

AVALIAÇÃO DO USO DE BIOMASSA FÚNGICA INATIVA NA BIOSSORÇÃO DE ÍTRIO E EURÓPIO

EVALUATION OF THE USE OF INACTIVE FUNGAL BIOMASS IN YTTRIUM AND EUROPIUM BIOSORPTION

Ana Carolina Sales Pereira de Sousa

Aluno de Graduação da Licenciatura em Química, 9º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2017 a julho de 2019
carolsales.contatos@hotmail.com

Ellen Cristine Giese

Orientador, Química, D.Sc.
egiese@cetem.gov.br

Nice de Vasconcelos Coimbra

Co-Orientador, Eng. Química, M.Sc.
ncoimbra@cetem.gov.br

RESUMO

Os Elementos Terras-Raras (ETR) são um grupo de elementos químicos que incluem todos os lantanídeos, além do ítrio e escândio. Devido às suas propriedades químicas e físicas, os ETR desempenham um papel essencial na confecção de produtos tecnológicos, desenvolvimento de tecnologias limpas, no craqueamento de petróleo, entre outras atividades que se relacionam com a estratégia econômica do país. Dessa forma, o setor industrial tem buscado por fontes alternativas de separação e purificação dos ETR. Os métodos convencionais de extração e separação desses elementos possuem obstáculos que podem vir a ser superados por métodos alternativos como o processo de biossorção, que apresentando uma combinação de metalurgia extrativa e biotecnologia resulta em uma alta capacidade adsorptiva de metais, ambientalmente amigável e com baixos custos de produção. Dessa forma, o presente trabalho buscou avaliar a capacidade adsorptiva e enquadrar os dados de equilíbrio de solução em modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e DRK a partir dos resultados de biossorção dos elementos ítrio (Y) e európio (Eu) pela biomassa inativa do fungo *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. A preferência de biossorção do Y foi maior que do Eu pelo biossorvente utilizado.

Palavras chave: biossorção, terras-raras, *botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REEs) are a group of chemical elements that include all lanthanides in addition to yttrium and scandium. Due to their chemical and physical properties, REEs play an essential role in the manufacture of technological products, the development of clean technologies, in the cracking of petroleum, among other activities that are related to the country's economic strategy. In this way, the industrial sector has been searching for alternative sources of separation and purification of the REEs. The conventional methods of extraction and separation of these elements have obstacles that can be overcome by alternative methods such as the biosorption process, which presents a combination of extractive metallurgy and biotechnology results in a high adsorbent capacity of metals, environmentally friendly and with low costs of production. In this way, the present work sought to evaluate the adsorption capacity and to frame the solution equilibrium data in Langmuir, Freundlich and DRK isotherm models from the results of biosorption of the yttrium (Y) and europium (Eu) elements by the inactive *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 fungal biomass. The biosorption preference of Y was greater than that of Eu for the biosorbent used.

Keywords: biosorption, rare earth elements, *botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, acrescidos do escândio (Sc) e do ítrio (Y), totalizando 17 elementos da tabela periódica que apresentam propriedades físico-químicas similares (ABRÃO, 1994). Esta alta similaridade dificulta a separação dos lantanídeos para a obtenção dos elementos individuais, sendo que a disponibilidade destes elementos é de suma importância para o avanço tecnológico, diretamente ligado à economia do país (KIM; OSSEO-ASARE, 2012).

A separação e recuperação desses elementos vêm sendo um grande desafio para a indústria de terras-raras, pois os métodos convencionais como, por exemplo, extrações por meio de solventes orgânicos, causam grande impacto ambiental. Além disso, o alto custo para processos de separação e purificação para obtenção de elementos com alto grau de pureza resulta no alto valor de mercado dos ETR (GIESE et al., 2016).

Desse modo, a biossorção vem sendo estudada como um método alternativo no processo de metalurgia extrativa juntamente com a biotecnologia, apresentando-se como um processo industrial de custo-benefício viável devido o uso de biossorventes, que concentram os elementos de terras-raras através de interações destes com determinados sítios ativos de biomassas vivas ou inativas (mortas) em soluções aquosas (GIESE et al., 2016). Comparada às tecnologias convencionais de extração, a biossorção é considerada uma possível tecnologia biológica de potencial eficaz e ambientalmente favorável, com baixos custos de produção (GIESE et. al., 2019a).

