

Estudos Cinéticos de Biomassa Fúngica inativa na bioissorção de Ítrio, Európio e Lutécio

Kinetic studies of inactive fungal biomass in the biosorption of Yttrium, Europium and Lutetium

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 como uma técnica alternativa com relação aos processos hidrometalúrgicos clássicos de extração e recuperação de metais. O presente trabalho buscou avaliar a cinética da bioissorção dos ETRs Y(III), Eu(III) e Lu(III) por biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados a fim de analisar o mecanismo de transferência de massa e interação química do processo bioissorptivo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos metais com coeficientes de correlação linear (R^2) para o Y(III) e Lu(III) de 0,99 e para o Eu(III) um pouco inferior com (R^2) de 0,95. O tempo de equilíbrio de reação, para todos os metais, foi rápido, em torno de 5 minutos.

Palavras chave: cinética, bioissorção, terras-raras, *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

Abstract

The biosorption process in the recovery and separation of rare earth elements (ETR) has been the subject of a great study as an alternative technique in relation to the classic hydrometallurgical extraction and recovery processes. The present study sought to evaluate the biosorption kinetics of ETR Y (III), Eu (III) and Lu (III) by inactive fungal biomass *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. 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 pseudo-second order kinetic model fitted well for Y (III) and Lu (III) with linear correlation coefficients (R^2) of 0.99 and for Eu (III) a slightly lower fit with (R^2) 0.95. The reaction equilibrium time, for all metals was fast, around 5 minutes.

Key words: kinetics, biosorption, rare earth elements, *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

1. Introdução

Os elementos denominados de terras-raras consistem nos elementos da tabela periódica da série dos lantanídeos, entre os quais se inclui o ítrio e o escândio. O desenvolvimento de rotas químicas para a recuperação e separação desses elementos de terras-raras (ETR) é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes destes elementos. Os ETRs possuem vastas aplicabilidades como: em catalisadores, eletrônicos, vidros, cerâmicas e em destaque a importância na fabricação de ímãs, pois estes são peças para os motores elétricos e aerogeradores, itens em alta para os projetos de desenvolvimento energético e ambientalmente adequado.

Dentre as possibilidades de rotas alternativas às tecnologias convencionais de extração, o processo de biossorção vem sendo avaliado como um método alternativo no processo de metalurgia extrativa juntamente com a biotecnologia. A biossorção é considerada uma possível tecnologia biológica de potencial eficácia e ambientalmente favorável, com baixos custos de produção (GIESE, 2020).

A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica quando realizado por biomassa morta, no qual as forças físico-químicas promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa, através de diversos mecanismos (BURATO et. al., 2012).

Os fungos são micro-organismos que crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa. Além do mais, são considerados bons biossorventes devido à composição química de suas paredes celulares, que são compostas por vários grupos químicos responsáveis por atrair e reter os metais na biomassa. 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., 2019).

A biomassa de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 se apresenta como um biossorvente potencialmente rentável para ETR, apresentando grande capacidade de biossorção de metais, com estudos realizados para Pb(II) (JESÚS MUÑOZ et. al., 2019), Sm(III), La(III) (GIESE et. al., 2019), Y(III) e Eu(III) (SOUZA et. al., 2019). Neste trabalho, este biossorvente fúngico foi usado para sorção dos elementos Y (ítrio), Eu (europio) e Lu (lutécio) e o mecanismo de biossorção foi avaliado através de modelos cinéticos de reação.

2. Objetivos

Avaliar a cinética de biossorção dos ETRs Y(III), Eu(III) e Lu(III) pela biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa.

3. Material e Métodos

A biomassa fúngica de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 foi obtida como resíduo do processo de produção de beta-glucanas. A biomassa foi autoclavada para inativação e liofilizada para ser utilizada como material biossorvente. A biomassa foi gentilmente cedida pela Beta-Glucan-Produtos Fardoquímicos-EIRELI (Londrina, PR).

Os ensaios cinéticos foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de Ítrio(III), Európio(III) e Lutécio(III), na concentração inicial de 25mg/L e pH=3.

