



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto de Química

Fernanda do Nascimento Corrêa

**Interações do lantânio com células livres e imobilizadas em
alginato em regimes de batelada e contínuo**

Rio de Janeiro

2014

Fernanda do Nascimento Corrêa

Interações do lantânio com células livres e imobilizadas em alginato em regimes de batelada e contínuo

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa
Prof. Dr. Aderval Severino Luna

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C824 Corrêa, Fernanda do Nascimento.
Interações do lantânio com células livres e imobilizadas em alginato em regimes de batelada e contínuo. / Fernanda do Nascimento Corrêa. - 2014.
83 f.

Orientador: Antonio Carlos Augusto da Costa.

Orientador: Aderval Severino Luna.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Lantânio - Teses. 2. Biossorção – Teses. 3. Microalgas – Teses. 4. Imobilização – Teses. I. Costa, Antonio Carlos Augusto da. II. Luna, Aderval Severino. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 582.26

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Fernanda do Nascimento Corrêa

Interações do lantânio com células livres e imobilizadas em alginato em regimes de batelada e contínuo

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 24 de fevereiro de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Aderval Severino Luna (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçalves
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Marta Antunes Pereira Langone
Instituto de Química - UERJ

Dr. Walter Barreiro Cravo Junior
Instituto Nacional de Tecnologia - MCTI

Rio de Janeiro

2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àquela que dedicou e dedica todos os dias de sua vida a mim,
minha amada mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e orientador, Antonio Carlos Augusto da Costa, cuja atenção, dedicação, compreensão e paciência foram essenciais para a realização deste trabalho.

Ao meu professor e orientador, Aderval Severino Luna, pela amizade, colaboração e incentivo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

À Márcia Carreira, pela imensa ajuda com a parte técnica de laboratório, bem como pelo carinho e pelas ótimas conversas.

Aos queridos colegas de laboratório - Ana Carolina, Renata e Vicente - pelos momentos de descontração e de ajuda mútua.

Ao secretário do programa de pós-graduação em engenharia química, Marco Antônio, por sempre me atender muito bem e pelas suas divertidas histórias.

À Mariana, do Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos, por colaborar com parte do meu trabalho experimental.

Aos amigos e familiares, em especial, Flávio e Marinalva, que sempre estiveram muito presentes na vida da minha família, sempre contribuindo generosamente para o nosso sucesso.

À minha irmã, Fabíola, que sempre foi e sempre será uma fonte de inspiração e uma referência para mim.

Aos meus pais, Zezé e Antônio Cláudio, cujos esforços para o alcance das minhas conquistas são ilimitados.

É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.

Theodore Roosevelt

RESUMO

CORRÊA, Fernanda do Nascimento. *Interações do lantânio com células livres e imobilizadas em alginato em regimes de batelada e contínuo*. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Este trabalho teve como objetivo descrever o potencial de biossorção de lantânio pelas microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. livres e *pellets* de alginato de cálcio, com e sem as microalgas imobilizadas, a partir de soluções aquosas. Para isso foram realizados estudos em regime batelada e em coluna de leito fixo. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem e isotermas de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para a descrição quantitativa e a previsão do comportamento de adsorção do metal pelas biomassas livres e imobilizadas no sistema descontínuo. Os dados foram mais bem ajustados pelo modelo cinético de segunda ordem, com coeficientes de determinação (r^2) maiores que 0,98. Foram obtidos tempos de equilíbrio muito curtos, na faixa de 1-30 minutos. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, com valores de r^2 maiores que 0,94. Foram observados valores de $q_{m\acute{a}x}$, isto é, a quantidade máxima de metal captado pelo biossorvente, entre 0,96 e 10,43 mmol/g. As células livres mostraram-se mais eficientes do que os *pellets* caracterizados com e sem os micro-organismos. Os *pellets* mostraram melhor potencial quando contendo microalgas imobilizadas, em comparação com eles puros. No estudo dinâmico, 12 L de solução contendo uma concentração de La (III) de 150 mmol/L ascenderam pela coluna contendo *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas e *pellets* de alginato de cálcio puros durante 8 horas. No último minuto, os três biossorventes ainda apresentaram cerca de 80% de eficiência de remoção. Desta forma, o ponto de saturação não foi atingido. A rápida e alta capacidade de adsorção das microalgas revelou que sua aplicação em escala superior é possível em ambos os processos estudados, uma vez que a imobilização desses biomateriais não mudou a sua capacidade de sorção e nem o rápido contato entre o adsorvente e o soluto no processo de biossorção de lantânio.

