

USO DE BIOMASSA DE MICROALGAS PARA BIOSORÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS

USE OF MICROALGAE BIOMASS FOR BIOSORPTION OF RARE-EARTH ELEMENTS

Gisele Petronilho Heidelmann

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas 5º período, UNIGRANRIO

Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2016 a Julho de 2017

gheidemann@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Orientadora, Química, D.Sc.

egiese@cetem.gov.br

Sílvia Gonçalves Egler

Co-Orientadora, Bióloga, M.Sc.

segler@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos terras-raras (ETRs) compreendem diferentes elementos químicos que possuem grande semelhança entre propriedades químicas e físicas. Os métodos padrões de separação e recuperação desses elementos enfrentam grandes desafios e podem ser substituídos por métodos mais eficientes e sustentáveis, como o uso de biomassa de macro- ou microalgas as quais vêm sendo estudadas como alternativas potenciais para a concentração e separação de ETRs. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho da biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* na biossorção de Lantânio (La), visando à recuperação de ETRs. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a biossorção de La foi influenciada pelo pH inicial de cada ensaio. O desempenho de biossorção para *C. vulgaris* foi maior em valores de pH mais ácido (pH inicial 3,0), enquanto a *A. falcatus* teve melhor eficiência em pH neutro (pH inicial 7,0). Uma vez que os pontos de carga zero foram determinados com valores de pH 5,59 e 6,14, para cada microalga citada respectivamente, pode-se concluir que a superfície celular da microalga *C. vulgaris* estaria carregada positivamente e a da *A. falcatus* estaria carregada negativamente nas condições de ensaio supracitadas, resultando em mecanismos diferentes de adsorção dos íons La em solução. Os ensaios também revelaram a capacidade de biossorção de La pela biomassa de *C. vulgaris* e *A. falcatus*, as quais apresentaram valores de 92,38% e 89% de biossorção, respectivamente, quando em contato com soluções mais diluídas (15 ppm).

Palavras chave: Lantânio, biossorção, microalgas.

ABSTRACT

Rare earth elements (ETRs) comprise different chemical elements that have great similarity between their chemical and physical properties. The conventional methods of separation and recovery of these elements presents some challenges and can be replaced by more efficient and sustainable methods such as the use of macro- or microalgae biomass which have been studied as potential alternatives for the concentration and separation of ETRs. Therefore, the main aim of this work was to evaluate the biomass performance of the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Ankistrodesmus falcatus* in Lanthanum (La) biosorption, aiming at the recovery of ETRs. According to the results obtained, it was observed that La biosorption was influenced by the initial pH of each assay. The biosorption performance for *C. vulgaris* was higher at pH values more acidic (initial pH 3.0), while *A. falcatus* had better efficiency at neutral pH (initial pH 7.0). Once the zero points charge were determined at pH values of 5.59 and 6.14, for each microalga cited respectively, it can be concluded that the cell surface of the *C. vulgaris* microalgae would be positively charged and that of *A. falcatus* would be negatively charged under the above test conditions, resulting in different adsorption mechanisms of ions in solution. The assays also revealed the biosorption capacity of La by the biomass of *C. vulgaris* and *A. falcatus*, which presented values of 92.38% and 89% of biosorption, respectively, when in contact with more dilute solutions (15 ppm).

Keywords: Lanthanum, biosorption, microalgae.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETRs) correspondem a um grupo de 17 elementos químicos, onde 15 são do grupo dos Lantanídeos, iniciando pelo Lantânio (La) e indo até o Lutécio (Lu), presentes no grupo IIIB da Tabela Periódica e dois metais de transição, Ítrio (Y) e Escândio (Sc). Os ETRs estão inclusos em minerais dos grupos da bastnaesita, monazita, argilas iônicas portadoras de ETRs e xenotímio. Estes elementos estão presentes em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos (DE ANDRADE, 2014).

Uma ampla diversidade de minérios pode conter ETRs. O Brasil é responsável por gerar cerca de 550 toneladas de óxidos de ETRs distribuídas por reservas localizadas nos estados de Minas Gerais (MG) e do Rio de Janeiro (RJ) que somam cerca de 31 mil toneladas de metais contidos e reservas minerais ainda não exploradas, localizadas nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO) (ROCIO *et al.*, 2012).