Neste experimento, erlenmeyers com capacidade de 125mL cada, receberam 50mg de biomassa fúngica e 50mL de solução de ETR que foram submetidos a agitação constante de 150rpm, temperatura constante de 30°C, por tempos de contato correspondentes a 5,10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para cada intervalo de tempo avaliado, os experimentos foram realizados em duplicata.

Após o término do tempo de contato, as soluções foram filtradas para remoção da biomassa e enviadas para análise das concentrações finais de ETR com o uso de ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

4.1. Cinéticas do Processo de Biossorção

A realização do experimento de cinética se faz necessária 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 ETR Y(III), Eu(III) e Lu(III) estão apresentadas na Figura 1.

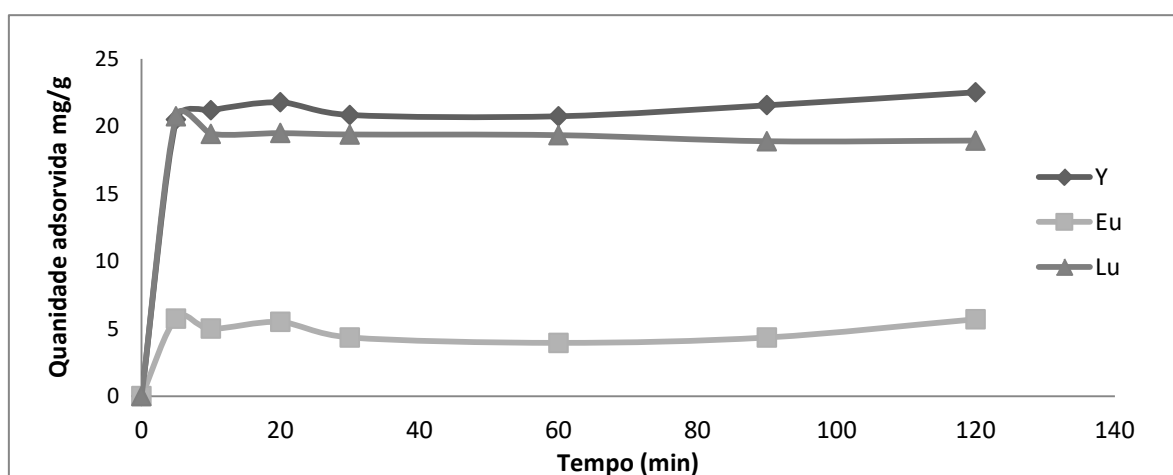


Figura 1. Cinética de biossorção utilizando a biomassa fúngica.

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. Em todos os casos a biossorção dos ETR pela biomassa fúngica compreendeu cerca de 5 minutos para a fase inicial, onde a rápida biossorção dos metais atingiu um patamar de capacidade biossortiva total em torno de 85% para o Y(III) e Lu(III) e 23% para o Eu(III). A segunda fase, que se deu de forma mais lenta, indicou o tempo necessário para que a biossorção atingisse o equilíbrio, correspondendo a 10min para Lu(III), e 30 min para Y(III) e Eu(III). Observa-se que para o Y(III) e Eu(III) entre 10min e 30min e, após 90min, ocorre uma sutil ascensão da biossorção dos metais pela biomassa fúngica. 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.

Para analisar o mecanismo de controle do processo de biossorção tal como a transferência de massa, os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicados. 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 para todos os ETRs analisados. Em resumo, a cinética de primeira-ordem não representa o mecanismo de biossorção.

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, onde a etapa controlada envolve forças de valência através da partilha ou da troca de elétrons entre o biossorvente e o sorbato. Este modelo melhor se encaixa na maioria dos processos de biossorção. 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 biossortivo da massa fúngica.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a biossorção de Y(III), Eu(III) e Lu(III) pela biomassa fúngica.

