodinâmica de adsorção, verificou-se que o processo é espontâneo e favorável ($\Delta G^\circ < 0$), exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) e uma redução na desordem da interface sólido/líquido após a adsorção ($\Delta S^\circ < 0$).

A adsorção com resíduos de uva dos elementos terras raras lixiviados do fosfogesso foi realizada em pH 5.0, a 298 K, por 120 min (melhores condições de adsorção) e com dosagem do adsorvente de 5 g L⁻¹, os resultados obtidos foram relevantes e atingiram

percentuais de remoção acima de 95% para os metais mais abundantes no lixiviado: neodímio, lantânio e cério. Dessa forma, verificou-se a viabilidade da utilização do resíduo de uva para a adsorção dos elementos terras raras lixiviados do fosfogesso.

5 CONCLUSÃO

Nessa pesquisa, foi avaliada a potencialidade da utilização de resíduo de uva como bioadsorvente para a recuperação de elementos terras raras lixiviados de fosfogesso. Para isso, inicialmente, o resíduo de uva foi caracterizado e os resultados indicaram um sólido amorfo, de superfície heterogênea, e com diversos grupos funcionais, o que oportuniza o processo adsorativo.

Nos estudos de adsorção de cério e lantânio com o resíduo de uva, observou-se que o maior percentual de remoção dos metais ocorreu em pH 5.0. Nos primeiros 20 min, foi alcançada cerca de 80% de saturação do adsorvente e o equilíbrio foi atingido em 120 min. As capacidades máximas de adsorção para La^{3+} e Ce^{3+} foram de 35,22 mg g^{-1} e 37,99 mg g^{-1} , respectivamente, a 298 K. As isothermas de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir e o processo foi favorável, espontâneo e exotérmico.

Ao realizar os experimentos de adsorção dos ETRs lixiviados de fosfogesso com resíduo de uva, verificou-se um grande potencial no bioadsorvente desenvolvido, pois mais de 95% dos ETRs foram recuperados. Assim, esse trabalho alcança seu principal objetivo de propor uma alternativa sustentável de utilização de dois resíduos industriais, resíduo de uva e fosfogesso, para a recuperação de elementos terras raras, um produto de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J. R. et al. Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 9, p. 3103-3127, 2018.

BUSTAMANTE, M. A. et al. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste management**, v. 28, n. 2, p. 372-380, 2008.

CHERNYSH, Y. et al. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects. **Applied Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1575, 2021.

DWYER, K.; HOSSEINIAN, F.; ROD, M.. The market potential of grape waste alternatives. **Journal of Food Research**, v. 3, n. 2, p. 91-106, 2014.

ESCUADERO, L. B. et al. Biosorption of silver from aqueous solutions using wine industry wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 3, p. 325-337, 2018.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FREUNDLICH, H. M. F. et al. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GOMIDE, Reynaldo. Operações unitárias: 4º volume: operações de transferência de massa. Ed. do Autor, Rio de Janeiro: Própria, 1980.

GRAINGER, K.; TATTERSALL, H. **Wine Production: Vine to Bottle**. Food Industry Briefing Series. Blackwell Publishing Ltd., 2005.

HABINEZA, A. et al. Heavy metal removal from wastewaters by agricultural waste low-cost adsorbents: Hindrances of adsorption technology to the large scale industrial application—A review. **Desalin Water Treat**, v. 78, p. 192-214, 2017.

HENTATI, O. et al. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants. **Journal of hazardous materials**, v. 294, p. 80-89, 2015.

HO, Y., WASE, D. & FORSTER, C. F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. **Water SA**, v. 22, n. 3, p. 219-224, 1996.

IUPAC. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC. Recommendations 2005. Chem. Int.–Newsmag, v. 27, 2005.

IUPAC. Tabela periódica dos elementos químicos. [S.l.]: IUPAC, [atualizada em 2021]. Disponível em: <http://www.iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>. Acesso em: 12 maio 2023.

JALALI, J. et al. Fate and transport of metal trace elements from phosphogypsum piles in Tunisia and their impact on soil bacteria and wild plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 174, p. 12-25, 2019.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven Vetenskapsakad Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

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.

LÜTKE, S. F. et al. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. **Chemosphere**, v. 256, p. 127138, 2020.

PING, L. et al. Evaluation of grape stalks as a bioresource. **Industrial crops and products**, v. 33, n. 1, p. 200-204, 2011.

POP, I. M. et al. Determination of the chemical composition of the grape pomace of different varieties of grapes. **Scientific Papers-Animal Science Series: Lucraritiiinifice-Seria Zootehnie**, v. 63, p. 76-80, 2015.

POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Elsevier, 2006.

PROHASKA, Thomas et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 94, n. 5, p. 573-600, 2022.

RATNASOORIYA, C. C.; RUPASINGHE, H. P. V. Extraction of phenolic compounds from grapes and their pomace using β -cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 134, n. 2, p. 625-631, 2012.

SAHMOUNE, M. N. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 697-704, 2019.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84-93, 2015.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84-93, 2015.

SILVA, L. F. O. et al. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. **Chemosphere**, v. 286, p. 131-513, 2022.

TAYIBI, H. et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2377-2386, 2009.

TEIXEIRA, A. et al. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: A review. **International journal of molecular sciences**, v. 15, n. 9, p. 15638-15678, 2014.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann, 1998.

UNIÃO EUROPEIA. COM(2017) 490. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comitê Econômico e Social Europeu e ao Comitê das Regiões: relativa à lista de 2017 das matérias-primas essenciais para a UE, 13 set. 2017. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52017DC0490>>. Acesso em: 22 jul. 2023.

VALKOV, A. V. et al. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components. **Procedia Chemistry**, v. 11, p. 176-181, 2014.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

WANG, J.; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020a.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**, v. 390, p. 122156, 2020b.

WANG, J. Utilization effects and environmental risks of phosphogypsum in agriculture: A review. **Journal of Cleaner Production**, p. 123-337, 2020.

WU, F. et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. **Journal of Environmental Management**, v. 313, p. 114957, 2022.

YANG, L.; ZHANG, Y.; YAN, Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 204-213, 2016.