

**ESTUDO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA BIOSORÇÃO DE  
TERRAS-RARAS POR BIOMASSA DE *CHLORELLA VULGARIS* IMOBILIZADA EM  
GEL DE ALGINATO DE CÁLCIO**

**STUDY THROUGH EXPERIMENTAL PLANNING BIOSORPTION OF RARE-  
EARTH BY *CHLORELLA VULGARIS* BIOMASS IMMOBILIZED IN CALCIUM  
ALGINATE GEL**

**Gisele Petronilho Heidelmann**

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas 7º período, UNIGRANRIO  
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2016 a Julho de 2018  
giselepheidemann@gmail.com

**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) abrangem diferentes elementos químicos do grupo dos lantanídeos, além de dois metais de transição, ítrio e escândio, os quais possuem grande semelhança entre suas propriedades químicas. Os métodos padrões de separação e recuperação desses elementos, como o uso de resinas de troca-iônica, enfrentam grandes desafios e podem ser substituídos por métodos mais eficientes e sustentáveis, como a biossorção. O uso de biomassa de macro e microalgas vem sendo estudado como uma alternativa com potencial para a recuperação e separação de ETRs e, posteriormente, aplicação em escala industrial, para tornar a recuperação de ETRs mais eficiente e ágil. Desta forma, o presente estudo teve como propósito analisar a performance da biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* imobilizada em alginato de cálcio, na biossorção de Lantânio (La) e Samário (Sm) visando à recuperação de ETRs. Em conformidade com os resultados obtidos, constatou-se que a biossorção dos ETRs La e Sm foi influenciada principalmente pela concentração do ETR e do pH inicial. O tempo de contato foi a variável que influenciou positivamente a biossorção de La e não apresentou efeito significativo na biossorção de Sm; enquanto que a temperatura apresentou efeito positivo somente na biossorção de Sm. Desta maneira, as condições avaliadas parecem apresentar seletividade para a separação de ETRs leves e pesados, e possibilitarão o desenvolvimento de um processo de separação de ETRs baseado na biossorção.

**Palavras chave:** *Chlorella vulgaris*, elementos de terras-raras, biossorção, imobilização, alginato de cálcio.

**ABSTRACT**

The rare earth elements (REEs) cover different chemical elements of the lanthanide group, as well as two transition metals, yttrium and scandium, which have great similarity between their chemical properties. Standard methods of separation and recovery of these elements, such as the use of ion exchange resins, face great challenges and can be replaced by more efficient and sustainable methods such as biosorption. The use of macro and microalgae biomass has been studied as an alternative with the potential for recovery and separation of REEs and, later, application on an industrial scale, to make recovery of REEs more efficient and agile. Thus, the present study aimed to analyze the biomass performance of the microalgae *Chlorella vulgaris* immobilized in calcium alginate, in the biosorption of Lanthanum (La) and Samário (Sm) in order to recover REEs. In accordance with the results obtained, it was verified that the

Biosorption of the REEs La and Sm was influenced mainly by the concentration of the REE and the initial pH. The time of contact was the variable that positively influenced La biosorption and did not present a significant effect on Sm biosorption; while the temperature had a positive effect only on the Sm biosorption. Thus, the conditions evaluated seem to show selectivity for the separation of light and heavy ETRs, and will allow the development of a separation process of ETRs based on biosorption.

**Keywords:** *Chlorella vulgaris*, rare-earth elements, biosorption, immobilization, calcium alginate.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs) constituem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, partindo do lantânio (La) até o lutécio (Lu), somados ao escândio (Sc) e ao ítrio (Y), que apresentam comportamentos químicos similares. No Brasil, esses elementos decorrem da monazita em areias de paleopraias, junto com outros minerais pesados e também em carbonatitos, encontrados principalmente em Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP) e Mato Preto (PR). Esses elementos servem de matéria-prima essencial para itens tecnológicos como ímãs para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, vidros, lentes, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, entre outros (DE ANDRADE, 2014).

Atualmente no Brasil, a produção de óxidos de terras raras alcança cerca de 550 toneladas e as reservas localizadas nos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro somam cerca de 31mil toneladas de metais contidos, além de existirem reservas minerais ainda não exploradas nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO) (ROCIO et al., 2012).

Ainda que uma ampla variedade de minério contenha ETRs, a extração desses elementos pode ser complexa e poluente, oferecendo riscos ao meio ambiente, como a contaminação da água, ar, degradação da vegetação e desgaste do solo, tornando sua produção mais cara (SILVA, 2007).