Pseudo-primeira ordem	Y	Eu	Lu
K_1 (min ⁻¹)	0,01	0,01	4,38x10 ⁻³
$q_{e_{calc}}$ (mg/g)	1,44	2,01	3,87
R^2	0,30	0,15	0,82
Pseudo-segunda ordem	Y	Eu	Lu
K_2 (g /mg min)	0,03	0,05	0,08
$q_{e_{calc}}$ (mg/g)	22,27	5,14	20,33
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	21,20	5,00	20,90
R^2	0,99	0,99	0,95

Percebe-se que a biossorção do Y(III) e do Lu(III) pelo fungo é bastante favorável e vai de acordo com Sousa (2019), que em seus experimentos com este mesmo material biossorvente evidenciou que a afinidade do Y(III) é mais efetiva do que o Eu(III). A eficiência máxima de absorção obtida pelo autor foi de 91,7% para o Y(III) e para o Eu(III) foi de 51,0% quando estudado na concentração de íons metálicos de 10 mg/L.

Sousa (2019) também observou em seus experimentos que o modelo matemático de isoterma para o Eu(III) foi o de Langmuir (LANGMUIR, 1918) que considera adsorção em monocamada onde um determinado número de sítios ativos estão disponíveis e energeticamente iguais, isto explica o valor da quantidade de metal adsorvida ser baixa (5,14mg/g) quando comparados Y(III) e Lu(III) que possuem valores bem mais alto, 21,20mg/g e 20,90mg/g respectivamente.

Ainda de acordo com o autor (SOUSA, 2019) o Y(III) se ajustou ao modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas com vários tipos de sítios de adsorção energeticamente diferentes o que confirma as quantidades adsorvidas serem altas.

Em resumo, a cinética de pseudo-segunda ordem sugere que as forças eletrostáticas entre a biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa e os metais estudados, apresentam uma alta afinidade do Y(III) e do Lu(III), que se deve a vários tipos de sítios ativos de adsorção disponíveis com diferentes energias adsorptivas que favorecem a adsorção desses elementos pela biomassa fúngica.

5. Conclusão

Os resultados do estudo da cinética de biossorção revelaram, para ambos os casos estudados, que aproximadamente 5 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 biomassa fúngica inativa de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

Em resumo, os dados experimentais obtidos a partir dos dados cinéticos destas condições operacionais darão subsídios para trabalhos futuros a fim de otimizar o processo para projetar reatores de grandes volumes em escala industrial, pois biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa apresenta potencial biotecnológico para ser utilizada como biossorvente.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de concedida; ao CETEM pela oportunidade; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Serviço Nacional de Aprendizagem do Cooperativismo (SESCOOP) (Processo CNPq 403048/2018-4).

7. Referências Bibliográficas

BURATO A, COSTA, R, FERREIRA E. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.4, p. 413-420, out/dez 2012.

CAPORALIN JB. **Comparação dos parâmetros de biossorção dos elementos terras raras lantânio e neodímio utilizando biomassas de fungos filamentosos**. 2007. Dissertação (Mestrado em biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo (BRASIL).

FERREIRA JM, DA SILVA FLH, ALSINA OLS, OLIVEIRA LSC, CAVALCANTI EB, GOMES, WC. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**; v.30, n.5; p.1188-1193, 2007.

FREUNDLICH H. Adsorption in solutions. **Phys. Chem.**, v. 57, p. 384-410, 1906.

GIESE EC, DEKKER RFH, BARBOSA-DEKKER AM. Biosorption of lanthanum and samarium by viable and autoclaved mycelium of *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. **Biotechnology Progress**, v.35, p.2783, 2019.

GIESE EC. Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**; v. 36, n. 4, p. 52, 2020.

HO YS, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v..34; p.451-465, 1999. JESÚS MUÑOZ A, ESPÍNOLA F, RUIZ E, BARBOSA-DEKKER AM, DEKKER RFH, CASTRO E. Assessment of by-product from *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 as an effective biosorbent of Pb(II). **Molecules**, v. 24, n. 18, p. 3306, 2019.

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

LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p.1-39, 1898.

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. **Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímido por biossorção em coluna com a biomassa *Sargassum* SP**. 2007, Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual paulista, São Paulo (BRASIL).

SOUZA ACSP, GIESE EC, COIMBRA NV. Avaliação do uso de biomassa fúngica inativa na biossorção de ítrio e európio. **ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA**, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.