

Estudos de separação de terras-raras por bioadsorção de La e Sm

Studies of rare earth separation by La and Sm biosorption

Nice de Vasconcelos Coimbra

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ellen Cristine Giese

Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

O desenvolvimento de rotas químicas para a recuperação e separação dos elementos de terras-raras (ETR) é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes destes elementos. Em alternativa aos processos clássicos o processo de bioadsorção vem sendo avaliado em nosso laboratório. O presente trabalho buscou avaliar e enquadrar os dados de equilíbrio de solução em modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK* e *Temkin*. A partir dos resultados de bioadsorção dos elementos lantânio e samário pela bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio e pelo alginato de cálcio observou-se que a adsorção de ETR foi preferencial pela biomassa imobilizada e seguiu a ordem $Sm(III) > La(III)$. Dentre os modelos de isotermas estudados, o modelo de *Langmuir* apresentou melhores resultados matemáticos do que os demais modelos de *Freundlich*, *DRK* e *Temkin*.

Palavras chave: *Bacillus subtilis*, bioadsorção, terras raras, isotermas e imobilização.

Abstract

The development of chemical routes for the recovery and separation of rare earth elements (REE) is seen as a priority and strategic action by several countries demanding these elements. As an alternative to the classical processes, the biosorption process has been evaluated in our laboratory. The present work sought to evaluate and fit the solution equilibrium data in isothermal models of *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK*, and *Temkin*. From the results of biosorption of lanthanum and samarium elements by *Bacillus subtilis* immobilized on calcium alginate gel and calcium alginate, it was observed that the adsorption of ETR was preferential for the immobilized biomass and followed the order $Sm(III) > La(III)$.

Among the studied isotherms models, the Langmuir model presented better mathematical results than the other Freundlich, DRK and Temkin models.

Key words: *Bacillus subtilis*, biosorption, rare earth, isotherms, and immobilization.

1. Introdução

Terras-raras são representadas pelos elementos da tabela periódica conhecidos como lantanídeos. O ítrio e o escândio estão incluídos nesse grupo devido às semelhantes propriedades químicas e toxicológicas e também devido ao fato de serem encontrados nos mesmos depósitos de minérios (Oliveira et al., 2012).

Os elementos de terras-raras (ETRs) apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação. Podem ser utilizados para obtenção de ímãs, lasers, catalisadores automotivos, fibra ótica, supercondutores e dispositivos eletroeletrônicos, atraindo o interesse da indústria de tecnologia.

Em alternativa aos métodos hidrometalúrgicos clássicos que envolvem processos como a lixiviação e a extração por solventes, a biossorção tem sido descrita na literatura científica como um processo de troca iônica com potencial para a recuperação de ETR. A biossorção consiste num processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta, a qual vem sendo aplicada principalmente em alta escala em processos de tratamento de efluentes (Andrès et. al., 2000; Giese et al., 2016).

A tecnologia de imobilização de células microbianas em géis de alginato tem sido a mais utilizada em processos fermentativos envolvendo bactérias, leveduras e mais raramente, fungos. O uso destes organismos imobilizados permite um aumento da produtividade devido à elevada concentração de células.(Freemam; Lilly, 1998). Pesquisas recentes têm descrito o uso de micro-organismos imobilizados em gel de alginato de cálcio para estudos de biossorção e separação de ETRs com sucesso (Coimbra et al., 2017; Corrêa et al., 2017).

Este trabalho comparou a biossorção das bactérias *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio com a biossorção somente em alginato de cálcio e enquadrou os dados de equilíbrio em modelos de isotermas de adsorção.

2. Objetivos

No presente trabalho buscou-se avaliar os dados do estudo de equilíbrio da biossorção dos ETRs, La (III) e Sm(III) pela biomassa *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio e somente em alginato de cálcio, em regime de batelada, através do ajuste aos modelos de isotermas de adsorção de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin-Radushkevich (DRK)* e *Temkin*.

