



## ESTUDOS DO EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DE TERRAS-RARAS POR *ANKISTRODESMUS FALCATUS*

HEIDELMANN, G.P., EGLER, S.G., NASCIMENTO, M., GIESE, E.C.\*  
Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). \*e-mail: egiese@cetem.gov.br

### RESUMO

A biossorção é um processo que se baseia na remoção de íons metálicos de uma solução; a partir de interações entre o metal e determinados sítios ativos, presentes em revestimentos celulares; provenientes de biomassas como algas, bactérias e fungos. A capacidade da biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus* na biossorção de lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) e samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ) foi avaliada visando seu uso na separação de terras-raras. O pH 7,0 foi determinado ótimo para a biossorção favorável de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , sendo que o ponto de carga zero foi determinado em valor de pH 6,14. Os valores de  $q_{\text{max}}$  revelaram a capacidade de biossorção das espécies iônicas pela biomassa de *Ankistrodesmus falcatus*, a qual apresentou um valor de 1,36 mg/g para íons  $\text{La}^{3+}$  e 1,32 mg/g para íons  $\text{Sm}^{3+}$ . As isotermas demonstraram que, nas condições experimentais avaliadas, a biossorção de  $\text{La}^{3+}$  ocorre de acordo com o modelo proposto por Freundlich, em um processo de adsorção reversível em sistema heterogêneo. Por sua vez, a biossorção de  $\text{Sm}^{3+}$  ocorre de acordo com o modelo proposto por Langmuir, em um processo de adsorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a biossorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Ankistrodesmus falcatus*, biossorção, lantânio, samário.

### ABSTRACT

The biosorption is a process based on the removal of metal ions from a solution, from interactions between the metal and certain active sites present in cells, originating from biomasses such as algae, bacteria and fungi. The capacity of lyophilized biomass of the microalga *Ankistrodesmus falcatus* in the biosorption of lanthanum ( $\text{La}^{3+}$ ) and samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ) was evaluated for its use in the separation of rare earths. The pH 7.0 was determined to be optimal for the favorable biosorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ , and the point of zero charge was determined in pH value of 6.14. The values of  $q_{\text{max}}$  showed the capacity of biosorption of the ionic species by the biomass of *Ankistrodesmus falcatus*, which presented a value of 1.36 mg/g for  $\text{La}^{3+}$  ions and 1.32 mg/g for  $\text{Sm}^{3+}$  ions. The isotherms showed that, under the experimental conditions evaluated, the biosorption of  $\text{La}^{3+}$  occurs according to the model proposed by Freundlich, in a process of reversible adsorption in a heterogeneous system. Biosorption of  $\text{Sm}^{3+}$  occurs according to the model proposed by Langmuir, in a monolayer adsorption process on the surface of the particle, which contains a number of free sites to perform the biosorption.

**KEYWORDS:** *Ankistrodesmus falcatus*, biosorption, lanthanum, samarium.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras vêm despertando atenção considerável devido às suas propriedades únicas e uma gama de aplicações industriais envolvendo alta tecnologia. Os terras-raras são amplamente utilizados no campo da energia nuclear, metalurgia, medicina, engenharia química, eletrônica e computação (Greaves et al., 1999; Giese, 2018; Souza e Serra, 2014). Dentre os terras-raras, o lantânio tem atraído interesses crescentes devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, devido à crescente demanda por novos materiais avançados (Sinha et al., 2016). O lantânio é usado atualmente como um elemento puro ou em associação com outros compostos em catalisadores, superligas e cerâmicas especiais e em síntese orgânica (Palmieri et al., 2001). O samário, por sua vez, é considerado elemento essencial em semicondutores que apresentam ampla gama de aplicações (Sousanis et al., 2017).

A necessidade por métodos econômicos e efetivos para remoção de metais tóxicos de sistemas aquosos, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias de concentração e separação destas espécies. A biossorção é um processo alternativo de troca iônica que vem sendo testado na recuperação de elementos terras-raras a partir de soluções sintéticas, uma vez que os processos convencionais, os quais compreendem extração líquido-líquido (solventes) ou sólido-líquido (troca iônica), apresentam maior consumo de reagentes e energia, menor seletividade e maior custo operacional (Giese et al., 2016). A biossorção consiste em um processo de remoção de íons através de interações eletrostáticas, formação de complexos, troca iônica e reações de precipitação que podem ocorrer na superfície celular (Voleski, 2007).