Apesar de serem abundantes, os minerais portadores de ETRs podem ser de difícil extração, tóxicos, poluentes, e, em alguns casos, radioativos, o que encarece sua produção. Sua extração pode causar grande impacto ambiental, visto que além de causar o desgaste do solo, os resíduos gerados durante a extração podem contaminar lençóis freáticos (SILVA, 2007).

Desta forma, o uso de biomassa de microalgas vem sendo estudado como mecanismo alternativo viável em processos de metalurgia extrativa para a recuperação de metais. No mecanismo de bioissorção ocorre a remoção de metais por sua ligação passiva em organismos ativos ou inativos, onde o metal se prende a biomassa por meio das propriedades químicas de seus revestimentos celulares. Nas microalgas, o envoltório celular é formado por uma diversidade de polissacarídeos e proteínas (DE OLIVEIRA, 2011; GIESE *et al.*, 2016).

Visando a viabilidade no emprego de bioissorventes na recuperação de ETRs, o presente trabalho aborda um estudo sobre o uso de biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* (clorofíceas unicelulares) na bioissorção de Lantânio (La), objetivando a potencial recuperação de metais, minimizando resíduos e custos.

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial do uso de biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* na bioissorção do Lantânio.

3. METODOLOGIA

3.1. Organismos Teste e seu Cultivo

Foram usadas nesse estudo as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus*, duas espécies de microalgas clorofíceas unicelulares nativas de regiões dulcícolas que tiveram seu inóculo fornecido pelo Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil e desde então são cultivadas com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011) no laboratório de ecotoxicologia mineral (LECOMIN) do CETEM. As algas foram cultivadas em meio L.C. Oligo, utilizado para manter o crescimento ideal das culturas. De 15 em 15 dias, as algas cultivadas em um tubo de vidro de 50 mL foram transferidas para outros dois tubos de 50 mL, deixando uma pequena quantidade de reserva. O material do outro tubo foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio L.C. Oligo novo, e o erlenmeyer antigo de 250 mL foi vertido para um erlenmeyer de 2L, contendo 1 litro de meio L.C. Oligo.

O cultivo das algas foi mantido em incubadora B.O.D. 411D da marca Nova Ética com temperatura regulada em $25 \pm 2^\circ\text{C}$, com fotoperíodo constante de 2000lux e aeração constante. Diariamente os erlenmeyer eram agitados para que as algas se mantivessem em suspensão, durante 7 dias (período de crescimento exponencial) quando então era realizada a nova troca. A troca foi realizada com a passagem de 100 mL do cultivo antigo para um novo meio, que se torna um novo cultivo. O cultivo antigo foi então centrifugado em oito tubos falcon, contendo 50 mL de microalga, ou quando necessário, água tipo 2, durante 10 minutos a 5000 rotações por

minuto. O sobrenadante foi retirado e a alga ressuspensa em água deionizada. Em seguida, a concentração de células algáceas foi contabilizada em câmara de Neubauer e prontamente introduzida em recipientes plástico de 80 mL. As amostras foram então congeladas e posteriormente liofilizadas para serem utilizadas como biomassa bioSORVENTE.

3.2. Experimentos de BioSORÇÃO de La

Os experimentos a seguir possuem a mesma base metodológica, podendo apresentar alterações, características de cada experimento. A metodologia base consiste na pesagem de 50 mg de biomassa em balança de precisão da marca Bel Engineering, deposição da mesma em erlenmeyers de 250 mL, juntamente a 50 mL de solução de La medidas em proveta graduada de vidro, que após serem mantidos em Incubadora Shaker 430 da marca Ethicktechnology com temperatura de 30°C e rotação de 85 rpm durante determinado tempo, foram centrifugados em centrífuga refrigerada da marca Eppendorf modelo 5810-R em tubos falcon durante 20 minutos a 4000 rpm e após a retirada do sobrenadante do centrifugado, foi introduzido em recipientes plásticos de 80ml identificados, que foram levados para análise na Coordenação de Análises Minerais (COAMI/CETEM). A determinação da concentração final de La em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

3.3. Experimento dos 11 Pontos com Biomassa de *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Preparou-se 100 mL de solução aquosa de NaCl 0,1mol/L sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), ajustando-as com soluções de HCl ou NaOH 0,1 M. Foram pesados 20 mg de biomassa de microalga e distribuídos em erlenmeyers de 250 mL, adicionando-se 20 mL da solução correspondente a cada pH. Os frascos foram mantidos sob agitação de 100 rpm a 25°C durante 24 horas em Incubadora Shaker 430. Após este período, o valor de pH final foi aferido e utilizado para a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).