Palavras chaves: Lantânio. Biossorção. Microalgas. Imobilização. Processos de batelada e dinâmico.

ABSTRACT

CORRÊA, Fernanda do Nascimento. *Lanthanum interactions with free and immobilized cells in alginate in batch and continuous systems*. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

This study aimed to describe the potential of lanthanum biosorption by microalgal *Ankistrodesmus* sp. and *Golenkinia* sp. free and calcium alginate pellets with and without immobilized microalgae from aqueous solutions. To study this system in batch and fixed bed column were performed. Kinetic models of pseudo first-order and second order and equilibrium isotherms of Langmuir and Freundlich were used for the quantitative description and prediction of the behavior of metal adsorption by free and immobilized biomass in a batch system. The data were best fitted by a second-order kinetic model, with coefficients of determination (r^2) values greater than 0.98. Very short equilibrium times were obtained in the range of 1-30 minutes. The Langmuir isotherm was the best fit to the experimental data, with r^2 values greater than 0.94. q_{\max} , that is, the maximum amount of metal captured by the biosorbent, values between 0.96 and 10.43 mmol/g were observed. The free cells were more efficient than with pellets characterized with and without the microorganisms. The pellets showed good potential when containing immobilized microalgae compared to pure them. In the dynamic study, 12 L of solution containing a concentration of La (III) 150 mmol/L reached by the column containing *Ankistrodesmus* sp. and *Golenkinia* sp. immobilized and pure calcium alginate pellets for 8 hours. At the end of the run, the three biosorbents still showed about 80% removal efficiency. Thus, the saturation point was not reached. The rapid and high adsorption capacity of microalgae revealed that its application in a higher scale is possible in both cases studied, since the immobilization of these biomaterials has not changed its sorption capacity or the rapid contact between the adsorbent and the solute in the process biosorption of lanthanum.

Keywords: Lanthanum. Biosorption. Microalgae. Immobilization. Batch and dynamic processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Frascos Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de cultivo dos gêneros <i>Ankistrodesmus</i> sp. e <i>Golenkinia</i> SP.....	38
Figura 2-	Unidade de produção dos pellets de alginato de cálcio.....	40
Figura 3-	Imobilização das células de <i>Golenkinia</i> sp. em pellets de alginato de cálcio. a) formação dos pellets. b) Células de <i>Golenkinia</i> sp. Imobilizadas.....	41
Figura 4-	Coluna de leito fixo contendo pellets de alginato de cálcio.....	46
Figura 5-	Unidade de operação em regime contínuo.....	47
Figura 6-	Curvas de crescimento: a) <i>Ankistrodesmus</i> sp. b) <i>Golenkinia</i> SP...	52
Figura 7-	Variação temporal do micro-organismo em um biorreator. Adaptado de Sant'Anna Junior (2010).....	53
Figura 8-	Foto micrografada dos gêneros: a) <i>Ankistrodesmus</i> sp. b) <i>Golenkinia</i> SP.....	54
Figura 9-	Resultados do estudo cinético realizado com as células <i>Ankistrodesmus</i> sp. livres (a, b) e <i>Golenkinia</i> sp. livres (c, d) em solução de La (III) nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.....	56
Figura 10-	Resultados do estudo cinético realizado com os pellets de alginato de cálcio puros, em solução de La (III), nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.....	57
Figura 11-	Resultados dos estudos cinéticos realizados com as células de <i>Ankistrodesmus</i> sp. (a, b) e <i>Golenkinia</i> sp. imobilizadas (c, d) em alginato de cálcio em solução de La (III), nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.....	59
Figura 12-	Gráficos de Resíduos das biomassas <i>Ankistrodesmus</i> sp. imobilizadas em alginato para tratamento de uma solução de La (III) na concentração de 100 mg/L e <i>Golenkinia</i> sp. imobilizadas em alginato para tratamento de uma solução de La (III) na concentração de 10 mg/L a partir do modelo cinético de segunda ordem, respectivamente.....	61