A sorção dos ETR por microrganismos não ocorre necessariamente por processos metabólicos inerentes às células vivas. Um biossorvente metabolicamente inativo pode permitir a recuperação das terras-raras e possibilita a sua reutilização. Os ETR podem se ligar a grupos de átomos de oxigênio presentes na parede celular (biomassa) de espécies microbianas que podem incluir grupos carboxílicos ou fosfóricos (GIESE et. al., 2019b).

O micélio *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 representa um biossorvente potencialmente rentável para elementos de terras raras, apresentando grande capacidade de biossorção de metais, com estudos realizados para samário (Sm) e lantânio (La) (GIESE et. al., 2019b). Neste trabalho, o biossorvente foi usado para sorção dos elementos Y (ítrio) e Eu (europio) e analisados através dos modelos isotérmicos.

2. OBJETIVO

O presente trabalho buscou avaliar os dados do estudo de equilíbrio da biossorção de Y e Eu pela biomassa fúngica de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05, em regime de batelada, através do ajuste aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich (DRK).

3. METODOLOGIA

Os experimentos de biossorção foram realizados a partir de soluções aquosas de Y (ítrio) e Eu (Europio), separadamente, sendo preparadas 50 mL de soluções (pH=3) nas seguintes concentrações iniciais: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L, realizados em testes de duplicata para cada ponto. Os ensaios de biossorção foram realizados em Erlenmeyers com capacidade de 125 mL onde foram adicionados 50 mg de biomassa para 50 mL de solução de metal. Os ensaios foram submetidos à agitação constante de 100 rpm no período de 60 min à temperatura de 30°C. Após o término da agitação, as soluções foram filtradas para remoção da biomassa e enviadas para análise das concentrações finais com o uso de ICP-OES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de diferentes concentrações dos lantanídeos sobre a biomassa foi estudada para Y e Eu na faixa de 5 a 150 mg/L. De acordo com os resultados mostrado na Figura 1, a absorção das TRs foi influenciada pela concentração dos mesmos. Estes resultados indicam que sítios

energeticamente menos favoráveis se envolvem quando a concentração de metal em solução de Y aumenta. Porém, não se observa os mesmos resultados para a solução de Eu, que não apresenta variação efetiva com o aumento da concentração. A afinidade do Y pela biomassa fúngica, frente ao Eu, caracteriza uma alta seletividade desse metal pelo biossorvente utilizado de modo que facilita a separação deste ETRs quando estiverem em uma mesma solução aquosa.

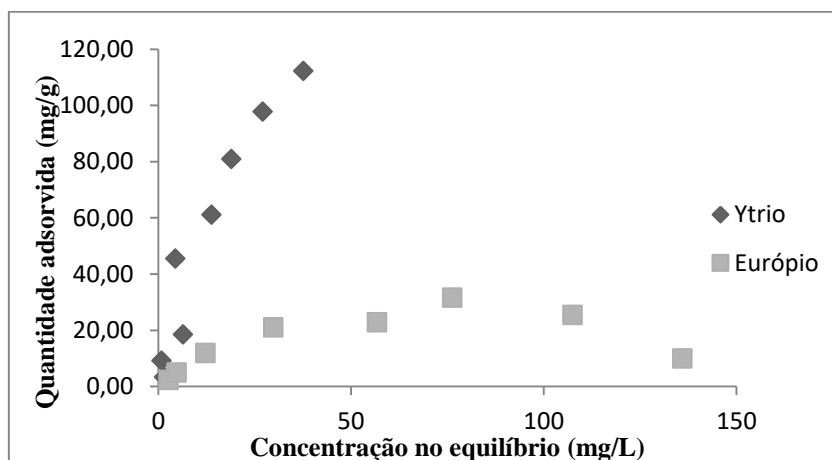


Figura 1: Capacidade de adsorção das espécies Y e Eu em biomassa de MAMB-05 inativa.

Para avaliar as diferentes isotermas de biossorção (Langmuir, Freundlich e DRK) e sua capacidade de correlação com os resultados experimentais, foi feita uma comparação das constantes isotérmicas e os coeficientes de correlação para Y e Eu, e os dados são mostrados na Tabela 1.

A isoterma de *Langmuir* (Langmuir, 1918) considera que a interação do adsorbato forma uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a biossorção, sendo energeticamente idênticos sem interações laterais entre os mesmos. Sua equação linearizada pode ser expressa conforme Equação 1.

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

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).