3.4. Avaliação de Diferentes pH para BioSORÇÃO de La por *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Esse experimento foi realizado com base na metodologia do item 3.3. com as algumas mudanças. Em balão volumétrico de 1L, adicionou-se 3 mL de solução de terras raras 5g/L e avolumou-a com água deionizada. Em seguida, separou-se 300 mL dessa solução em 3 béqueres, cada um com 300 mL e com NaOH e HNO₃, ajustou-se cada béquer para o valor do pH 3, 5, 7 que em duplicata foi vertido em cada erlenmeyer de 250 mL, totalizando 12 erlenmeyers, mantidos por 1 hora de contato em Incubadora Shaker 430.

3.5. Isotermas de BioSORÇÃO de La para *C. vulgaris* e *A. falcatus*

O experimento foi feito seguindo a metodologia base do item 3.3., com alterações onde as biomassas foram distribuídas em 20 frascos de Erlenmeyer e em seguida, adicionou-se 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de La (mg/L): 15, 30 50, 75 e 100 com pH 5,0, sendo mantidas em agitação de 100 rpm durante 60min em Incubadora Shaker 430.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação do Ponto de Carga Zero

O procedimento de Ponto de Carga Zero (PCZ) indica o valor de pH no qual o bioSORVENTE possui carga eletricamente nula. O pH do meio se relaciona com a disponibilidade dos grupos funcionais de se ligarem aos elementos de terras-raras. Quando o pH do meio se encontra menor que o pH PCZ, a superfície encontra-se carregada positivamente, devido a ocupação dos sítios de contato da alga por cátions (tais como H⁺) e, quando o meio se encontra maior que o pH PCZ, a superfície encontra-se carregada negativamente, devido a ocupação dos sítios de contato por ânions (tais como OH⁻).

A Figura 1 apresenta a comparação entre o pH inicial e o final das soluções e, através do gráfico, é possível observar que o PCZ para as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus* apresenta valores próximos, de 5,59 e 6,14, respectivamente, o que indica que abaixo desses valores a superfície celular delas estariam carregadas positivamente e acima desse valor estariam carregadas negativamente.

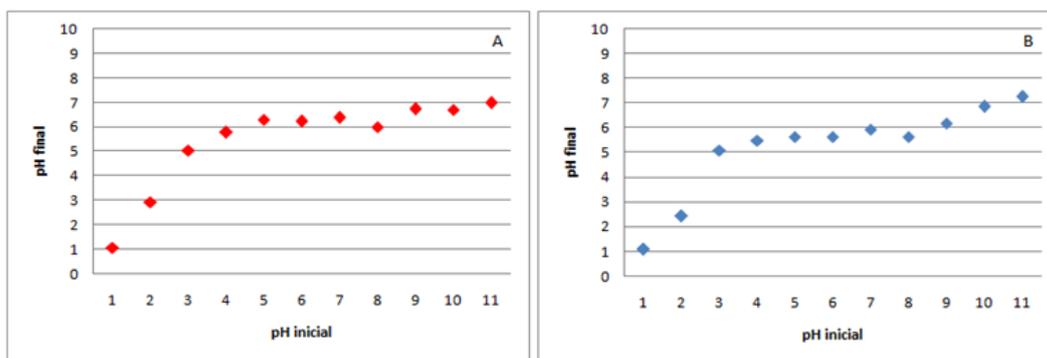


Figura 1: Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para a biomassa liofilizada das microalgas *Ankistrodesmus falcatus* (A) e *Chlorella vulgaris* (B).

