

Estudos cinéticos e dinâmicos da bioissorção de La e Sm

Kinetic and dynamic studies of La and Sm bisorption

Nice de Vasconcelos Coimbra
Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

O processo de bioissorção na recuperação e separação de elementos terras-raras (ETR) vem sendo objeto de grande estudo, pois oferece alta capacidade adsorptiva de metais à baixas concentrações e baixo custo frente aos processos clássicos existentes. O presente trabalho buscou avaliar a cinética e a dinâmica da bioissorção dos ETRs La(III) e Sm(III), em sistema mono- e bi-elementares, por biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados a fim de analisar o mecanismo de transferência de massa e reação química do processo bioissorptivo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem com coeficientes de correlação linear (r^2) de 0,99 e os tempos de equilíbrios de reação em torno de 120 minutos. No estudo dinâmico, o experimento em coluna se mostrou satisfatório para a concentração e separação dos elementos La(III) e Sm(III) no sistema mono- e bi-elementar.

Palavras chave: *Bacillus subtilis*, imobilização, terras-raras, cinética de bioissorção, coluna de bioissorção.

Abstract

The biosorption process in the recovery and separation of rare earth elements (REE) has been the object of a large study, since it offers high adsorptive capacity of metals at low concentrations and low cost in comparison to the classical processes. The aim of the present work was to evaluate the kinetics and dynamics of the REEs La(III) and Sm(III) biosorption, in mono- and bi-elemental systems, by *Bacillus subtilis* bacteria biomass immobilized on calcium alginate gel. Kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order were evaluated in order to analyze the mechanism of mass transfer and chemical reaction of the biosorptive process. The kinetic model of pseudo-second order fitted well with linear correlation coefficients (r^2) of 0.99 and the reaction equilibrium times around 120 minutes. In the dynamic study, the column experiment was satisfactory for the concentration and separation of La(III) and Sm(III) elements in the mono- and bi-elemental system.

Key words: *Bacillus subtilis*, immobilization, rare earths, biosorption kinetics, biosorption column.

1. Introdução

Um dos desafios da separação dos elementos terras-raras (ETRs) pelos processos hidrometalúrgicos clássicos é a recuperação dos ETRs com alto grau de pureza, consequência da alta similaridade química entre os elementos do grupo (série dos lantanídeos incluindo o Ítrio e o escândio).

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.

Dentro das etapas do processo de produção de ETRs, a biossorção pode ser um processo alternativo a ser utilizado nas etapas de separação/purificação, onde se propõe uma alternativa aos processos clássicos de troca-iônica para o polimento dos produtos obtidos da lixiviação e extração por solvente. A biossorção consiste num processo de adsorção de íons metálicos e não metálicos por biomassa viva ou morta (ANDRÈS et al.,2000; GIESE et al.,2016).

A imobilização de células em géis de alginato tem sido a mais utilizada em processos fermentativos que envolvem bactérias, fungos e leveduras. Imobilizar células microbianas permite a sua reutilização durante alguns ciclos de biossorção, apresenta maior resistência mecânica e um aumento da produtividade devido à elevada concentração de células.

2. Objetivo

Avaliar a cinética e a dinâmica da biossorção dos ETRs La(III) e Sm(III), em sistemas mono- e bi-elementares, pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

3. Material e Métodos

Os ensaios cinéticos e em regime contínuo foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio e samário, em sistemas mono-elementares (La(III) ou Sm(III)) ou em sistemas bi-elementares (La(III) + Sm(III)), na concentração inicial de 400mg/L. O procedimento de obtenção dos pellets da biomassa bacteriana imobilizada foi previamente descrito por Coimbra et al. (2017).

No experimento cinético cada Erlenmeyer contendo 10ml de biomassa imobilizada recebeu 20ml de solução de ETR e foram submetidos a agitação constante a 150rpm por tempos de 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 minutos.