As algas possuem um revestimento celular constituído de polissacarídeos e proteínas, os quais apresentam grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos que podem se ligar passivamente a estes elementos. A adsorção de terras-raras pelo revestimento celular destes micro-organismos parece ocorrer através do deslocamento de cátions como, por exemplo, de íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Klimmek et al., 2001; Diniz e Voleski 2005).

Tendo em vista a possibilidade da aplicação dos biossorbentes na recuperação de terras-raras em soluções diluídas, o presente trabalho trata de um estudo preliminar sobre o uso da biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus* na biossorção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ .

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A microalga *Ankistrodesmus falcatus* (Chlorophyta, Selenastraceae) foi cultivada em meio LC-Oligo sob iluminação constante com temperatura controlada de acordo com a norma ABNT NBR 12648 (ABNT, 2018). A biomassa resultante da centrifugação do cultivo líquido (2500 rpm/15 min) foi ressuspendida em água ultrapura e congelada a  $-4^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, a biomassa foi liofilizada e utilizada como material biossorbente.

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada de acordo com Heidelmann et al. (2017). Os experimentos de biossorção em batelada foram realizados em

Erlenmeyers de 250 mL contendo aproximadamente 50 mg de material bioissorvente e 50 mL de solução de  $\text{LaNO}_3$  ou  $\text{SmNO}_3$  em diferentes concentrações. Os frascos foram agitados em shaker a 100 rpm e 30 °C. Após 1 hora de contato, a mistura foi centrifugada para a separação do material bioissorvente. O pH inicial da solução ótimo para os ensaios de bioissorção foi determinado através de ensaios em diferentes valores de pH (3, 5 e 7) em concentração inicial de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  de 15 mg/L. Para a construção das isotermas de adsorção, as seguintes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  foram avaliadas: 15, 30, 50, 75 e 100 mg/L. A determinação da concentração final de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Foram avaliadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para o ajuste dos dados experimentais.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O controle do desempenho do processo de bioissorção depende de fatores físico-químicos (porosidade, área superficial, tamanho das partículas do material bioissorvente, grupos funcionais) e de condições da solução, tais como força iônica, pH, temperatura e concentração do bioissorvente.

O pH do sistema de adsorção é capaz de afetar o grau de ionização e especiação dos metais em solução assim como a carga superficial dos sítios ativos do material bioissorvente (Andrès et al., 2000). A tendência de uma superfície apresentar carga positiva ou negativa em função do pH pode ser avaliada através da determinação do ponto de carga zero (PCZ), valor de pH no qual a superfície do bioissorvente possui carga neutra. O PCZ para a biomassa de *Ankistrodesmus falcatus* resultou em pH de 6,14, como pode ser observado na Figura 1.

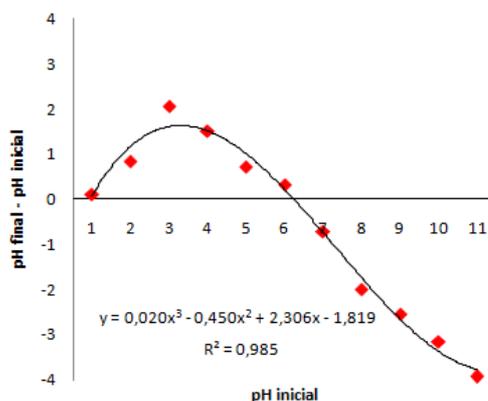
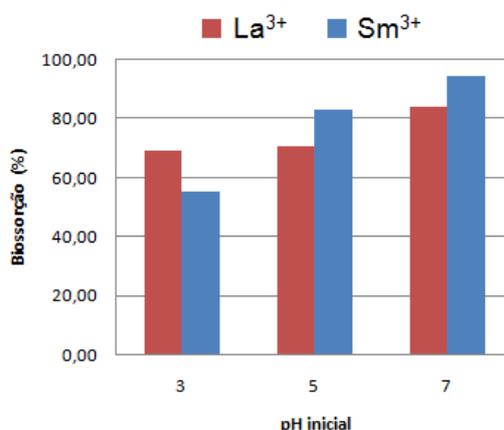


Figura 1. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para a biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus*.