4.2. Avaliação de Diferentes pH Inicial na Bioissorção de La pelas Microalgas

De acordo com a Tabela 1, é possível avaliar que os ensaios realizados com a biomassa da microalga *C. vulgaris* alcançaram maior rendimento na remoção de La quando expostos a valores de pH inicial mais ácidos. Segundo KANO (2013 *apud* GIESE *et al.* 2016), os experimentos com as algas *S. hemiphylum*, *S. duby* e *U. pertusa* também apresentaram melhor eficiência quando expostas a soluções com pH ácido. Por outro lado, os ensaios com a biomassa de *A. falcatus* apresentaram melhor rendimento de bioissorção quando em valores de pH inicial neutro. Este comportamento também foi observado para a bioissorção de ítrio pela alga *Anacystis nidulans* (LIU; CHEN, 1990).

Tabela 1: Porcentagens de bioissorção (%) de La pelas biomassas liofilizada de *C. vulgaris* e *A. falcatus* em diferentes valores de pH inicial.

Biomassa	Ankistrodesmus falcatus			Chlorella vulgaris			
	pH inicial	7,0	5,0	3,0	7,0	5,0	3,0
Bioissorção (%)		84,03 ±5,89	70,49 ±10,31	69,10 ±9,33	72,22 ±1,96	88,89 ±3,93	97,33 ±0,74

4.3. Isotermas de Bioissorção de La para *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Na Tabela 2 constata-se que as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus* obtiveram maior eficiência na bioissorção de La quando estas estavam em concentrações mais diluídas (15mg/L), observando-se a remoção de 92,38% e 89%, respectivamente, de La. Enquanto que em concentrações maiores, de 75 e 100 mg/L, as microalgas apresentaram baixo rendimento na remoção do La, com porcentagens de 25,07% e 29,30% para *C. vulgaris* e 44,84% e 31,67% para *A. falcatus*, respectivamente.

Tabela 2: Capacidades de bioissorção e % de diferentes concentrações iniciais de La ($C_{inicial}$) para a biomassa liofilizada de *C. vulgaris* e *A. falcatus*.

Ankistrodesmus falcatus			Chlorella vulgaris		
Bioissorção (%)	Q (mg/g)	$C_{inicial}$ (mg/L)	Bioissorção (%)	Q (mg/g)	$C_{inicial}$ (mg/L)
89,00 ±6,13	0,63 ±0,01	15,0	92,38 ±0,42	0,45 ±0,00	10,1
62,75 ±3,66	0,79 ±0,01	25,1	94,96 ±0,00	0,58 ±0,00	12,3
35,32 ±0,70	0,68 ±0,00	40,2	43,25 ±9,03	0,83 ±0,05	41,5
25,07 ±0,31	0,64 ±0,05	69,2	44,84 ±10,94	1,14 ±0,17	69,8
29,30 ±4,67	1,43 ±0,06	100,0	31,67 ±0,54	1,37 ±0,01	91,1

5. CONCLUSÕES

As respostas obtidas demonstraram a capacidade de bioadsorção de La pela biomassa liofilizada das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*. Os resultados também comprovam que seus desempenhos no processo de bioadsorção são influenciados pelo pH e pela concentração de ETRs da solução.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro; Ao CETEM, pela infraestrutura; à Tamine Roldão e Cristiana Lima do LACOMIN, pelo tempo dedicado a este trabalho; a toda equipe da COAMI, pelo tempo dedicado as análises desse trabalho; a Grace Maria de Britto, Luciano Borges e Ronan Erbe por toda a ajuda durante a realização do trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, R. H. P. D. **Sumário Mineral - Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p.123-124, dez. 2014.
- BRASIL, **ABNT NBR 12648 - Associação Brasileira de Normas técnicas- Ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**, ed. 3, 2011.
- GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D. P.; EGLER, S. G. Bioadsorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p. 9-40, 2016.
- LIU, H. H.; CHEN, W. L.; WU, J. T. Sorption of strontium-90 and yttrium-90 by *Anacystis cells*. **Science of the Total Environment**, v.91, p.275-282, 1990.
- OLIVEIRA, R. C. D. Bioadsorção de terras-raras por *Sargassum* sp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas. **UNESP – Universidade Estadual Paulista Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**, Araraquara, p.27- 45, 2011.
- ROCIO, M. A. R.; LANDIM, P.S.; CARDOSO, J.G.R. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. **BNDES Setorial**, n.35, p.369-420, 2012.
- SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço da Sophia**, v.8, p.1-13, 2007.