

ESTUDO COMPARATIVO DO USO DE BIOFILME BACTERIANO E PALYGORSKITA COMO ADSORVENTES DE TERRAS-RARAS

COMPARATIVE STUDY OF THE USE OF BACTERIAL BIOFILM AND PALYGORSKITA AS ADSORVENTS OF RARE EARTH ELEMENTS

Nathalia Oliveira Almeida dos Anjos

Aluno de Graduação da Licenciatura em Química, 10º período
UFRJ Período PIBIC/CETEM: Outubro de 2017 a julho de 2018
onathalia43@gmail.com

Ellen Cristine Giese

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

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

A palygorskita é um argilomineral lamelar hidratado de morfologia fibrosa, cuja composição química é $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Este material possui microporos e canais em sua estrutura, assim como uma natureza alongada em suas partículas e granulometria fina que conferem uma alta superfície específica e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies iônicas. O grupo de elementos conhecido como "terras raras" inclui os metais lantanídeos, que apesar de serem encontrados em uma abundância consideravelmente alta na natureza, apresentam dificuldade de separação para que se obtenham os elementos individuais decorrente de sua alta similaridade química. Neste trabalho foi estudada a caracterização do argilomineral palygorskita proveniente do município de Guadalupe-PI/Brasil e seu potencial de aplicação visando a remoção do elemento terra rara Neodímio (íons Nd^{3+}) por meio dos processos de adsorção em sistema de batelada. Ademais, foi produzido um biofilme bacteriano suportado por palygorskita, para estudos comparativos dos efeitos do biofilme nas características de adsorção do argilomineral. Desse modo, a amostra de palygorskita foi previamente beneficiada e caracterizada por difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), capacidade de troca catiônica (CTC), determinação das propriedades texturais (método BET) e medidas de carga superficial por potencial Zeta (PZ). A amostra contendo biofilme bacteriano suportado por palygorskita foi caracterizada utilizando as técnicas de FRX e medidas de carga superficial. Os ensaios de adsorção foram realizados, inicialmente utilizando somente o argilomineral como adsorvente segundo um planejamento experimental no qual os melhores resultados obtidos foram utilizando 2 g do adsorvente palygorskita, 50 mL da solução de íons Nd^{3+} , tempo de contato de 1 h e $\text{pH} = 5,0$. Os resultados de adsorção apontaram valores de remoção de 99,15% para uma concentração de 250 mg/L da solução do íon metálico estudado.

Palavras chave: palygorskita, adsorção, terras-raras.

ABSTRACT

Palygorskite is a hydrated lamellar clay of fibrous morphology whose chemical composition is $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. It has micropores and channels in its structure, as well as an elongated nature in its particles and fine granulometry that confer a high specific surface to this clay and the sorption capacity of different species types. The group of elements known as "rare earths" includes the lanthanide metals, which despite being found in a considerably high abundance in nature, the difficulty of separating them to obtain the individual elements is great, due to their high chemical similarity. In this work the characterization of the argilomineral

palygorskite coming from the municipality of Guadalupe-PI / Brazil and its potential of application aiming at the removal of Neodymium through the adsorption processes in batch system were studied. In addition, a bacterial biofilm supported by palygorskite was produced for comparative studies of biofilm effects on the adsorption characteristics of the clayey mineral. Thus, the palygorskite sample was previously favored and characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), cation exchange capacity (CTC), determination of textural properties (BET method) and measurements of surface charge by Zeta potential (PZ). The sample containing bacterial biofilm supported by palygorskite was characterized using the X-ray fluorescence spectrometry (XRF), and Zeta potential (PZ). The adsorption tests were carried out initially using only the clay as biomass, according to an experimental design in which the best results were obtained using 2 g of the adsorbent palygorskite, 50 mL of the Nd^{3+} ion solution, contact time of 1 h and $\text{pH} = 5, 0$. The adsorption results indicated removal values of 99.15% at a concentration of 250 mg / L of the metal ion solution studied.

Keywords: palygorskite, adsorption, rare-earths.

1. INTRODUÇÃO

A palygorskita é considerada um argilomineral da classe dos filosilicatos. Sua estrutura porosa com a presença de canais, juntamente com suas partículas alongadas e granulometria fina, conferem uma elevada área superficial e alta capacidade de sorção (MURRAY, 2000). Pesquisas recentes elucidam a boa capacidade adsorptiva deste argilomineral, para remoção de metais pesados devido às substituições isomórficas que podem existir na sua estrutura cristalina. (POTGIETER et al., 2006; FURLANETTO, 2018; SIMÕES, 2017). Contudo, a especiação de metais terras-raras (ETRs) apresenta singularidades frente a metais pesados como Níquel, Chumbo e Cromo.