3. Material e Métodos

A obtenção dos *pellets* imobilizados da biomassa de *B. subtilis* foi realizada de acordo com o procedimento previamente descrito por Coimbra et al. (2017). Os experimentos de biossorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio e samário, em sistemas mono-elementares de La(III) ou Sm(III); ou em sistemas bi-elementares contendo La(III) + Sm(III), nas seguintes concentrações iniciais: 15; 30; 50; 75; 100; 150; 200; 300; 400 e 500 mg/L. Nos ensaios de biossorção, cada frasco de Erlenmeyer contendo células imobilizadas recebeu 20 mL de solução de ETR. Em seguida os frascos foram submetidos à agitação constante por 1h a 150 rpm e 30°C. A concentração final de ETR em solução foi determinada por ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

A adsorção de diferentes concentrações dos lantanídeos sobre a biomassa foi estudada para La(III) e Sm(III) na faixa de 15 a 500 mg/L, em sistemas mono- e bi-elementares, mantendo todas as outras variáveis constantes. De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 1 e 2, onde a Figura 1 apresenta a biossorção em células de *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio e a Figura 2 mostra a biossorção dos elementos somente em alginato de cálcio. A sorção dos metais aumenta com a concentração dos mesmos em solução aquosa. Estes resultados indicam que sítios energeticamente menos favoráveis se envolvem quando a concentração de metal em solução aumenta. O Sm(III) se apresenta preferencial a adsorção tanto quando analisado isoladamente quanto conjuntamente, em ambos os casos. Embora, o alginato de cálcio seja um polissacarídeo bioativo que por si só tem capacidades biossorbitivas, a adsorção dos elementos é mais favorável nas bactérias imobilizadas no alginato do que somente no alginato de cálcio, caracterizando assim uma maior afinidade entre o metal e a biomassa.

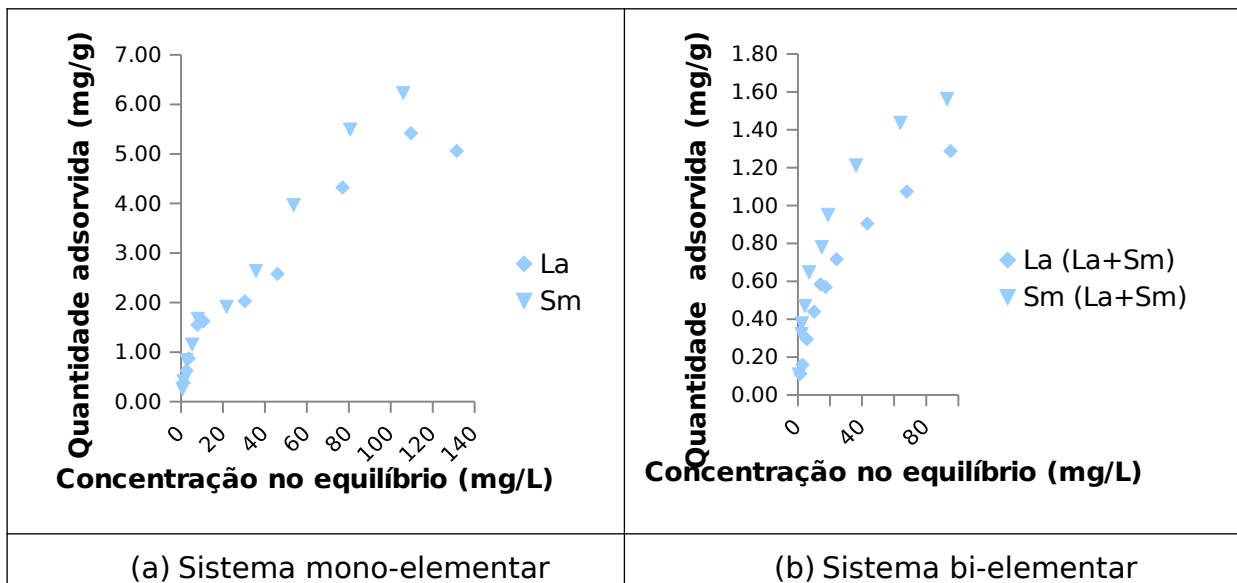


Figura 1. Capacidade de adsorção das espécies La(III) e Sm (III) em biomassa de *B. subtilis* imobilizada.