Tendo em vista a minimização desses impactos, a biomassa de microalgas clorofíceas unicelulares vem sendo estudada como forma alternativa factível em processos de metalurgia extrativa para a recuperação de elementos de terras raras. A recuperação é feita através da biossorção, técnica que utiliza a ligação passiva dos metais à biomassa ativa ou inativa. Nesse mecanismo, os ETRs são removidos da solução aquosa de forma passiva por meio de sua interação química com determinados sítios ativos presentes no revestimento celular da microalga (GIESE et al., 2016; HEIDELMANN et al., 2017a,b).

Em busca de um processo mais eficiente e em escala industrial é utilizada a técnica de imobilização ativa da microalga, que fixa as células da microalga a um substrato. O aprisionamento das células em polissacarídeo natural, alginato, facilita a manipulação dos biossorventes, além de apresentar boa estabilidade e manter uniforme a porcentagem de biossorção e dessorção após alguns ciclos consecutivos (GIESE et al., 2016, COIMBRA et al., 2017).

Segundo Oliveira (2014), microalgas imobilizadas em alginato de cálcio, além de serem eficientes na remoção de metais, também conseguem remover coliformes fecais, nitrogênio, biocidas, fósforo, entre outros poluidores. A técnica de imobilização dispõe de vantagens como o aumento do período fotossintético, a viabilidade na ativação da função biocatalisadora das células, possui baixo custo, impede que a biomassa seja desviada dos biorreatores, além de oferecer facilidade operacional na separação das algas dos efluentes tratados.

Objetivando a viabilidade no uso de biossorventes na recuperação de ETRs, o presente trabalho pretende avaliar o potencial da biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* na recuperação de ETRs, quando submetidas a técnicas de imobilização, buscando a minimização de resíduos e custos.

## 2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de bioissorção de ETRs por biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* (clorofícea unicelular) imobilizada em gel de alginato de cálcio.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Organismos Teste e seu Cultivo

Nesse estudo foi utilizada a microalga *C. vulgaris*, uma espécie de microalga unicelular clorofícea nativa de regiões dulcícolas que teve seu inóculo inicial fornecido pelo Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil e desde então foi cultivada com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011) no laboratório de ecotoxicologia mineral (LECOMIN) do CETEM. A alga foi cultivada de acordo com a metodologia descrita por HEIDELMANN et al. (2017a).

### 3.2. Imobilização da Microalga

A imobilização da microalga foi realizada utilizando-se gel de alginato, material que permite que a alga continue a sobreviver numa matriz relativamente não tóxica, através da qual gases e líquidos podem se propagar. Primeiramente, foi preparado 200 ml de solução  $\text{CaCl}_2$  1M, que foi dividida e distribuída em 10 erlenmeyers de 250ml, contendo 15ml da solução em cada. Em seguida, com auxílio de uma bomba centrífuga, gotejou-se 10 ml de solução de alginato de sódio, preparada e autoclavada anteriormente e misturada à microalga, dentro desses erlenmeyers sob agitação constante de um agitador magnético, formando assim as esferas de microalga imobilizada. Para a preparação da concentração de  $0,5 \times 10^8$  foram pipetados 10 ml do concentrado normal (80 ml) e adicionou-se 90 ml de alginato de sódio. Já para a concentração de  $1,2 \times 10^8$ , foram centrifugados 80 ml do concentrado normal, em seguida retirou o sobrenadante e ressuspendeu-se as células em 40 ml de água deionizada. Desse produto pegou-se 10 ml e adicionou-se 90 ml de alginato de sódio.

### 3.3. Ensaios de Bioissorção

As biomassas imobilizadas da microalga foram distribuídas em frascos de erlenmeyer de 250 mL e em seguida, adicionou-se 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de Lantânio (La) e Samário (Sm). As condições de temperatura, pH inicial, quantidade de células e tempo de contato estão descritas na Tabela 1. Os frascos foram mantidos sob agitação constante à 100 rpm em Incubadora Shaker 430. A determinação da concentração final de ETRs em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

A bioissorção de terras-raras a partir de uma solução sintética foi avaliada utilizando-se um planejamento fatorial incompleto (Tabela 2) de acordo com as variáveis apresentadas na Tabela 2. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla utilizando-se o software STATISTICA versão 13.2.

