

Análise comparativa do uso de duas biomassas microbianas como biossorventes para recuperação e separação de terras-raras

Comparative analysis of the use of two microbial biomasses as biosorbents for recovery and separation of rare-earth elements

Fábio dos Santos Gonçalves
Bolsista PCI, Técnico Químico

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

Os elementos localizados na série dos lantanídeos do 6º período da tabela periódica são também conhecidos como elementos terras-raras (ETRs), os quais apresentam propriedades físicas e químicas bem parecidas. O presente trabalho apresenta um estudo que busca aplicar a técnica de troca iônica através do processo biotecnológico de biossorção, visando à concentração dos ETRs através da interação da biomassa microbiana aos sítios ativos de bactérias e microalgas. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o biossorvente formado por biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatu*s imobilizada em gel de alginato de cálcio na biossorção de ETRs, visando fins comparativos com o biossorvente contendo a bactéria *Bacillus subtilis*. Os resultados obtidos nos mostraram que a preferência de biossorção é para samário (ETR média) em relação ao lantânio (ETR leve), e que a temperatura e tempo foram as variáveis mais significativas ao se analisar o processo de biossorção utilizando-se um planejamento fatorial de experimentos. Os resultados indicaram que um rápido processo de biossorção poderá ser otimizado para futuras aplicações em processos de separação de ETRs baseados em técnicas biohidrometalúrgicas. A porcentagem biossorvida se mostrou significativa em todas as análises, e a ordem de preferência observada para análises de biossorção foi Sm > Nd > La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

Palavras-chave: biossorção; elementos terras-raras; imobilização; alginato

Abstract

The elements located in the lanthanide series of the 6th period of the periodic table are also known as earth-rare elements (REEs), which have very similar physical and chemical properties. The present work presents a study that seeks to apply the ion exchange technique through the biotechnological process of biosorption, aiming at the concentration of the REEs through the interaction of the microbial biomass to the active sites of bacteria and microalgae. Therefore, the present work had as objective to evaluate the biomass biosorbent formed by the microalga *Ankistrodes musfalcatu*s immobilized in calcium alginate gel in the biosorption of REEs, aiming at

comparative purposes with the biosorbent containing the bacterium *Bacillus subtilis*. The results showed that the biosorption preference is for samarium (medium REE) in relation to lanthanum (light REE), and that temperature and time were the most significant variables when analyzing the biosorption process using a factorial design of experiments. The results indicated that a rapid biosorption process could be optimized for future applications in REE separation processes based on biohydrometallurgical techniques. The biosorbed percentage was significant in all analyzes, and the order of preference observed for biosorption analysis was Sm > Nd > La, demonstrating the potential of the biocatalyst in the separation of medium and light REEs.

Keywords: biosorption; rare-earth elements; immobilization; alginate

1. Introdução

Os elementos localizados na série dos lantanídeos do 6º período da tabela periódica são também conhecidos como elementos terras-raras (ETR), sendo apresentado entre todos, propriedades físicas e químicas bem parecidas. A grande semelhança dos ETRs se dá através de suas configurações eletrônicas resultarem na alta estabilidade do estado de oxidação 3+. Apresentam dois grupos: do La ao Sm grupo dos leves e do Gd ao Lu grupo dos pesados. (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013; LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os ETRs são importantes na fabricação de produtos de alta tecnologia, como por exemplo, bateria dos carros híbridos, celulares, televisores, lâmpadas com baixo consumo de energia, entre outros. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; SOUZA FILHO & SERRA, 2014).

As etapas de separação dos ETRs possuem um alto custo e grande dificuldade na obtenção da purificação dos elementos devido a similaridade apresentada entre eles (LIMA, 2012).

O presente trabalho apresenta um estudo que busca aplicar a técnica de troca iônica através do processo biotecnológico de biossorção, visando à concentração dos ETRs através da interação da biomassa microbiana aos sítios ativos de bactérias e microalgas. A biossorção é um mecanismo que tem como base a troca iônica entre íons metálicos ou não-metálicos e biomassa viva ou morta, onde podem ocorrer reações de troca iônica, complexação, precipitação e adsorção na superfície celular (DAS & DAS, 2013; GIESE et al., 2016).

As algas verdes possuem uma estrutura superficial externa capaz de adsorver íons metálicos. O que predomina no mecanismo são as interações iônicas formadas por complexos entre os grupos funcionais existentes nas paredes celulares das microalgas e os íons metálicos. Também possui uma alta capacidade de sorção, as microalgas têm ampla disponibilidade no ambiente e são fáceis de serem cultivadas (GONZÁLEZ et al., 2011).