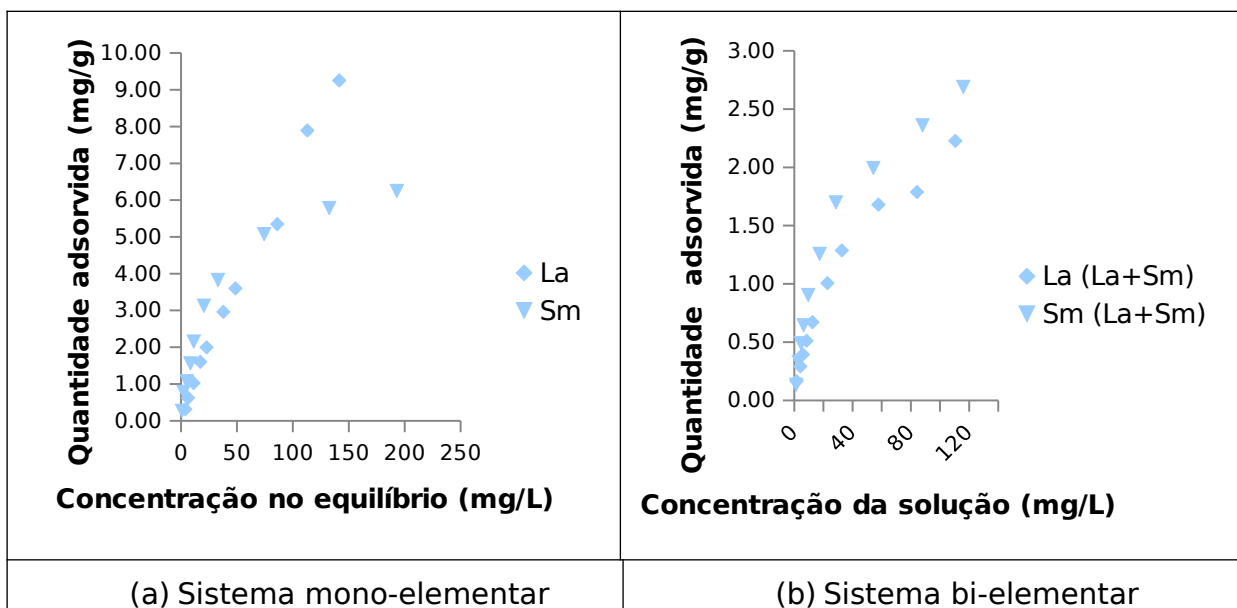


Figura 2. Capacidade de adsorção das espécies La(III) e Sm(III) em Alginato de cálcio.

A isoterma de *Langmuir* (Langmuir, 1918) é utilizada para uma sorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a bioadsorção, e pode ser expressa pela equação linearizada (1).

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (1)$$

Onde, C_e corresponde à concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L); q_e à quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g); Q_0 é a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg/g) e K_L é a constante de *Langmuir* da capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/g).

Esse modelo de isoterma se adaptou adequadamente aos pontos experimentais tanto para as espécies tratadas isoladamente quanto conjuntamente, em ambos os casos, tanto das bactérias imobilizadas como somente em alginato de cálcio, pois apresentaram valores para os coeficientes de correlação (R^2) entre 0,98 e 0,99.

Um indicativo para adsorção favorável no modelo de *Langmuir* é quando o valor de R_L (fator de separação) está entre 0 e 1. Conforme as Tabelas 1 e 2, os valores de R_L estão entre 0 e 1 indicando adsorção favorável, isto é, o adsorbato prefere a fase sólida à líquida. A equação (2) mostra o cálculo do valor de R_L .

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (2)$$

C_0 = concentração inicial (mg/L).

Tabela 1 - Constantes das Isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DKR* e *Temkin* para La(III) e Sm(III) biossorvidos nas células *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio.