Para o ensaio dinâmico foi utilizado um reator de leito fixo constituído de uma coluna de vidro com 24cm de altura e diâmetro interno de 2,6cm, contendo duas saídas laterais. O volume e altura de pellets da biomassa imobilizada utilizados no recheio da coluna foram de 120cm³ e 21cm, respectivamente. O experimento foi conduzido por 5h a uma vazão constante de 10 ml/min em fluxo ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica. A fim de manter a vazão constante a mesma foi verificada a cada retirada de amostra, que se deu a cada 30 minutos do processo. Em ambos os experimentos as concentrações finais foram analisadas em ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

4.1. Cinéticas do processo de biossorção

A realização do experimento de cinética, faz-se necessário para o entendimento e otimização do processo biossortivo, onde se determina o tempo de contato entre a biomassa e a solução do metal para que se atinja o equilíbrio (CAPORALIN, 2007; FERREIRA et al., 2007). A cinética de adsorção é controlada por processos convectivos e difusivos, sendo: (a) transferência do metal em solução para os limites da superfície do adsorvente; (b) transferência do metal da superfície do adsorvente para os sítios ativos intrapartículas; (c) remoção do íon metálico em solução pelos sítios ativos via complexação, adsorção e precipitação intrapartícula. As etapas (a) e (b) representam as resistências às transferências de massa convectiva e difusiva, e a etapa (c) é rápida, sendo a etapa não limitante (OLIVEIRA, 2007).

As cinéticas de biossorção para os metais La(III) e Sm(III) são apresentadas na Figura 1. Pode-se observar a existência de duas fases: uma inicial com uma biossorção rápida, a qual contribui para a capacidade total de biossorção seguida por uma fase de adsorção mais lenta até a estabilização da capacidade de biossorção, quando o equilíbrio é atingido.

Para ambos os casos, tanto nos sistemas mono- quanto nos sistemas bi-elementares, a fase inicial compreendeu cerca de 30min e o tempo necessário para que a biossorção atingisse o equilíbrio foi em torno de 120min. Entretanto, ao final do experimento (300min), observou-se uma sutil ascensão da biossorção dos metais pela biomassa. De acordo com Kazy et al. (2006) este acúmulo temporário de metais demonstra uma cinética onde no mínimo, dois sítios ativos diferentes estão disponíveis na biomassa para a adsorção destes metais.

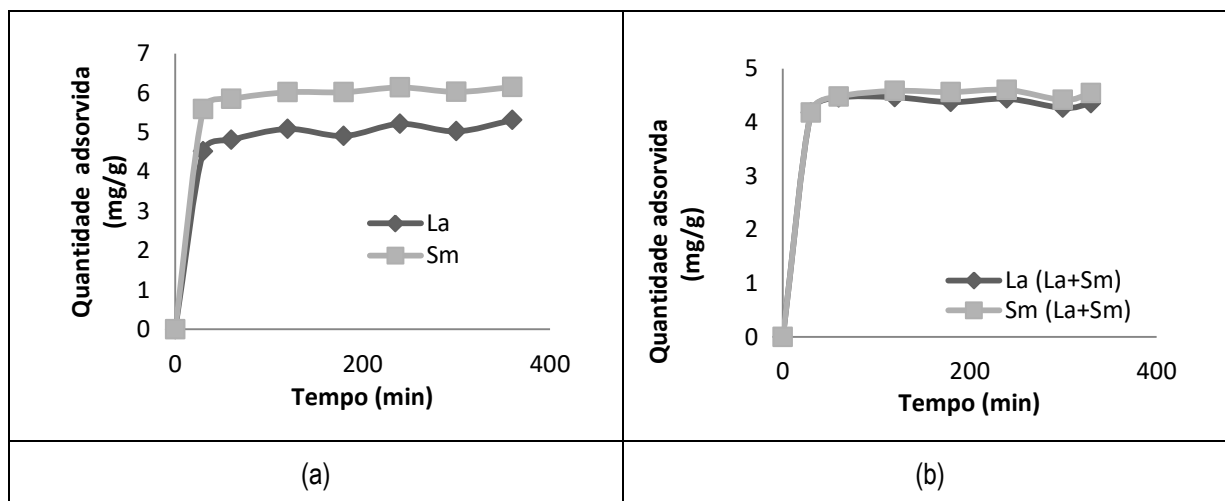


Figura 1. Cinética de biossorção para La(III) e Sm(III) (a) sistema mono -e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Modelos cinéticos foram aplicados a fim de analisar o mecanismo de controle do processo de biossorção, tal como a transferência de massa.

No modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren (1898), a cinética de adsorção só é controlada pela difusão através de uma camada limite; e a expressão de velocidade baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. A Equação 1 mostra a forma linearizada do modelo:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10}q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

onde, q_e e q são as quantidades de metais adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

A aplicação da Equação 1, conforme os dados apresentados na Tabela 1, não se ajustou aos dados experimentais, pois seus coeficientes de correlação linear (R_2) ficaram distantes da unidade, tanto para os sistemas mono- e bi-elementares. Em resumo, a cinética de primeira-ordem não representa o mecanismo de bioadsorção.

O modelo de pseudo-segunda proposto por Ho e McKay (1999), envolve vários processos: forças eletrostáticas e reações químicas entre os sítios de ligação e os metais e a velocidade é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida. Este modelo melhor se encaixa na maioria dos processos de bioadsorção. A Equação 2 mostra a forma linearizada do modelo:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g}/(\text{mg min})$); q_e e q são as quantidades de metais adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Conforme os valores apresentados na Tabela 1 para os R^2 que estão próximos a 1, este modelo se ajusta adequadamente ao processo bioadsorção.

Conforme Coimbra et al. (2017), há uma maior afinidade do Sm(III) pela bactéria *B. subtilis* imobilizada do que o La(III), o que justifica os valores apresentados na Tabela 1 para as quantidades adsorvidas de metal serem maiores para o Sm(III). Devido a essa preferência, a constante de velocidade (K_2) para o Sm(III) no sistema mono elementar se confirma. Entretanto, no sistema bi-elementar, o desvio pode ser justificado pela concentração inicial experimental de La(III) estar um pouco maior (acima de 50%) na solução bi-elementar, o que pode justificar um valor menor de K_2 para o Sm(III) neste sistema. Pois, no modelo de pseudo-segunda ordem à adsorção depende da quantidade de adsorvato, bem como da quantidade de adsorvente. É assumido que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente (HO e MCKAY, 1999).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cinéticos para o modelo pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos metais pela biomassa bacteriana.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a biossorção de La(III) e Sm(III) pela bactéria *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Pseudo-primeira ordem	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
K_1 (min ⁻¹)	$5,07 \times 10^{-03}$	$6,22 \times 10^{-03}$	$1,38 \times 10^{-03}$	$1,84 \times 10^{-03}$
$q_{e,calc}$ (mg/g)	1,14	1,90	12,59	3,82
R^2	0,69	0,73	0,04	0,15
Pseudo-segunda ordem	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
K_2 (g /mg min)	$2,66 \times 10^{-2}$	$4,79 \times 10^{-2}$	$4,33 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$
$q_{e,calc}$ (mg/g)	5,30	6,17	4,59	4,80
$q_{e,exp}$ (mg/g)	5,40	6,20	4,50	4,70
R^2	0,998	0,999	0,993	0,992

4.2. Estudo em regime contínuo

O experimento em coluna de leito fixo para a avaliação da dinâmica em regime contínuo da biossorção dos metais La(III) e Sm(III) pela biomassa bacteriana imobilizada, atingiu um ponto de saturação comprovado pela relação C_e/C_0 estar próxima a 1 (vide Figura 2). De acordo com a Fig. 2, o tempo de saturação, isto é, o tempo necessário para que a concentração no efluente atingisse 90-95% da concentração inicial, se deu: para o sistema mono-elementar, 240 min para La(III) e Sm(III); e para o sistema bi-elementar, 120 min para La (III) e 180 min para Sm(III).