Para maior biossorção das microalgas como material sorvente, é necessário imobilizar a biomassa. A técnica para a imobilização das células é feita de forma simples. As principais vantagens são: preservação das células, facilidade na separação da biomassa e dos ETRs e regeneração da biomassa possibilitando o seu reuso (XIONG et al., 2009).

Dado ao exposto, o desenvolvimento de estudos envolvendo o uso de biocatalisadores imobilizados poderá auxiliar no desenvolvimento de novos processos biohidrometalúrgicos visando a separação de ETRs.

2. Objetivos

Avaliar o bioissorvente formado por biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatius* imobilizada em gel de alginato de cálcio na bioissorção de ETRs, visando fins comparativos com o bioissorvente contendo a bactéria *Bacillus subtilis*.

3. Material e Métodos

Para o preparo do bioissorvente baseado na microalga *Ankistrodes musfalcatius* (Corda), a microalga adquirida no Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil, foi cultivada em meio LC-Oligo sob iluminação constante com temperatura controlada, sendo repicada semanalmente com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011). A biomassa resultante da centrifugação da cultura líquida (4500 rpm/ 10 min) foi ressuspensa em água ultrapura e congelada a -4°C (HEIDELMANN, EGLER & GIESE, 2018). A solução contendo a biomassa da *A. falcatius* foi então imobilizada de acordo com o procedimento descrito por GONÇALVES & GIESE (2017).

Os testes de bioissorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio, neodímio e samário. Para os ensaios de bioissorção, foram realizados testes em duplicata utilizando-se um planejamento fatorial incompleto (Tabela 1) de acordo com as variáveis apresentadas na Tabela 2. Nos frascos de Erlenmeyer contendo 1,6g de biomassa de *A. falcatius* imobilizada em gel de alginato de cálcio foram adicionados 20 mL de solução de ETRs. Os frascos foram então agitados em shaker orbital a 100rpm e 30°C. As soluções foram separadas das células imobilizadas e enviadas juntamente com a solução inicial de cada concentração para serem analisadas pelo uso do ICP-OES na COAMI/CETEM. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla utilizando-se o software STATISTICA versão 13.2.

Tabela 1. Delineamento fatorial incompleto.

Variáveis originais independentes	-1	+1
x ₁ , temperatura (°C)	20	40
x ₂ , pH inicial	3	6
x ₃ , alginato(ml)	10	20
x ₄ , tempo (min)	30	240
x ₅ , [La], mg/l	100	500
X ₆ , [Nd], mg/l	100	500
X ₇ , [Sm], mg/l	100	500

Tabela 2. Variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	%La	%Nd	%Sm
1	-1	-1	-1	1	1	-1	56,01	63,18	62,20
2	1	-1	-1	-1	-1	1	47,48	62,40	67,96
3	-1	1	-1	-1	1	1	50,67	47,43	61,73
4	1	1	-1	1	-1	-1	62,05	76,74	76,74
5	-1	-1	1	1	-1	1	60,02	68,21	74,51
6	1	-1	1	-1	1	-1	62,54	69,58	75,83
7	-1	1	1	-1	-1	-1	57,48	65,37	69,18
8	1	1	1	1	1	1	63,78	69,41	73,76

4. Resultados e Discussão

No estudo desse trabalho o planejamento fatorial totalizou 16 experimentos utilizados 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. Vale ressaltar que os ensaios do planejamento fatorial da biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* já foram feitos, contudo, devido a problemas técnicos, ainda estão em análise para fins comparativos com a biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatius*.

Ao observar a Tabela 2, com os resultados contendo 1,6g da microalga como adsorvente, foi verificado que o maior valor para a capacidade de adsorção de Lantânio (La), de 63,78 %, se deu no experimento 8 onde foram encontrados os valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), volume de alginato 20 ml e tempo de contato no shaker (240 min). Já no experimento 2 tem-se o menor valor adsorção de La com 47,48%, para temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração alginato de 10 ml e tempo de rotação (30min).

Nos experimentos de adsorção de Neodímio (Nd), observamos o maior valor de adsorção, de 76,74%, no experimento 4 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração de algionato 10 ml e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 47,43%, no experimento 3 com valores de temperatura (20 °C), pH inicial (6), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (30 min).

Nos experimentos de adsorção de Samário (Sm), observamos o maior valor de adsorção, de 76,74%, no experimento 4 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração de algionato 10 ml e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 61,73, no experimento 2 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (30 min).

O gráfico de Pareto determina a magnitude e a importância dos efeitos, onde as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas.