Isoter	Parâmetro	La	Sm	La	Sm
Langm	Q_0 (mg/g)	3,62	4,22	1,12	1,66
	K_L (l/g)	0,091	0,087	0,10	0,10
	R^2	0,98	0,99	0,98	0,99
	R_L	0,026	0,025	0,082	0,056
Freund	K	2,51	2,62	10,21	5,16
	n	1,87	1,69	1,68	1,97
	R^2	0,97	0,97	0,97	0,94
DRK	ac	2,52	2,56	1,50	1,17
	k	1,00E-06	6,00E-06	1,00E-06	5,00E-07
	F	1,00E+00	1,20E+00	1,00E+00	1,41E+00
	R^2	0,61	0,70	0,69	0,73
Temki	R	1,0467	1,088	0,2811	0,3111
	Δ_r	1,6028	1,1847	1,6797	1,2747
	h_r	2367,0	2277,18	8711,58	7963,91
	R^2	0,8764	0,8383	0,9576	0,9759

superfícies heterogêneas, e é dada pela equação linearizada (3).

$$\log q_e = \log K + \log C_e \quad (3)$$

Onde, q_e é quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) e K e n são constantes de *Freundlich* relacionadas a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$) e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Tabela 2. Constantes das Isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK* e *Temkin* para La(III) e Sm(III) adsorvidos em alginato de cálcio.

Isotermas	Parâmetro	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
Langmuir	$Q_0(\text{mg/g})$	333,33	5,35	1,55	4,57
	$K_L (\text{L/g})$	0,000258	0,064	0,070	0,024
	R^2	0,99	0,99	0,97	0,99
	R_L	0,896	0,037	0,072	0,169
Freundlich	K	8,86	2,25	7,64	5,85
	n	1,12	1,79	1,61	1,59
	R^2	0,99	0,95	0,99	0,95
DRK	q_s	3,543447	2,966551	1,0021022 07	0,2749
	k	9,00E-06	7,00E-07	1,00E-06	1,00E-06
	E	3,33E+02	1,20E+03	1,00E+03	1,00E+03
	R^2	0,67	0,65	0,55	0,69
Temkin	B	2,3366	1,2033	0,4981	0,5899
	A_T	6,3086	1,3449	2,2301	1,6930
	b_T	1060,33	2058,98	4974,05	4199,99
	R^2	0,86	0,96	0,94	0,97

Para a isoterma de *Freundlich* valores de n na faixa $1 < n < 10$, parâmetro similar ao R_L anterior, de acordo com os valores apresentados na Tabela 1 (1,68-1,97) e na Tabela 2 (1,12-1,79) indicam que a adsorção é favorável. Vale ressaltar, que os valores de R^2 para o La(III), tanto analisado isoladamente quanto conjuntamente, em alginato de cálcio, indicam que modelo de isoterma de *Freundlich* é mais adequado, pois seus valores são de 0,99, o que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas, como a equação aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, estes podem apresentar diferentes energias adsorptivas, o que pode

justificar a melhor interação dos sítios ativos pelo La(III) e não pelo Sm(III). Para os demais casos o modelo se apresenta menos adequado.

A isoterma de *Dubinin-Radushkevich*, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (Dabrowski, 2001). A equação na sua forma linearizada é dada pela equação (4):

$$\ln q_e = \ln q_s - k \varepsilon^2 \quad (4)$$

Onde, ε é o potencial de Polanyi; q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (mol/g); q_s é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol/g) e k constante associada à energia de adsorção.

O k presente na equação (4) está associado à energia média de adsorção E (kJ/mol), equação (5). O valor de k conforme a Tabela 1 e Tabela 2 indicam que a natureza da adsorção é física, pois para todos os casos dos elementos analisados, tanto pelas bactérias imobilizadas em gel de alginato quanto em alginato, seus valores, (0,33 - 1,41 KJ/mol), encontram-se abaixo de 8,0 KJ/mol.