O valor para o coeficiente de correlação linear (R^2) do Y e Eu de 0,39 e 0,95, respectivamente, representou que este modelo de isoterma se adapta mais adequadamente ao Európio, mas também não é totalmente eficaz devido a distância do R^2 de 1,0. A Equação 2 descrita a seguir, mostra o cálculo do valor de R_L (fator de separação) que quando os valores estiverem entre 0 e 1 é indicativo de adsorção favorável e conforme a Tabela 1, os valores de R_L estão entre 0 e 1, 0,04 e 0,2 para Y e Eu respectivamente, indicando adsorção favorável onde o adsorbato prefere a fase sólida à líquida. Observa-se que o Y possui maior afinidade pelo biossorvente do que o Eu, R_L mais próximo de 0, podendo assim realizar a separação destas TRs caso estejam em mesma solução aquosa.

A Equação 2 mostra o cálculo do valor de R_L , sendo C_0 a concentração inicial (mg/L).

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

O coeficiente de afinidade de Langmuir (K_L) do MAMB-05 variou entre 0,15 e 0,03L/g; isto significa que a afinidade foi diferente para Y e Eu (Tabela 1). Por esta razão, na prática, a separação dos dois elementos de terras raras, Y e Eu, a partir de uma mistura em soluções aquosas será possível com o biossorvente utilizado.

Tabela 1. Constantes das Isotermas de *Langmuir*, *Freundliche* *DKR* para Y e Eu biossorvidos na massa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

Isotermas	Adsorvato	Y	EU
Langmuir	Q _o (mg/g)	46,95	33,90
	K _L (L/g)	0,15	0,03
	R ²	0,39	0,95
	R _L	0,04	0,19
Freundlich	K	6,27	2,37
	n	1,21	2,00
	R ²	0,82	0,67
DRK	qs	53,09	18,50
	K	6,00E-07	4,00E-06
	E	1290,99	500,00
	R ²	0,49	0,78

A isoterma de *Freundlich* (Freundlich, 1906) baseia-se na sorção de superfícies heterogêneas, sendo possível ou não a formação de múltiplas camadas do adsorvato sobre o adsorvente. A equação de lineariedade é dada pela Equação 3.

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

As constantes de *Freundlich*, K e n, estão relacionadas à capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores da constante de intensidade tende a faixa 1<n<10, sendo que quanto mais próximo de zero ossítios de adsorção do adsorvente tornam-se mais heterogêneo.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 1 (1,21-2,00) indicam que a adsorção é favorável para ambos os metais. Os valores de R²(0,82-0,67) indicam que o modelo de isoterma de *Freundlich* não é tão adequado, mas que o Y sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas, como a equação não linearizada aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios ativos de adsorção, estes podem apresentar diferentes energias adsorvivas, o que pode explicar uma melhor interação do Y pelos sítios ativos do que pelo Eu.

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 Polianyi; q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (mol/g); q_s é acapacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol/g) e k constante associada à energia de adsorção.

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

A Equação 5 mostra o cálculo da energia de adsorção E (kJ/mol), e conforme a Tabela 1 indica que a natureza da adsorção é física, pois seus valores (1,29 - 0,50 KJ/mol) encontram-se abaixo de 8,0KJ/mol

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o equilíbrio da biossorção dos ETRs Y e Eu pela biomassa fúngica de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05, em regime de batelada, e os resultados demonstraram a biossorção como mais uma estratégia para melhorar a separação dos ETRs pela biomassa. A biossorção dos ETRs variou de acordo com a concentração inicial de íons, para o Y quanto maior a concentração inicial maior foi a adsorção, para o Eu o aumento da concentração inicial diminuiu a adsorção, logo a afinidade para os grupos funcionais no biossorvente avaliado é mais efetiva para Y em relação ao Eu.

6. AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Aneli de Melo Barbosa-Dekker do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina pela produção da biomassa fúngica de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade; à Dra. Ellen Giese e Nice Coimbra pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. Adv. Coll. Inter. Sci., v. 93, p. 135-224, 2001.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solutions. Phys. Chem., v. 57, p. 384-410, 1906.
- GIESE, E.C.; MAGALHÃES, D.P.; EGLER, S.C. Biossorção de elementos de terras-raras. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2016.
- GIESE, E.C. Prospecção de tecnologias relacionadas ao processo de biossorção de metais. REVISTA GEINTEC: GESTÃO, INOVAÇÃO E TECNOLOGIAS, v. 9, p. 5046-5057, 2019a.
- GIESE, E.C.; DEKKER, R.F.H.; BARBOSA-DEKKER, A.M.; Biosorption of lanthanum and samarium by viable and autoclaved mycelium of *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. Biotechnol. Progress, v. 36, p. e2783, 2019b.
- KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. Hydrometallurgy, v. 113-114, p. 67-78, 2012.
- LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society 1918; 40; 1361-1403.