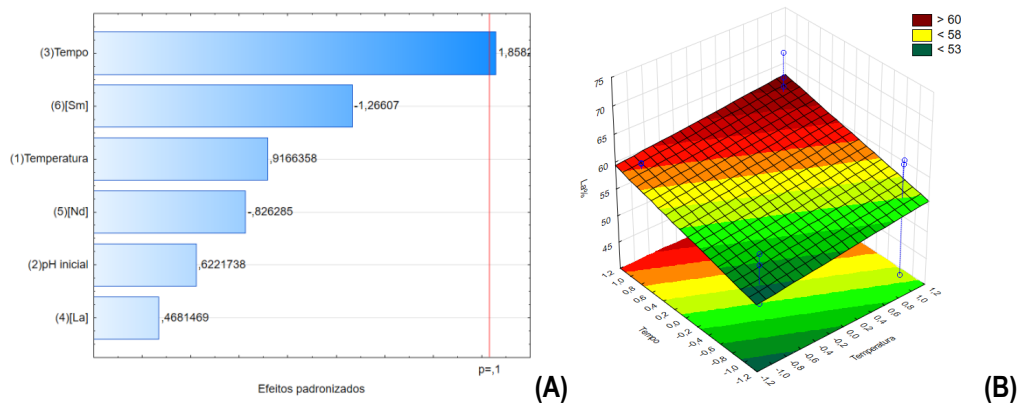


Figura 1. Gráfico de Pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a bioadsorção de lantânio pela microalga *A. falcatus*.

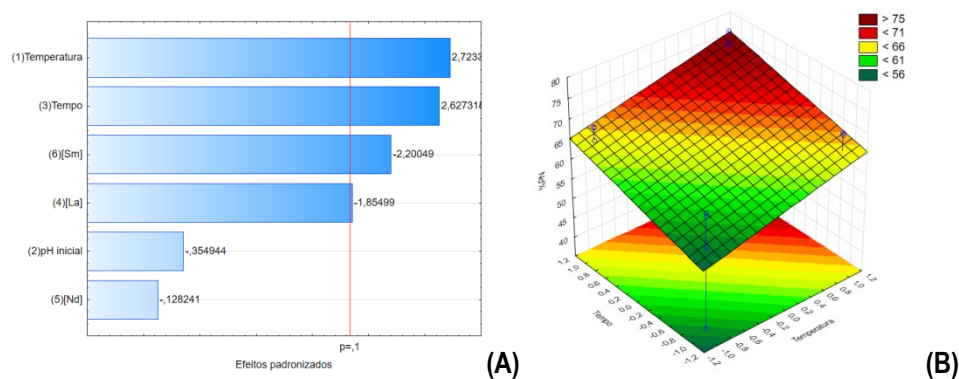


Figura 2. Gráfico de Pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a bioadsorção de neodímio pela microalga *A. falcatus*.

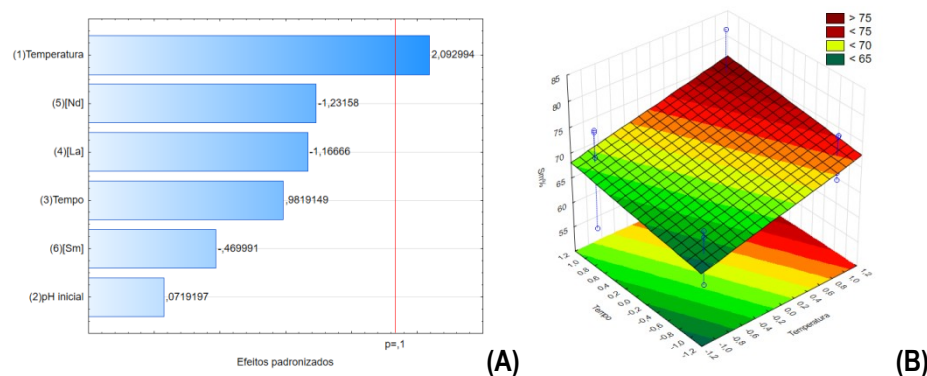


Figura 3. Gráfico de Pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a bioadsorção de samário pela microalga *A. falcatus*.

Podemos observar nos gráficos acima que o tempo (x_4) foi a variável com maior importância para a bioadsorção de La (Figura 1A), porém, não apresentou efeito significativo na bioadsorção de Sm (Figura 3A). Este efeito pode ser explicado pela preferência do bioadsorvente pela ETR mais pesado e pode ser um fator importante no momento de se propor uma adsorção seletiva para estes dois ETRs. Outro fator que pode colaborar nesta separação é a temperatura (x_1), que apresentou efeito positivo na bioadsorção de Nd (Figura 2A) e Sm (Figura 3A). Para fins comparativos, os resultados do ensaio cinético com a biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* visto

no trabalho anterior foi de La 65% e Sm 78% (GONÇALVES & GIESE, 2017). A biossorção dos dois elementos aumentaram com o aumento do tempo de contato entre o material biossorvente e a solução iônica aquosa.