Figura 13-	Resultados dos estudos do equilíbrio realizados com as biomassas <i>Ankistrodesmus</i> sp. livre e imobilizada (a, b), <i>Golenkinia</i> sp. livre e imobilizada (c, d) e pellets de alginato de cálcio puros (e) em solução de La (III).....	63
Figura 14-	Gráficos de resíduos oriundo do modelo de Langmuir aplicado no estudo do equilíbrio com as biomassas <i>Ankistrodesmus</i> sp. livre e imobilizada (a e b, respectivamente), <i>Golekinia</i> sp. livre e imobilizada (c e d, respectivamente) e pellets de alginato de cálcio puro (e).....	64
Figura 15-	Resultado do estudo contínuo realizado com os pellets de alginato de cálcio puros (a) e com as células <i>Ankistrodesmus</i> sp. (b) e <i>Golenkinia</i> sp. (c) imobilizadas em alginato de cálcio, em solução de La (III).....	67
Figura 16-	Resultado da eficiência de captação do La (III) com o tempo, pelos pellets de alginato de cálcio puros (a) e pelas células <i>Ankistrodesmus</i> sp. (b) e <i>Golenkinia</i> sp. (c) imobilizadas em alginato de cálcio.....	69
Figura 17-	Formato típico da curva de ruptura. Adaptado de Chu (2004).....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Taxonomia das microalgas verdes. Fonte: Center for Freshwater Biology (http://cfb.unh.edu).....	36
Tabela 2-	Soluções-estoque para o preparo do meio de cultura ASM-1. Adaptado de Gorham et al. (1964).....	37
Tabela 3-	Valores de q_e experimentais e calculados pelos modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem e Segunda ordem.....	60
Tabela 4-	Valores de $q_{m\acute{a}x}$ experimentais e calculados pelas isotermas de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCS	Centro de Ciência da Saúde
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDTA	<i>Ethylenediamine Tetraacetic Acid</i>
ETR	Elementos de Terras Raras
ETRL	Elementos de Terras Raras Leves
ETRP	Elementos de Terras Raras Pesadas
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial do metal na solução (mmol.L^{-1})
C_e	Concentração residual do metal na solução no equilíbrio (mmol.L^{-1})
C_e/C_0	Concentração normalizada (adimensional)
C_t	Concentração residual do metal na solução (mmol.L^{-1}) no tempo t (min)
E_f	Eficiência de captação do metal pela biomassa (%)
k_1	Constante da velocidade de reação do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante da velocidade de reação do modelo de segunda ordem ($\text{g/mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
k_F	Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ($\text{L}^{(1/n)} \cdot (\text{g} \cdot \text{mmol}^{[(1-n)/n]})^{-1}$)
k_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$)
n	Constante do modelo de Freundlich, referente à intensidade de adsorção
q_e	Capacidade de sorção do metal no equilíbrio (mmol.g^{-1})
$q_{e\text{calc.}}$	Capacidade de sorção do metal no equilíbrio determinado pelos modelos cinéticos (mmol.g^{-1})
$q_{e\text{exp.}}$	Capacidade de sorção do metal no equilíbrio observado experimentalmente
$q_{\text{máx}}$	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir que representa o esgotamento de uma monocamada por unidade de adsorvente ($\text{mmol de adosrvato.g de adsorvente}^{-1}$)
q_t	Capacidade de sorção do metal (mmol.g^{-1}) no tempo t (min)
r^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo (min)
t_r	Tempo de ruptura (min)
t_s	Tempo de saturação (min)
V	Volume da solução contendo metal
W	Massa de biossorvente (g)

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Elementos de terras raras	18
1.1.1	<u>O elemento lantânio</u>	20
1.2	Biossorção	21
1.3	Adsorventes	24
1.3.1	<u>Microalgas</u>	24
1.3.2	<u>Alginato de cálcio</u>	27
1.4	Processos biotecnológicos	30
1.4.1	<u>Processo em batelada</u>	30
1.4.1.1	Modelos cinéticos.....	31
1.4.1.2	Isotermas de equilíbrio.....	31
1.4.2	<u>Processo dinâmico</u>	32
1.4.2.1	Reator de leito fixo.....	33
2	METODOLOGIA	36
2.1	Materiais adsorventes	36
2.1.1	<u>Microalgas verdes</u>	36
2.1.1.1	Meio de cultura e manutenção das culturas.....	37
2.1.1.2	Curva de crescimento.....	38
2.1.1.3	Microscopia ótica das microalgas.....	39
2.1.2	<u>Alginato de cálcio e imobilização das células</u>	39
2.1.2.1	Produção dos pellets de alginato de cálcio.....	39
2.1.2.2	Imobilização de células de Ankistrodesmus sp. e Golenkinia sp. em pellets de alginato de cálcio.....	41

