

# AVALIAÇÃO DA BIOSORÇÃO DE LANTÂNIO PELA BIOMASSA DA BACTÉRIA *BACILLUS SUBTILIS*

**Caio Silveira Jordão**

Aluno de graduação de Engenharia Química, 6º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: novembro de 2014 a julho de 2015

[caiojordao@ufrj.br](mailto:caiojordao@ufrj.br)

**Ellen Cristine Giese**

Orientadora, Química, D.Sc.

[egiese@cetem.gov.br](mailto:egiese@cetem.gov.br)

## Abstract

The rare earth elements (REEs) include different chemical elements that have similar physicochemical properties and are present in a mixture in the same mineral samples. Having many applications, lanthanum, for example, is a catalyzer used in catalytic fluid for cracking processes in the low-octane fuel fabrication. Conventional methods of extraction and separation of these REEs present operational difficulties that may be overcome by alternative methods such as the use of microbial biomass in biosorption processes. Thus, this study sought to evaluate the capacity of *Bacillus subtilis* biomass in lanthanum biosorption applying two different pre-treatments, in the presence of NaOH or HCl. According to the results obtained, the use of caustic solution favored the REE extraction, which came at 100% after 60 minutes of contact. The difference observed between the two pre-treatments and lanthanum extraction in an aqueous medium may be promising for the application of this biotechnological process in extraction and differential separation of the REEs.

**Keywords:** biosorption, lanthanum, *Bacillus subtilis*.

## Resumo

Os elementos de terras raras (ETRs) abrangem diferentes elementos químicos que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes e encontram-se presentes em uma mistura nas mesmas amostras minerais. Com aplicações diversas, o lantânio, por exemplo, é catalisador de craqueamento de fluido catalítico na fabricação de combustível com baixa octanagem. Os métodos convencionais de extração e separação destes ETRs apresentam dificuldades operacionais que podem vir a ser superadas por métodos alternativos como o uso de biomassa microbiana em processos de biosorção. Assim, o presente trabalho buscou avaliar a capacidade de biosorção do lantânio pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* submetida a dois diferentes pré-tratamentos, na presença de NaOH ou HCl. De acordo com os resultados obtidos, o uso da solução cáustica favoreceu a extração do ETR, a qual chegou a 100% após 60 min de contato. A diferença observada entre os dois pré-tratamentos e a extração de lantânio em meio aquoso pode ser promissora para aplicação deste processo biotecnológico tanto na extração quanto na separação diferencial de ETRs.

**Palavras chave:** biosorção, elementos de terras raras, lantânio, *Bacillus subtilis*.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs), para os quais se utiliza o símbolo Ln, abrangem 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos (do lantânio, La, ao lutécio, Lu), conjuntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y). De maneira geral, todos os ETR encontram-se presentes em uma mistura nas mesmas amostras minerais, como a monazita e as argilas lateríticas, e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes. Com um universo de aplicações muito abrangente, os ETRs são utilizados principalmente como catalisadores em diferentes processos, como no tratamento de emissões automotivas, no craqueamento do petróleo, e em tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, entre outros (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A separação de ETRs de soluções contendo vários desses elementos faz-se necessária, mas ao mesmo tempo é complicada devido a sua alta similaridade quanto às propriedades físico-químicas. O uso de métodos de extração por meio de solventes orgânicos causa problemas ambientais devido à grande quantidade necessária destes compostos químicos inevitavelmente empregados, sendo que, por outro lado, os métodos físicos não apresentam alta eficiência na recuperação desses elementos a partir dos minérios.

Desse modo, métodos alternativos de separação e extração têm sido estudados. O uso de micro-organismos para esta finalidade parece ser uma solução interessante, por poder ser considerada uma “tecnologia limpa” e eficiente na recuperação dos ETRs de interesse (OLIVEIRA *et al.*, 2012). A biossorção consiste no uso de biomassa vegetal ou microbiana para retenção, remoção ou recuperação de metais, ou no caso de estudo ETRs, de um ambiente líquido, resultante de uma interação físico-química indireta que pode ocorrer entre os elementos químicos e componentes celulares do micro-organismo utilizado como biossorvente (SHUMATE; STRANDBERG, 1985).

A sorção dos ETRs por micro-organismos não ocorre necessariamente por processos metabólicos inerentes às células vivas. A biomassa morta de algumas espécies pode acumular elevadas quantidades de ETRs através de diferentes mecanismos físico-químicos, principalmente pela complexação com grupos fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) ou carboxilato ( $\text{CO}_2^-$ ) presentes na parede celular (ou ainda em exopolissacarídeos ou pigmentos produzidos), independente de energia ou atividade metabólica, (MERROUN *et al.*, 2003; TAKAHASHI *et al.*, 2005).