Em pH próximo ao PCZ, as cargas positivas e negativas se equivalem, etapa esta em que a curva intercepta o  $\text{pH final} - \text{pH inicial} = 0$ . O valor de pH é um dos parâmetros de maior importância porque os próprios íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) competem fortemente com os íons metálicos pelos sítios ativos de adsorção (Torab-Mostaedi, 2013).

Ensaios de bioissorção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  em diferentes valores de pH inicial foram realizados com o objetivo de se avaliar o comportamento da biomassa de *Ankistrodesmus*

*falcatus* como material bioissorvente. Os dados da bioissorção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  em função do pH estão apresentados na Figura 2.



**Figura 2.** Efeito do pH na bioissorção de espécies de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  utilizando biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus*, Concentração Inicial de Terras-Raras = 15 mg/L,  $C_{\text{biomassa}} = 1$  g/L, tempo de contato = 1 hora.

Podemos observar que as porcentagens de bioissorção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  pela biomassa de *Ankistrodesmus falcatus* foram maiores em pH 7, correspondendo a 84% para  $\text{La}^{3+}$  e 94% para  $\text{Sm}^{3+}$ . De acordo com os resultados obtidos, em valores de pH maiores que 6,14 (PCZ), a superfície celular da biomassa de *Ankistrodesmus falcatus* estaria carregada negativamente e a adsorção de íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  poderia ser favorecida de modo a balancear as cargas negativas. Este fator poderia explicar a maior porcentagem de bioissorção de espécies iônicas de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  em valores de pH maiores que o PCZ.

A avaliação quantitativa da bioissorção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  pela biomassa liofilizada de *Ankistrodesmus falcatus* foi realizada através de experimentos em diferentes concentrações iniciais de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  como descrito na Tabela 1. As porcentagens de bioissorção diminuíram em função do aumento da concentração de íons terras-raras, o que já era esperado devido à saturação dos grupos ativos presentes no material bioissorvente. Este comportamento também foi observado previamente para a microalga *Chrorella vulgaris* (Heidelmann et al., 2017), cuja porcentagem de bioissorção de íons  $\text{La}^{3+}$  foi equivalente à 92% em 10 mg/L de  $\text{La}^{3+}$  e apenas 32% em 90 mg/L de  $\text{La}^{3+}$ .

Os parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção previstas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de descrever o sistema de bioissorção, encontram-se apresentados na Tabela 2. Os valores de  $q_{\text{max}}$  revelam a capacidade de bioissorção de espécies iônicas de terras-raras pela biomassa de *Ankistrodesmus falcatus*, a qual apresentou um valor de 1,36 mg/g para íons  $\text{La}^{3+}$  e 1,32 mg/g para íons  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Tabela 1. Capacidades de bioissorção (%) de diferentes concentrações iniciais de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  ( $C_{\text{inicial}}$ ) para a biomassa liofilizada (Q e q) da microalga *Ankistrodesmus falcatus*. pH inicial = 3,0.**

$\text{La}^{3+}$			$\text{Sm}^{3+}$		
$C_{\text{inicial}}$ (mg/L)	Q (mg/g)	Bioissorção (%)	$C_{\text{inicial}}$ (mg/L)	q (mg/g)	Bioissorção (%)
15,0	0,33	44,00	13,2	0,36	56,44
22,1	0,63	57,69	27,8	0,80	60,79
40,2	0,71	38,06	42,1	0,87	43,59
78,0	0,81	20,71	61,3	0,82	27,90
100,0	1,47	29,30	105,0	1,07	20,71

**Tabela 2. Constantes de adsorção do  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  para a biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus*.**

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$k_F$ (L/mg)	$n$	$R^2$
$\text{La}^{3+}$	1,36	0,051	0,687	0,17	2,22	0,718
$\text{Sm}^{3+}$	1,32	0,074	0,862	0,27	3,08	0,701