2.2	Soluções de La (III)	42
2.3	Estudos em batelada	42
2.3.1	<u>Estudo cinético</u>	43
2.3.1.1	Experimento cinético com as células livres.....	43
2.3.1.2	Experimento cinético com pellets de alginato puro e com as células imobilizadas.....	44
2.3.2	<u>Estudo do Equilíbrio</u>	44
2.3.2.1	Experimento de equilíbrio com as células livres.....	45
2.3.2.2	Experimento de equilíbrio com pellets de alginato puro e com as células imobilizadas.....	45
2.4	Estudo em regime contínuo	45
2.5	Modelagem cinética e do equilíbrio nos processos em batelada e dinâmico	48
2.5.1	<u>Processos em batelada</u>	48
2.5.1.1	Modelos cinéticos.....	48
2.5.1.2	Modelos de equilíbrio.....	50
2.5.2	<u>Processo contínuo (dinâmico)</u>	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1	Curva de crescimento	52
3.2	Microscopia ótica das microalgas	54
3.3	Estudos em batelada	55
3.3.1	<u>Estudo cinético</u>	55
3.3.2	<u>Estudo do equilíbrio</u>	62
3.4	Estudo em regime contínuo	66
	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	74

INTRODUÇÃO

A partir da década de 90, quando surgiu o conceito de globalização através de ferramentas tais como computadores e celulares, que mandavam grandes cargas de mensagens e trocavam informações em tempo real entre pessoas em qualquer lugar do mundo, o interesse acelerado por novas tecnologias cresceu absurdamente. E, com esse quase que instantâneo avanço tecnológico, aumentou também as preocupações com o meio ambiente.

A alta produção de bens de consumo em escala mundial gera milhões de toneladas de resíduos por ano. Muitos desses resíduos precisam ser tratados antes de serem reaproveitados ou descartados na natureza. Os efluentes oriundos de tais tratamentos geram um novo problema, pois geralmente contêm uma série de metais pesados, entre outros poluentes. Principalmente águas residuais da indústria metalúrgica.

Muitas normas regulatórias ambientais nacionais já prevêm limites para muitos desses metais tóxicos. Entretanto, outros elementos que em grandes quantidades podem afetar o ecossistema ainda são descartados sem quaisquer preocupações. É o caso dos elementos de terras raras (ETR).

Estes elementos são comumente aplicados na produção de diversos materiais de alta tecnologia, tais como lasers, supercondutores, catalisadores de craqueamento de petróleo, satélites, fósforo, absorventes de radiação ultravioleta, ímãs permanentes, etc. Por conseguinte, seu descarte em grandes quantidades também pode acarretar problemas para o meio ambiente (Xiong *et al.*, 2009).

Como os metais de terras raras são elementos de difícil acesso, pois sua extração em minérios se torna cara, uma vez que são encontrados em sua maioria como elementos-traço juntos com outros metais mais conhecidos, muitas vezes a recuperação desses metais, ao invés do descarte, torna-se economicamente viável (Korenevsky *et al.*, 1999).

Existem diversos métodos convencionais para a remoção/recuperação dos ETR provenientes de efluentes industriais. Por exemplo, as resinas de troca iônica e a extração por solventes são as mais conhecidas e aplicadas (Palmieri *et al.*, 2002, 2000). Porém, essas técnicas acabam por gerar novos resíduos, principalmente pela

utilização de produtos químicos e resinas adsorventes, que precisam de um destino final adequado, encarecendo o processo de um modo geral (Sert *et al.*, 2008).