Nesse sentido, alguns estudos (KUCUKER, 2017; COIMBRA et al., 2017) demonstram que a utilização de biofilmes contendo comunidades de microrganismos imobilizados sobre a superfície mineral, são empregados para captação e remoção de elementos terras raras (ETRs) objetivando a viabilidade do emprego de biossorventes na recuperação de metais, reduzindo resíduos e minimizando custos (HEIDELMANN, 2018).

Dado ao exposto, um estudo comparativo da capacidade adsorptiva da palygorskita pura e com o biofilme proveniente da cepa bacteriana *B. subtilis* foi realizado e apresentado a seguir.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e comparar a capacidade adsorptiva do argilomineral Palygorskita sem e com a utilização de um biofilme proveniente da cepa bacteriana *Bacillus subtilis*. Ademais, realizar ensaios preliminares de adsorção, visando à captação de íons Nd^{3+} em solução aquosa.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo e Caracterização do Argilomineral Palygorskita

O argilomineral Palygorskita que foi utilizado neste projeto é proveniente de um depósito do município de Guadalupe-PI/Brasil. Após etapas de britagem, moagem e homogeneização, foi feita a classificação granulométrica e caracterização da amostra através das técnicas difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), capacidade de troca catiônica (CTC), determinação das propriedades texturais (método BET) e medidas de carga superficial por potencial Zeta (PZ).

3.2. Ensaios de Adsorção Utilizando Palygorskita Pura

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental, variando alguns parâmetros como concentração do adsorvente, pH, concentração inicial do íon metálico e tempo de equilíbrio, no qual os melhores resultados foram obtidos utilizando 2 g do adsorvente palygorskita, 50 mL da solução de íons Nd^{3+} , tempo de contato de 1 h sob agitação e $\text{pH} = 5,0$. As amostras foram centrifugadas em uma centrífuga refrigerada da marca Eppendorf modelo 5810-R utilizando tubos Falcon durante 15 minutos a 4000 rpm, após a retirada do sobrenadante do centrifugado, o mesmo foi introduzido em recipientes plásticos de 80ml identificados, que foram levados para análise na Coordenação de Análises Mineraias (COAMI/CETEM). A determinação da concentração final de neodímio em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Os dados de equilíbrio para a palygorskita pura foram analisados através das isotermas de Langmuir e Freundlich variando as concentrações de íon metálico em (250; 300; 500; 750; 1000 e 1500 mg/L) utilizando 2g de palygorskita, temperatura 30°C, sob agitação de 150 rpm em 60 min. Foram realizados ensaios para determinação do efeito do tempo de equilíbrio em diferentes intervalos de tempo (5, 15, 30, 60, 120, 180, 240 min) utilizando as mesmas condições operacionais para a determinação do dados de equilíbrio, exceto a concentração de íon metálico que foi de 250 mg/L.

3.3. Produção do Biofilme

Para o preparo do biofilme foi utilizado uma bactéria *Bacillus subtilis*, pertencente ao banco de microrganismos do LABIOTEC (CETEM). Esta bactéria foi transferida para erlenmeyers contendo 200 mL de um meio de cultivo com solução de caldo triptona de soja (TSB) 30g/L e extrato de levedura 5g/L, previamente preparados e autoclavados, e mantida sob agitação em um shaker por 72 h a 150 rpm e 30 °C para o crescimento.

Experimentos em bateladas foram realizados pela agitação de 0,5, 1,0 e 2,0 g de Palygorskita com 7,5, 15 e 30 mL de suspensão bacteriana, respectivamente. A solução foi mantida sob agitação constante em shaker por 24 h a 150 rpm e 37 °C e posteriormente foi mantida durante 96 h em repouso. A suspensão foi centrifugada a 4000 rpm por 15 min e seca à temperatura ambiente. A fim de se avaliar a formação do biofilme bacteriano, a amostra foi caracterizada utilizando as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), e medidas de carga superficial por potencial Zeta (PZ).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras abaixo estão representados o difratograma de raios X da amostra de palygorskita pura ROM e abaixo de 20µm e imagem obtida através de MEV para o argilomineral puro respectivamente. Portanto, a amostra é essencialmente composta por palygorskita, quartzo, caulinita e diásporo.