A Figura 4 apresenta o desempenho da coluna em função do tempo (t) em min.

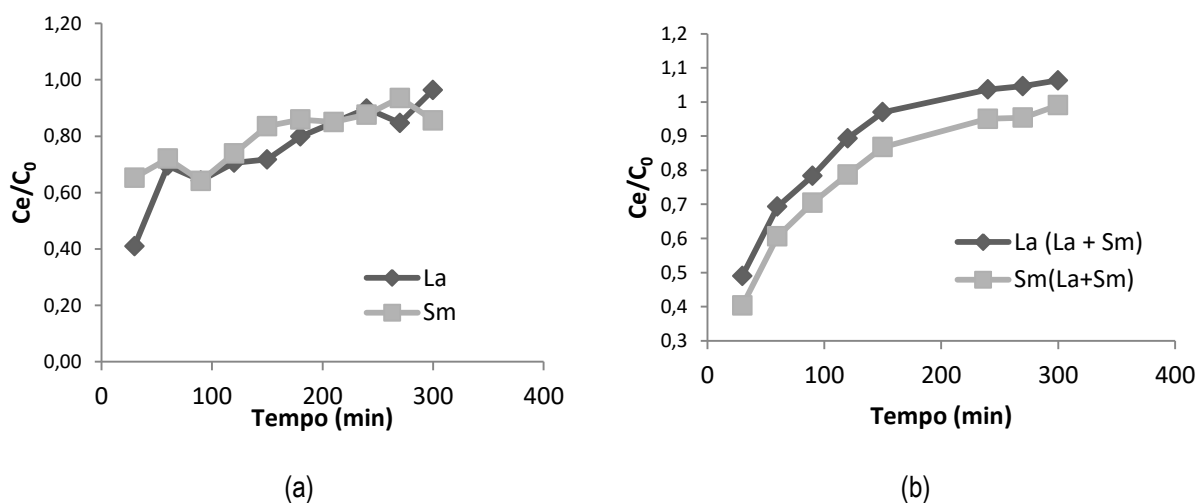


Figura 2. Gráfico do regime contínuo em coluna de leito fixo da biossorção para La(III) e Sm(III) em (a) sistema mono-elementar e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa de *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Os dados experimentais apresentados no gráfico da Figura 4(b) indicam uma boa seletividade para o Sm(III), pois os dados numéricos para La(III) e Sm(III) representados pelas linhas de dispersão do gráfico não se sobrepõem.

Uma outra avaliação do desempenho da coluna pode ser pelo cálculo da eficiência de captação de metal pela biomassa bacteriana, em porcentagem, no tempo t. A Equação 3 que descreve a eficiência é dada por:

$$E_f = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

onde C_0 e C_t são a concentração inicial dos metais e a concentração de equilíbrio dos metais no tempo t, respectivamente.

A Figura 3 mostra a eficiência da coluna em função do tempo.