Como uma alternativa para reduzir esses conflitos, a biossorção entra em cena oferecendo agilidade, alta capacidade de adsorção do metal em baixas concentrações, reversibilidade e, o mais importante, baixo custo e amigabilidade à natureza (Das e Das, 2013).

Diversos biomateriais podem ser utilizados no processo de biossorção, todavia, em alguns casos, estes são altamente específicos para determinados elementos de particular interesse (Kazy *et al. apud* Sert *et al.*, 2008).

Sendo assim, as microalgas verdes, *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., foram escolhidas como biossorventes para a remoção de lantânio no presente trabalho. Este metal trivalente pertence aos ETR e sua importância tecnológica vem ascendendo na cadeia industrial de superligas, catalisadores, cerâmicas especiais, entre outros (Awwad *et al.*, 2010).

As algas verdes possuem elevada capacidade de adsorção de íons metálicos, devido à composição de sua estrutura superficial externa. Os mecanismos incluem interações iônicas e formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais existentes na parede celular das microalgas. Além do seu alto poder de sorção, as microalgas possuem vasta disponibilidade no meio ambiente e são fáceis de cultivar em laboratório (González *et al.*, 2011).

O processo de biossorção pode ser realizado de várias maneiras. Em particular, os processos em regime de batelada e contínuos são os mais relatados na literatura com relação à remoção de metais (Oliveira *et al.*, 2012; Futralan *et al.*, 2011; Calero *et al.*, 2009; Gokhale *et al.*, 2009; Wu e Yu, 2008; Vieira *et al.*, 2007; Palmieri *et al.*, 2002; Aksu, 2002, 2001).

No entanto, para que um processo dinâmico em coluna de leito fixo seja realizado utilizando microalgas como sorvente, é necessário que se faça a imobilização desta biomassa (Mata *et al.*, 2009).

O método de imobilização é simples e pode ser realizado sob condições muito brandas, sem danificar as células. A imobilização pode proporcionar diversas vantagens como, por exemplo, a facilidade de separação e regeneração da biomassa, estendendo seu tempo de uso significativamente (Moreno-Garrido *et al.*, 2005; Prakasham *et al.*, 1999; Aksu *et al.*, 1998).

Existem vários suportes, naturais ou sintéticos, que são utilizados para a imobilização de micro-organismos (Al-Rub *et al.*, 2004). Neste trabalho foi escolhido o alginato; um biopolímero ativo, presente principalmente na parede celular das algas marrons (Bayramoğlu *et al.*, 2003).

Desta forma, o objetivo geral da presente dissertação foi estudar as interações do lantânio - como elemento representativo das TR - com microalgas verdes dos gêneros *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., tendo como foco principal:

- Avaliar a cinética de captação do lantânio pelas células dos dois gêneros livres e imobilizadas em alginato;
- Avaliar o equilíbrio de captação do lantânio pelas células dos dois gêneros livres e imobilizadas em alginato;
- Aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio clássicos para predição do comportamento da captação do lantânio pelos dois gêneros;
- Realizar estudos preliminares com células dos dois gêneros imobilizadas em regime dinâmico para a captação do lantânio, visando avaliar a possibilidade de ampliação de escala do sistema.

Após fazer um apanhado geral sobre os aspectos mais importantes inerentes a este estudo e esclarecer os principais objetivos, a apresentação deste trabalho constitui-se de três capítulos, seguidos pelas conclusões obtidas após todos os fenômenos observados e analisados, juntamente com sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema.

No primeiro capítulo é feito um levantamento bibliográfico dos conceitos básicos ao qual se estrutura esta pesquisa.

No segundo é apresentada toda a metodologia envolvida, contemplando informações sobre a biomassa, as concentrações do metal utilizadas, os modelos matemáticos convencionais aplicados, além de ilustrações das unidades em nível de bancada, onde foram realizados os experimentos.

E, por fim, no terceiro capítulo estão apresentados todos os resultados, juntamente com apresentações de estudos de parâmetros e com posterior discussão sobre semelhanças e diferenças.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão baseia-se fundamentalmente nos conceitos dos processos biotecnológicos direcionados à remoção de metais de soluções aquosas diluídas, e nos subsídios utilizados para a realização do presente trabalho.