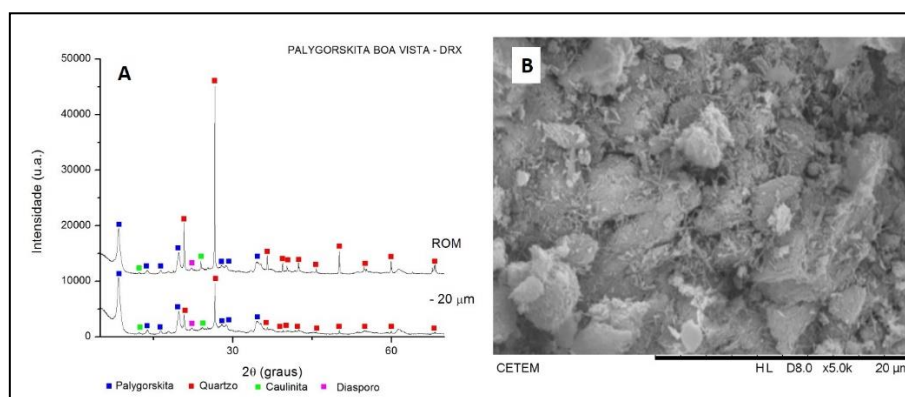


Figura 1: Difratograma de raios X da amostra BV II *Run of mine* e da amostra < 20 µm (A) e Micrografia eletrônica de varredura apontando o aspecto de cristais alongados (B).

Após o beneficiamento houve aumento relativo dos picos referentes a palygorskita, bem como a diminuição dos picos referentes ao quartzo, caulinita e diásporo, o que significa um aumento da pureza do argilomineral. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar morfologicamente a amostra BVII. Verificou-se a estrutura fibrosa, formada por conglomerados de fitas e agulhas em formatos variados (GAN et al.2009).Pela análise dos resultados da FRX, foi possível corroborar que a amostra BVII é composta majoritariamente por SiO_2 e Al_2O_3 compostos presentes na estrutura da palygorskita. A capacidade de troca catiônica foi obtida por meio do cálculo do índice de azul de metileno, tendo como resultado o valor de 23,5 meq/100g. O resultado do potencial indicou que a carga superficial da amostra pura abaixo de $20\mu\text{m}$ é negativa (Figura 2) em toda faixa de pH, o que a torna excelente adsorvedora de cátions.

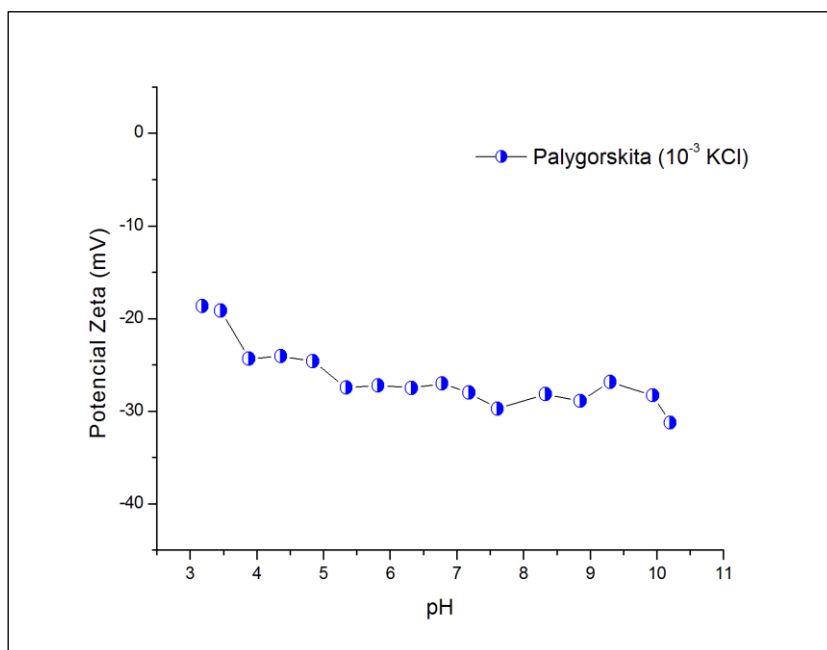


Figura 2: Potencial zeta para a palygorskita pura (BV II < 20 μm).

Os dados de equilíbrio revelam através da análise do coeficiente de determinação que o modelo de Freundlich ($R^2=0,9818$) se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparados ao modelo de Langmuir ($R^2=0,9656$).