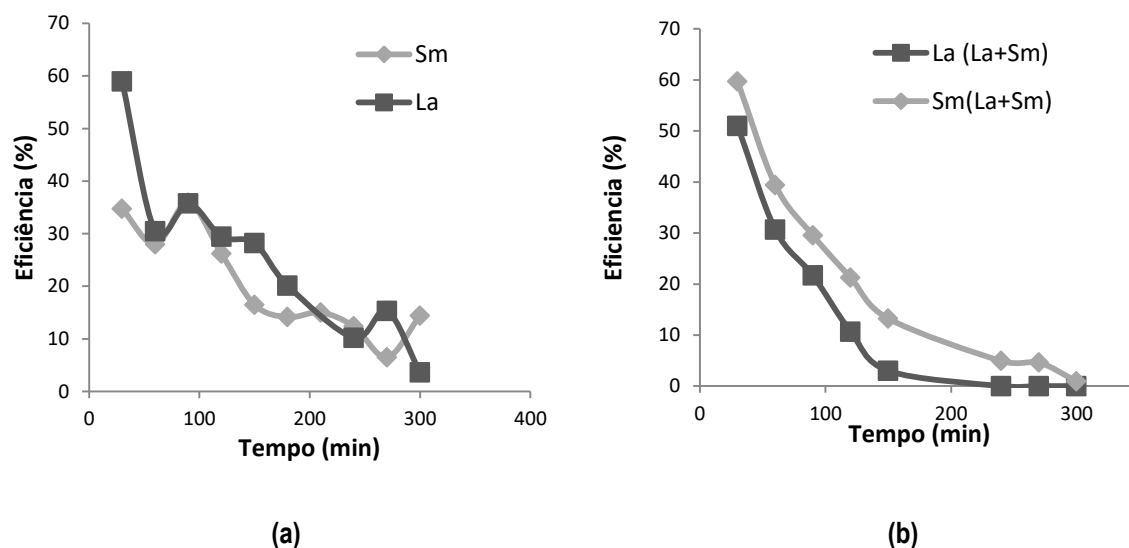


Figura 3. Gráfico de eficiência da biossorção para La(III) e Sm(III) para (a) sistema mono-elementar e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa de *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Alguns fatores influenciam na eficiência da coluna, como: a concentração inicial da solução, a velocidade do fluxo, o tipo de biomassa utilizada, assim como o comprimento e a largura da zona de sorção também influenciam no desempenho da coluna. A Fig. 3 mostra que nas condições operacionais deste ensaio, a eficiência inicial, para ambos os casos, não ultrapassou os 60%, e ao final do ensaio, após 5h, a coluna já estava saturada. Logo, pode se afirmar que o desempenho da coluna foi mediano, porém satisfatório para tais condições.

5. Conclusão

Os resultados do estudo da cinética de biossorção revelaram, para ambos os casos estudados, que mais de 120 minutos são necessários para que o equilíbrio fosse atingido e que dos modelos cinéticos estudados, o de pseudo-segunda ordem se ajustou adequadamente ao processo de biossorção dos metais pela *B. subtilis* imobilizada.

Nos resultados do estudo em regime contínuo, a coluna apresentou desempenho satisfatório atingindo saturação ao final do processo. Para os metais analisados conjuntamente na coluna de leito fixo a bioissorção foi seletiva para o Sm(III).

Em resumo, os dados experimentais obtidos a partir dos dados cinéticos e dinâmicos destas condições operacionais darão subsídios para trabalhos futuros a fim de otimizar o processo para projetar reatores de grandes volumes em escala industrial, pois a bactéria *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio apresenta potencial biotecnológico para ser utilizada como bioissorvente.

6. Agradecimento

N. Coimbra agradece ao PCI/CNPq/CETEM pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ANDRÈS, Y.; THOUAND, G.; BOUALAM, M.; MERGEAY, M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 2000; 54; 262-67.

CAPORALIN, J.B. Comparação dos parâmetros de bioissorção dos elementos terras raras lantânio e neodímio utilizando biomassas de fungos filamentosos. Dissertação (Mestrado em biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

COIMBRA, N.; NASCIMENTO, N.; GIESE, E.C. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na bioissorção de terras-raras leves e médias. *HOLOS* 2017; 6; 136-146.

FERREIRA, J.M.; HONORATO, F.L.; ALSINA, O.L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C. Estudo do equilíbrio e cinética da bioissorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova.* 2007; 30(5); 1188-1193.

GIESE, E.C.; MAGALHÃES, D.P.; EGLER, S.C. Bioissorção de elementos de terras-raras. *Série Tecnologia Mineral.* Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 1999; 34; 451-465.

KAZY, S.K.; SAR P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology.* 2006; 33; 773-783.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898; 24 (4); 1-39.

OLIVEIRA, R.C. Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bioissorção em coluna com a biomassa *Sargassum* SP. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual paulista, Araraquara, 2007.