If the E value is between 8 and 16 kJ/mol, the adsorption process follows by chemical ion exchange and if $E < 8$ kJ/mol, the adsorption process is of a physical nature

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (5)$$

A isoterma de *Temkin* leva em consideração dois parâmetros: as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Independente das concentrações das soluções o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear - e não logarítmica - com o aumento da cobertura do adsorvente (Temkin; Pyzhev, 1940). A isoterma é representada pelas seguintes equações:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_E \quad (6)$$

$$B = \frac{RT}{b}$$

(7)

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L); R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol/K); T é a temperatura a 298K; A_T e b são constantes da isoterma de Temkin; B é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção.

Segundo, Febrianto (2009) Nice, adicionar esta referência, em geral, esse modelo não descreve bem equilíbrios de adsorção de íons metálicos por biossorventes. Isto pode ser observado pelos valores de R^2 (Tabela 1 e 2), para todos os casos, tanto para as espécies tratadas isoladamente quanto conjuntamente, no alginato de cálcio e nas bactérias imobilizadas com alginato de cálcio, os valores de R^2 estão abaixo de 0,97, logo não se ajustam adequadamente à forma linear.

5. Conclusão

O estudo demonstrou a comparação da aplicação do alginato de cálcio e da bactéria *B. subtilis* suportada em alginato de cálcio como adsorventes de íons La(III) e Sm(III) em soluções aquosas. A preferência de adsorção das espécies bi e mono elementares, tanto em alginato de cálcio quanto pelo biossorvente imobilizado seguem a ordem Sm(III)>La(III). De acordo com os estudos de biossorção, a imobilização da biomassa bacteriana aumentou a capacidade de sorção dos elementos La(III) e Sm(III) frente ao uso do alginato de cálcio puro. Dos modelos de isotermas estudados, para a biossorção pela biomassa da bactéria *B. subtilis* imobilizada em alginato de cálcio, *Langmuir* apresentou a melhor adequação matemática, o que provavelmente sugere adsorção em monocamada e cada sítio ativo comporta apenas uma molécula adsorvida. Para o caso da adsorção em alginato de cálcio, o La(III) apresentou melhor adequação matemática no modelo de Freundlich, o que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas. A espontaneidade da adsorção também foi determinada pelos parâmetros de equilíbrio R_L e n para respectivamente os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. Nos dois casos os valores determinados não indicam grande espontaneidade no processo de adsorção pela biomassa e nem pelo alginato de cálcio. De acordo com a isoterma de *Dubin-Radushkevich* o mecanismo de adsorção física é consistente. A Isoterma de Temkin não se ajustou a forma linear, logo a energia de ligação dos sítios ativos não ocorre de forma uniforme.

6. Agradecimentos

À FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro. N. Coimbra agradece ao programa PCI/CNPq/CETEM, pelas bolsas concedidas.

7. Referências Bibliográficas

- ANDRÈS Y, THOUAND G, BOUALAM M, MERGEAY M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilization from sand. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 54, p. 262-67, 2000.
- COIMBRA N, NASCIMENTO, M, GIESE, EC. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na biossorção de terras-raras leves e médias. *HOLOS*, v. 6, p. 136-146, 2017.
- CORRÊA FN, LUNA AS, COSTA AC. Kinetics and equilibrium of lanthanum biosorption by free and immobilized microalgal cells. *Ads. Sci. Technol.*, v. 35, p. 137-152, 2017.
- DABROWSKI A. Adsorption-from theory to practice. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- GIESE EC, MAGALHÃES DP, EGLER SC. Biossorção de elementos de terras-raras. *Série Tecnologia Ambiental*. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2016.
- FREUNDLICH H. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.*, v. 57, p. 384-410, 1906.
- FREEMAN, A.; LILLY, M. D. Effect of processing parameters on the feasibility and operational stability of immobilized viable microbial cells. *Enz. Microbial Technol.*, v. 23, n. 5, p. 335-345, 1998.
- LANGMUIR I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- OLIVEIRA RC, GUIBAL E, GARCIA JR. O. Biosorption, and, desorption of lanthanum (III) and neodymium (III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare Earth metals. *Biotechnol. Progress*, v. 28, n.3, p. 715-722, 2012.
- TEMKIN MI, PYZHEV V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim.*, v. 12., p. 327-356, 1940.