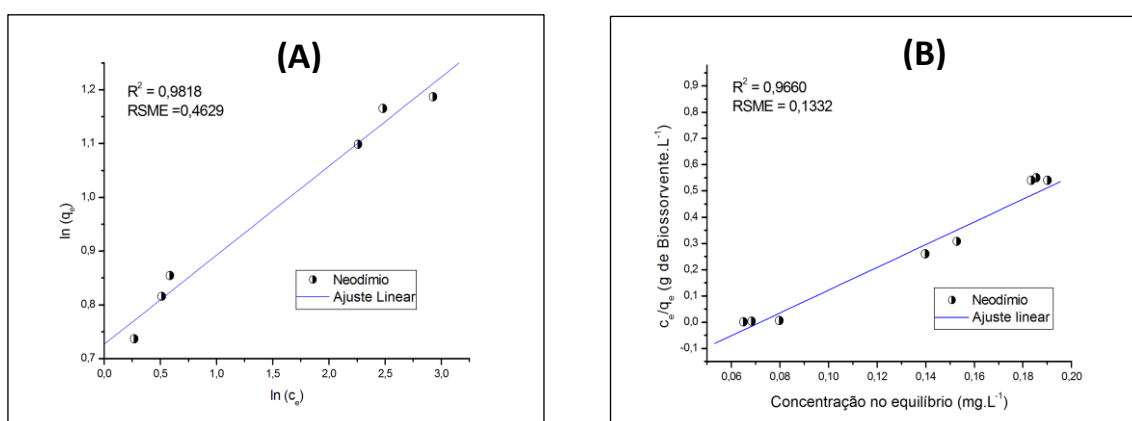


Figura 3: Isoterma de adsorção linearizada por meio dos modelos de Freundlich (A) e de Langmuir (B).

Analisando os resultados dos ensaios de adsorção foram encontrados valores de remoção de 99,15% para uma concentração de 250 mg/L da solução do íon metálico estudado. Os dados experimentais ajustados para o entendimento da cinética de adsorção foram mais bem descritos pelo modelo de pseudo segunda ordem, uma vez que o valor de R^2 foi de 0,9989 enquanto o coeficiente de correlação do modelo de pseudo primeira ordem foi de 0,2048, o que está em conformidade com os dados reportados na literatura.

Os resultados das análises de caracterização da amostra de biofilme suportado com palygorskita estão em fase final de análise.

5. CONCLUSÕES

Os estudos preliminares demonstrados, evidenciaram a alta capacidade de retenção de íons pela palygorskita, corroborando para a utilização deste argilomineral como adsorvedor de terras-raras.

O modelo de isoterma de Freundlich demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados obtidos no processo de adsorção, uma vez que o valor de R^2 foi superior ao obtido no modelo de Langmuir. Dessa forma, o processo de adsorção ocorre em multicamada.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à equipe da COPMA pelo auxílio, em especial aos técnicos Luciano Borges e NiceCoimbra; a COAM, SCT e ao DQI/IQ-UFRJ pelas análises químicas e mineralógicas, em especial a técnica Katia Barbosa; aos técnicos e auxiliares do CETEM; a aluna de Mestrado Luana Nascimento pela parceria; aos orientadores Dra. Ellen Giese e Dr. Luiz Carlos Bertolino pela atenção e ajuda e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SIMÕES, K.M.A. Caracterização Tecnológica e Beneficiamento da Palygorskita do Piauí para Aplicação como Adsorvedor de Chumbo e Cádmi em Efluentes. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

FURLANETTO, R.P.P. Estudo de Adsorção de Mercúrio em Palygorskita Pelotizada da Região de Guadalupe- PI/BRASIL. 2018. 72 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, v. 17, n. 5-6, p. 207-221, 2000.

KUCUKER, M.A. et al. Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. *PloS one*, v. 12, n. 4, p. e0175255, 2017.

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

HEIDELMANN, G.P.; GIESE, E.C.; EGLER, S.G. Estudo através de planejamento experimental da bioadsorção de terras-raras por biomassa de *Chlorella vulgaris* imobilizada em gel de alginato de cálcio. 2018.

SOTO, O.A.J. et al. Native Copper Analysis through Digital Microscopy. In: International Congress on Applied Mineralogy, 2004, Águas de Lindóia, Brasil. **Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology**. São Paulo, Brasil: ICAM-BR, 2004. p.1043-1046.