Através da análise da porcentagem de biossorção de cada ETR separadamente, pode-se observar que a ordem em % de preferência para a sorção foi Sm > La.

5. Conclusão

O presente projeto busca comparar a ação de duas biomassas, *B. subtilis* e *A. falcatus*, imobilizadas em gel de alginato de cálcio na biossorção de ETRs. Após o estudo dos dois biossorventes imobilizados, pode-se concluir que não houve variação significativa de biossorção entre eles.

A preferência de biossorção é para samário (ETR média) em relação ao samário (ETR leve) e a temperatura e tempo como sendo as variáveis mais significativas, indicando um rápido processo de biossorção que poderá ser otimizado para futuras aplicações em processos de separação baseados em técnicas biohidrometalúrgicas. A porcentagem biossorvida se mostrou significativa em todas as análises, e a ordem de preferência observada para análises de biossorção foi Sm > Nd > La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

6. Agradecimentos

Agradeço a Deus por cada dia concedido, ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela ótima infra-estrutura do LABIOTEC, LECOMIN e da COAMI, a minha orientadora Ellen Cristine Giese pela paciência e todo o conhecimento passado e aos amigos de trabalho Ronan Erbe e Luciano Borges por toda ajuda.

7. Referências Bibliográficas

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.

CORRÊA, F. N.; LUNA, A. S.; COSTA, A. C. A. Kinetics and equilibrium of lanthanum biosorption by free and immobilized microalgal cells. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 1-2, p.137-152, 2017.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. **Journal of Rare Earths**, v. 31, p. 933-956, 2013.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. 1.ed. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTI, 2013. 72p.

GIESE, E. C. Biocatalisadores imobilizados: Prospecção de inovações tecnológicas na última década. **Revista GEINTEC: gestão, inovação e tecnologias**, v. 5, p. 2296-2307, 2015a.

GIESE, E. C. **Potencial biotecnológico do uso de micro-organismos imobilizados em gel de alginato de cálcio**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2015b. 49p.

GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D.; EGLER, S. **Biossorção de elementos de terras-raras**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2016. 90p.

GONÇALVES, F. S.; GIESE, E. C. **Análise comparativa do uso de duas biomassas microbianas como biossorbentes para recuperação e separação de terras-raras**. In: VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional - PCI/CETEM - 21 de setembro de 2017. Rio de Janeiro: CETEM, 2017. p. 136-140.

GONZÁLEZ, F.; ROMERA, E.; BALLESTER, A. Algal biosorption and biosorbents. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (eds) **Microbial biosorption of metals**, Dordrecht: Springer Link, pp. 159-178, 2011.

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, 2017.

HEIDELMANN, G. P.; EGLER, S. G.; GIESE, E. C. **Estudo através de planejamento experimental da biossorção de terras raras por biomassa de *Chlorella vulgaris* imobilizada em gel de alginato de cálcio**. In: Anais da XVII Jornada de Iniciação Científica & II Jornada de Desenvolvimento e Iniciação Tecnológica. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. p. 72-77.

KAZY, S. K.; DAS, S. K.; SAR, P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: Equilibrium studies and chemical characterization. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 9, p. 773-783, 2006.

KUCUKER, M. A.; WIECZOREK, N.; KUCHTA, K.; COPTY, N. K. Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. **PLoSOne**, v. 12, n. 4, e0175255, 2017.

LIMA, P. C. R. **Terras Raras: Elementos estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legislativa. Brasília, Câmara dos Deputados. 2012.

OLUKANNI, D. O.; AGUNWAMBA, J. C.; UGWU, E. I. Biosorption of heavy metals in industrial wastewater using microorganisms (*Pseudomonas aeruginosa*). **American Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 5, n. 2, p. 81-87, 2014.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras-raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.

ZIMMERMANN, M.; WOLF, K. Biosorption of Metals. In: HOFRICHTER, M. (eds) **Industrial Applications. The Mycota (A Comprehensive Treatise on Fungi as Experimental Systems for Basic and Applied Research)**, vol 10. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

XIONG, C.; MENG, Y.; YAO, C. Adsorption of erbium(III) on D113-III resin from aqueous solutions: Batch and column studies. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 923-931, 2009.