Dentre as espécies estudadas, a *Bacillus subtilis* é uma das cepas bacterianas que apresenta boa capacidade de sorção de ETRs (MARTINEZ *et al.*, 2014). O lantânio (La, Z=57), particularmente, tem sido amplamente utilizado como componente de catalisadores de craqueamento de fluido catalítico, especialmente na fabricação de combustível com baixa octanagem a partir de petróleo. Suas ligas desempenham papel importante em baterias de armazenamento de hidrogênio, conseguindo absorver até 400 vezes o seu próprio volume deste gás (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013). Assim exposto, no presente trabalho, a biomassa de *Bacillus subtilis* foi avaliada como um material sorvente do elemento de terra-rara lantânio.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a capacidade de biossorção do ETR lantânio (La) em solução aquosa pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* submetida a diferentes pré-tratamentos.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Preparo da solução de lantânio

As soluções aquosas de La foram obtidas através da reação do óxido deste ETR com ácido nítrico P. A. de modo a obter uma solução de La com concentração 0,1 M e pH ~3,0. A partir

desta solução-mãe, foram obtidas soluções de La com concentrações variadas por diluição simples.

### 3.2. Preparo da biomassa da bactéria *Bacillus subtilis*

Para o preparo do inóculo, a bactéria *B. subtilis* foi transferida para placas de petri contendo meio composto de extrato de levedura (5 g/L), caldo triptona de soja (TSB) (30 g/L) e agar (20 g/L); as quais foram incubadas por 24h em estufa bacteriológica. Após este período, uma alçada da colônia foi transferida para frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de meio de cultivo (extrato de levedura, 5g/L; TSB, 30g/L) (TAKAHASHI *et al.*, 2005). Os frascos foram tampados com rolhas de algodão e papel Kraft e levados para esterilização por 30 minutos a 121 °C em autoclave. Os cultivos foram mantidos sob agitação constante a 150 rpm, 30 °C durante 48 horas. Após este período, os cultivos foram interrompidos por centrifugação em temperatura ambiente à 6000 rpm durante 15 minutos, onde o conteúdo de cada frasco de Erlenmeyer (200 mL de mosto fermentado) foi dividido em quatro tubos Falcon de 50 mL, estimando-se a mesma massa de biomassa sedimentada (~1 g/L) a ser utilizada como biossorvente para cada replicata dos experimentos.

### 3.3. Experimentos de biossorção de lantânio

A biomassa sedimentada de *B. subtilis* foi submetida à dois pré-tratamentos: 1) com solução de hidróxido de sódio 1M ou 2) com solução de ácido clorídrico 1M; sendo que a biomassa microbiana permaneceu em contato com as diferentes soluções (50 mL) durante 30 minutos à temperatura ambiente. Após nova centrifugação, a biomassa sedimentada foi transferida para frascos de Erlenmeyer de 125 ml contendo 50 mL de solução de lantânio pH ~3,0. Os frascos foram mantidos sob agitação constante à 100 rpm e 30 °C. A concentração da solução de La e o tempo de contato entre o ETR e o biossorvente foram definidos de acordo com cada experimento. Analisou-se a concentração final de lantânio em solução por plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS) e os resultados foram expressos em porcentagem de biossorção de acordo com a Equação 1:

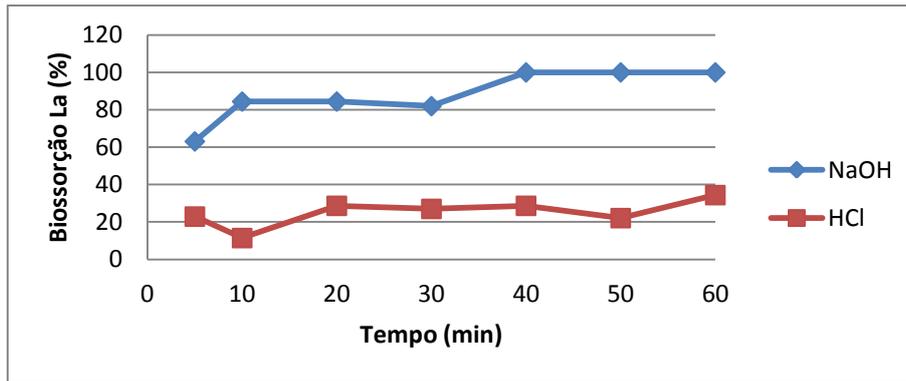
$$\% \text{ biossorção} = \frac{[La^{3+}]_i - [La^{3+}]_f}{[La^{3+}]_i} \times 100 \quad (1)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O *Bacillus subtilis* é uma bactéria gram-positiva que possui sítios ativos em sua superfície celular capazes de se ligar com os diferentes ETRs, sejam os pesados (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), médios (Sm, Eu, Gd, Tb) ou leves (La, Ce, Pr, Nd) (MARTINEZ *et al.*, 2014; TAKAHASHI *et al.*, 2005).