$K_L$  = constante de interação adsorvato/adsorvente;  $K_F$  = constante de Freundlich

Para a bioissorção de  $\text{Sm}^{3+}$  pela biomassa liofilizada de *Ankistrodesmus falcatus*, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais ( $R^2 = 0,862$ ). Desta maneira, pode-se concluir que a adsorção de  $\text{Sm}^{3+}$  ocorre em monocamadas na superfície do material bioissorvente, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a bioissorção. A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais ( $R^2 = 0,718$ ) para a bioissorção de  $\text{La}^{3+}$ , ou seja, nas condições experimentais estudadas, o modelo de adsorção de  $\text{La}^{3+}$  pode ser considerado reversível e heterogêneo.

Os valores de  $K_L$  mostram que o  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  apresentam-se bioissorvidos com diferentes energias de ligação, no entanto, verifica-se que essa energia é maior para a retenção do  $\text{Sm}^{3+}$  em comparação ao  $\text{La}^{3+}$ . Os valores de  $n$  obtidos foram superiores a um em todos os sítios, indicando a presença de sítios altamente energéticos. O valor de  $n$  encontrado no presente trabalho indicou uma maior interação entre o material bioissorvente e o soluto avaliado para as espécies de  $\text{Sm}^{3+}$  ( $n = 3,08$ ) em comparação com o  $\text{La}^{3+}$  ( $n = 2,22$ ) (Loukidon et al., 2004).

#### 4. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados demonstraram a capacidade de bioissorção de espécies iônicas de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  pela biomassa liofilizada da microalga *Ankistrodesmus falcatus*. A eficiência do processo de bioissorção foi dependente do pH da solução aquosa. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram testados e em todos os casos, foram bem adaptados aos pontos experimentais. No entanto, a isoterma de Langmuir apresentou a melhor adequação matemática dos modelos testados para o  $\text{Sm}^{3+}$  enquanto a isoterma de Freundlich apresentou a melhor adequação matemática para a bioissorção de  $\text{La}^{3+}$ . A preferência de adsorção seguiu a ordem  $\text{Sm}^{3+} > \text{La}^{3+}$ .

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Brasil, pelo apoio financeiro. GP Heidelmann agradece ao programa PIBIC/CNPq/CETEM pela bolsa concedida.

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) NBR 12648. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro: ABNT 2018. 31 p.

Andrès Y, Thouand G, Boualam M, Mergeay M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilisation from sand. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2000; 54(2); 262-267.

Diniz V, Volesky B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum biomass*. *Water Research* 2005; 39(1); 239-247.

Giese EC, Magalhães DP, Egler SG. Bioissorção de elementos de terras-raras. Série Tecnologia Ambiental. 1a. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC; 2016.

Giese EC. Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine. *Clinical and Medical Reports* 2018; 2;1-2.

Greaves MJ, Elderfield H, Sholkovitz ER. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 1999 68; 31-38.

Heidelmann GP, Roldão TM, Egler SG, Nascimento M, Giese EC. Uso de biomassa de microalga para bioissorção de lantanídeos. *Holos* 2017; 06; 170-179.

Klimmek S, Stan HJ, Wilke A, Bunke G, Buchholz R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environmental Science and Technology* 2001; 35(21);4283-4288.

Loukidou MX, Zouboulis AI, Karapantsios TD, Matis KA. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloids and Surfaces* 2004; 242;93-104.

Palmieri MC, Volesky B, Garcia Jr O. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy* 2001; 67(1-3);31-36.

Sinha S, Abhilash, Meshram P, Pandey BD. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources - A review. *Hydrometallurgy* 2016; 160;47-59.

Sousanis A, Smet PF, Poelman D. Samarium monosulfide (SmS): reviewing properties and applications. *Materials* 2017; 10; 953.

Souza Filho PC, Serra OA. Terras-raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova* 2014; 37(4);753-760.

Torabi-Mostaedi M. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 2013; 19 (1);79-88.

Volesky B. Biosorption and me. *Water Research* 2007; 41;4017-4029.