**Tabela 1.** Variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Variáveis originais independentes	-1	+1
$x_1$ , temperatura (°C)	20	40
$x_2$ , pH inicial	3	6
$x_3$ , quantidade de células	$0,5 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$
$x_4$ , tempo (min)	30	240
$x_5$ , [La], mg/l	0	500
$x_6$ , [Sm], mg/l	0	500

**Tabela 2.** Delineamento fatorial incompleto.

Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	%La (Y <sub>1</sub> )	%Sm (Y <sub>2</sub> )
1	-1	-1	-1	1	1	-1	66,84	N.D.
2	1	-1	-1	-1	-1	1	N.D.	72,53
3	-1	1	-1	-1	1	1	56,59	75,84
4	1	1	-1	1	-1	-1	N.D.	N.D.
5	-1	-1	1	1	-1	1	N.D.	73,72
6	1	-1	1	-1	1	-1	61,4	N.D.
7	-1	1	1	-1	-1	-1	N.D.	N.D.
8	1	1	1	1	1	1	60,17	82,21

N.D. = não detectado

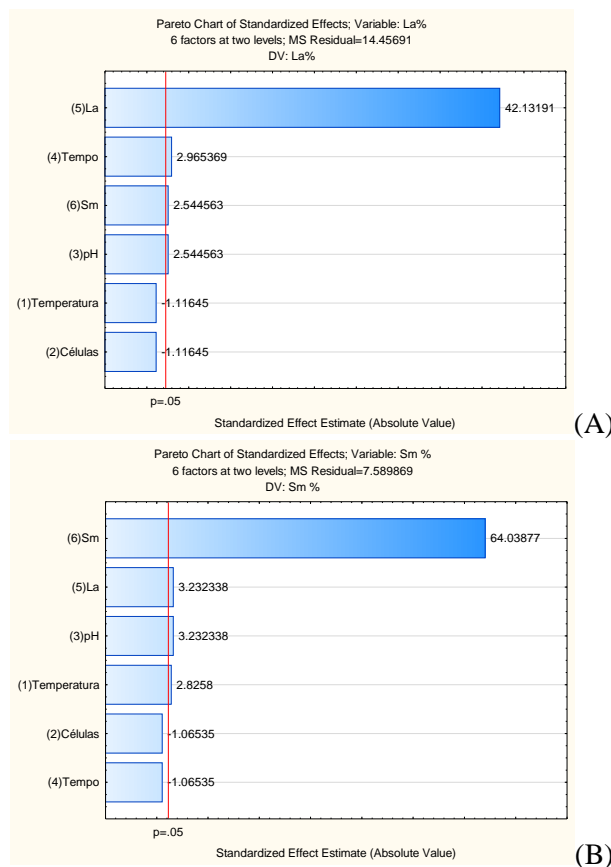
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, um planejamento fatorial totalizando 16 experimentos foi utilizado para avaliar o efeito de diferentes parâmetros na capacidade de um biossorvente formado por biomassa de microalga encapsulada em gel de alginato de cálcio em biossorver diferentes ETRs.

Observando a Tabela 2, verificou-se que o maior valor para a capacidade de adsorção de Lantânio (La), de 66,84 %, se deu no experimento 1 onde foram encontrados os valores de temperatura (20 °C), pH inicial (3), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (240 min). Já no experimento 3 tem-se a menor valor adsorção de La com 56,59%, para temperatura (20 °C), pH inicial (6), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (30min). Nos experimentos de adsorção de Samário (Sm), observamos o maior valor de adsorção, de 82,21%, no experimento 8 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração algácea ( $1,2 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 72,53, no experimento 2 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (30 min). Nos três experimentos citados com os menores resultados de adsorção, ao analisar-se os valores dos níveis dos fatores nota-se, em comum, que nestes a concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e o tempo de rotação eram menores. Já quando se considera os Experimentos 1 e 8 é possível perceber os maiores valores para de adsorção, onde a concentração algácea era de  $1,2 \times 10^8$  e o tempo de rotação era de 240min.

Segundo ALVES (2011), os experimentos com a alga *Chlorella vulgaris* na remoção de nutrientes de efluentes sanitários, obtiveram máxima eficiência de remoção nos que possuíam tempo de 3 a 4 horas. Enquanto que em período de tempo de 1 hora e contato, só foi adsorvido 0,66 mg/L.

O gráfico de Pareto determina a magnitude e a importância dos efeitos, onde as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas. De acordo com a Figura 1A, a variável mais importante para a biossorção de La foi a concentração deste elemento ( $x_5$ ), seguida pelo tempo de contato ( $x_4$ ), concentração de Sm ( $x_6$ ) e pH inicial ( $x_3$ ). Já para a biossorção de Sm (Figura 1B), a variável mais significativa foi à concentração de Sm ( $x_6$ ), seguida pela concentração de La ( $x_5$ ), pH inicial ( $x_3$ ) e temperatura inicial ( $x_1$ ).