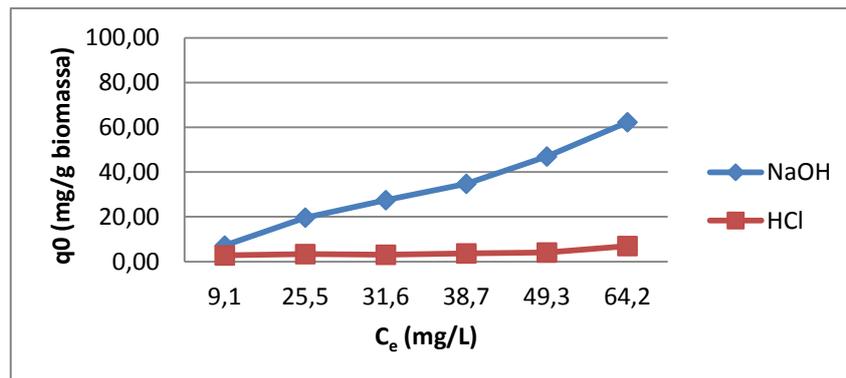
Nos trabalhos descritos na literatura, a biomassa de *B. subtilis* utilizadas nos experimentos de biossorção de ETRs é utilizada “in natura” ou após pré-tratamento com solução salina (NaCl). No presente trabalho, buscou-se avaliar a influência do pré-tratamento da biomassa bacteriana com solução de NaOH e HCl na captação de lantânio, uma vez que a exposição aos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> pode ocasionar mudança nos grupos funcionais constituintes da parede celular (SILVA NETO, 2012).

De acordo com a Figura 1, a biossorção de La é iniciada logo nos 5 min iniciais de contato entre a biomassa e a solução de ETR, mantendo certa linearidade após 40 min. O pré-tratamento com solução cáustica parece favorecer o processo de sorção, que variou de ~63% até 100% em 40 min. Com o pré-tratamento em meio ácido clorídrico, a biossorção de La variou de ~22% até ~34% em 60 min.



**Figura 1:** Biossorção de lantânio (100 µM) pela biomassa de *B. subtilis* de acordo com o tempo de contato.

As isotermas de adsorção descrevem as interações entre o adsorvente e o cátion a ser removido da solução ( $\text{La}^{3+}$ ). De acordo com a Figura 2, o comportamento das isotermas para ambos os pré-tratamentos com relação à concentração de lantânio na fase líquida, apresentou uma correlação positiva entre a capacidade de biossorção e a concentração do ETR. Através deste experimento, comprovou-se mais uma vez que o pré-tratamento da biomassa de *B. subtilis* com solução de NaOH favoreceu a biossorção de lantânio.



**Figura 2:** Isoterma de adsorção de lantânio pela biomassa de *B. subtilis* em 20 minutos de contato.

## 5. CONCLUSÕES

O uso da biomassa de *B. subtilis*, como biossorvente para remoção de lantânio demonstrou ser eficiente, sendo promissor para aplicação em maior escala como uma tecnologia limpa para extração de ETRs. O pré-tratamento das células bacterianas com NaOH demonstrou ser mais adequado que o uso de solução de HCl na captação de lantânio, por provavelmente proporcionar a presença de grupos funcionais preferenciais para este elemento.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq pela bolsa; ao CETEM pela oportunidade; à Dra. Marisa Nascimento pelas sugestões e à orientadora Dra. Ellen Giese pela atenção e auxílio constantes no desenvolvimento do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM, 2013. 70p.

MARTINEZ, R. E.; POURRET, O.; TAKAHASHI, Y. Modeling of rare earth element sorption to the Gram positive *Bacillus subtilis* bacteria surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.413, p.106–111, 2014.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v.28, p.111-117, 2005.

MERROUN, M. L.; BEN CHEKROUN, K.; ARIAS, J. M.; GONZALEZ-MUÑOZ, M. T. Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus*: cellular location and extracellular polysaccharide observation. **Chemosphere**, v. 52, p. 113-120, 2003.

OLIVEIRA, R. C.; GUIBAL, E.; GARCIA, O. JR. Biosorption and desorption of lanthanum(III) and neodymium(III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: perspectives for separation of rare earth metals. **Biotechnology Progress**, v.28, p. 715-722, 2012.

SHUMATE, S. E.; STRANDBERG, G. W. Accumulation of metals by microbial cells. **Comprehensive Biotechnology**, v.4, p.235-247, 1985.

SILVA NETO, E. B. **Biossorção de Co (II) e Ni(II) contidos em soluções aquosas utilizando a cepa *Rhodococcus ruber***. 2012. 136p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

TAKAHASHI, Y.; CHATELLIER, X.; HATTORI, K. H.; KATO, K.; FORTIN, D. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. **Chemical Geology**, v.219, p.53-67, 2005.