**Figura 1.** Gráfico de pareto para a bioissorção de La (A) e Sm (B).

Pode-se observar que o efeito para a concentração de Sm (64,03) foi maior que o efeito para a concentração de La (42,13), indicando a preferência do bioissorvente pela adsorção de Sm, um ETR mais pesado. Este mesmo comportamento foi observado em trabalho anterior onde utilizou-se células livres da microalga *C. vulgaris* (HEIDELMANN et al., 2017a).

Os efeitos positivos da presença dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser explicados pelo aumento da força iônica da solução que tende a deslocar o equilíbrio de adsorção, favorecendo a ligação dos íons aos grupos ativos livres do material bioissorvente. O pH inicial apresentou efeito similar para ambos os elementos avaliados. Valores de pH mais altos tendem a favorecer os sistemas de bioissorção de íons metálicos, uma vez que nestas condições, os grupos ativos encontram-se desprotonados (grupos funcionais OH, C=O, C-O) e favorecem a troca iônica com os ETRs presentes em solução. Além disso, em valores de  $\text{pH} > 6,0$ , o alginato reticulado com cálcio sofre a quebra da ligações existentes entre os íons  $\text{COO}^-$  do alginato e os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , liberando mais sítios ativos que favorecem a bioissorção (MACIEL, 2013).

O tempo foi uma variável que influenciou positivamente a bioissorção de La e não apresentou efeito significativo na bioissorção de Sm. Este efeito pode ser explicado pela preferência do bioissorvente pela ETR mais pesada e pode ser um fator importante no momento de se propor uma adsorção seletiva para estas duas ETRs. Outro fator que pode colaborar nesta separação é a temperatura, que apresentou efeito positivo somente na bioissorção de Sm. De acordo com os resultados da Figura 1B, a temperatura parece influenciar na cinética de adsorção e favorecer a bioissorção de ETRs mais pesados.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram a capacidade de bioissorção seletiva de La e Sm pela biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* imobilizada em alginato de cálcio. Os parâmetros de operação tempo de contato e temperatura foram variáveis determinantes para a recuperação seletiva destas ETRs uma vez misturadas em solução. Com o aumento de temperatura, parece

ser possível separar o elemento Sm, enquanto que o maior tempo de contato com o material biossorvente favorece a extração de La, o ETR mais leve no grupo de terras raras. Estas constatações auxiliarão na ampliação de escala e desenvolvimento de um processo de separação de ETRs baseado na biossorção.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro; Ao CETEM, pela infraestrutura; à Tamine Roldão e Amanda de Fátima do LACOMIN, pelo tempo dedicado a este trabalho; a toda equipe da COAMI, pelo tempo dedicado as análises desse trabalho; à pesquisadora Dra. Marisa Nascimento, pelo auxílio nas conduções e análises dos testes estatísticos; à Fábio Santos e Luciano Borges, por toda a ajuda durante a realização do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L.D.S. Aplicação de algas imobilizadas na remoção de nutrientes de efluentes sanitário. **Universidade Estadual da Paraíba - Trabalho de Conclusão de Curso, Campina Grande- PB**, p. 30-38, 2011.

ANDRADE, R.H.P.D. **Sumário Mineral - Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p. 123-124, dez. 2014.

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

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals – An overview. **Indian journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159- 169, 2008.

GIESE, E.C.; MAGALHÃES, D.P.; EGLER, S.G. Biossorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p. 9-40, 2016.

HEIDELMANN, G.P.; GIESE, E.C.; EGLER, S.G. Uso de biomassa de microalgas para biossorção de elementos terras-raras. **Anais da XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. Rio de Janeiro: CETEM. p. 103-108, 2017a.

HEIDELMANN, G.P.; ROLDÃO, T.M.; EGLER, S.G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E.C. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. **HOLOS**, v. 6, p. 170-179, 2017b.

MACIEL, A.N. Influência do íon  $Ca^{2+}$  no desenvolvimento de micropartículas de alginato de sódio preparadas por gelatinização iônica. **Universidade de Brasília - Trabalho de Conclusão de Curso, Planaltina - DF**, p. 15-17, 2013.

OLIVEIRA, T.K.N. Imobilização de microalgas *Chlorella* sp em matriz de alginato de cálcio para tratamento de águas residuais. **Universidade Estadual da Paraíba- Trabalho de Conclusão de Curso**, Campina Grande, p. 9-10, 2014.

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.