1.1 Elementos de terras raras

Os elementos de terras raras (ETR) são mais abundantes na crosta da Terra do que muitos metais mais conhecidos. Os outros metais têm mais notoriedade, em parte, porque a natureza concentrou-os de forma a fazer a sua extração economicamente viável. Do ponto de vista geoquímico, os ETR estão "dispersos", ou seja, espalhados entre muitos minerais comuns, em vez de concentrados em um grupo seletivo (Korenevsky *et al.*, 1999). O termo "elemento terra rara" é, portanto, enganoso, uma vez que não reflete a relativa abundância desses elementos na crosta terrestre. Por exemplo, as abundâncias médias de cério (Ce; 60 mg/kg), ítrio (Y; 20 mg/kg) e lantânio (La; 30 mg/kg) na crosta da Terra são comparáveis aos de metais comuns, tais como cobre (Cu, 55 mg/kg), chumbo (Pb, 10 mg/kg), zinco (Zn; 70 mg/kg) e cobalto (Co; 30 mg/kg) (Emsley; Tyler *apud* Thomas *et al.*, 2014). De acordo com Thomas *et al.* (2014) o termo "rara" refere-se ao fato dos ETR não se concentrarem em depósitos de minério puros como o ouro, mas são muitas vezes extraídos da bastnasita (um mineral fluorcarbonato), de depósitos de monazita (um mineral fosfato), da cerita e da allanita. Eles também estão presentes como traços nos minérios de titânio, zircônio, estanho, tungstênio, urânio, na bauxita, entre outros (Korenevsky *et al.*, 1999).

O grupo dos ETR compreende a série dos lantanídeos e os elementos escândio e ítrio – segundo Oliveira *et al.* (2012), devido às semelhantes propriedades químicas e toxicológicas e porque estes elementos são frequentemente encontrados nos mesmos depósitos de minério. Os ETR se dividem em duas categorias: terras raras leves (ETRL) e terras raras pesadas (ETRP), com diferentes níveis de usos e demanda. As terras raras leves incluem os elementos

lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd) e samário (Sm) e as terras raras pesadas incluem európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y), que são menos comuns e mais valiosos (Dolegowska e Migaszewski, 2013).

Os ETR estão se tornando cada vez mais importantes devido às suas propriedades químicas e físicas únicas e às suas aplicações nos campos da engenharia química, química analítica e ambiental, biologia, medicina, agricultura, aplicações industriais, etc (Morais e Ciminelli, 2004; Maestro e Huguenin, 1995). Martins e Isolani (2005) acrescentam que o campo de aplicação é extenso devido também às suas propriedades magnéticas e espectroscopia peculiar. Os metais de terras raras são elementos de superfície ativa, quimicamente similares entre si (raios iônicos e estados de oxidação), que desempenham um papel importante na metalurgia de materiais, tais como refinamento de microestrutura, liga e purificação de materiais, lasers, supercondutores, catalisadores de craqueamento de petróleo, equipamentos miniaturizados, lâmpadas fluorescentes, satélites, fósforo, absorventes de radiação ultravioleta, ímãs permanentes, e armazenamentos de informação eletrônica (Xiong *et al.*, 2009; Cetiner e Xiong, 2008).

A China há tempos já havia percebido a demanda por metais de terras raras e lidera a produção, fornecendo 97% da oferta mundial de metais de terras raras (Lapido-Loureiro, 2013). Segundo pesquisas realizadas por Humphries (2013), a demanda mundial por metais de terras raras deverá aumentar para pelo menos 160 mil toneladas anuais em 2016, de acordo com a Companhia Industrial de Minerais da Austrália. Quatro metais de terras raras: cério, lantânio, neodímio e ítrio, constituem mais de 80% da produção mundial.

Os minérios que produzem os ETR como subprodutos ou coprodutos, podem tornar-se fontes principais para a produção de ETR. Durante o tratamento complexo destes minérios, os ETR são acumulados nos resíduos (soluções, escórias, lamas, etc) em concentrações superiores ao seu conteúdo inicial nos minérios. A lixiviação das escórias e lamas produz soluções contendo ETR e elementos associados (Fe, Al, Ti em concentrações elevadas e alguns outros elementos). Os métodos convencionais de recuperação de terras raras a partir de soluções tornam-se muitas vezes ineficazes devido às baixas concentrações de terras raras (inferiores a 20 mg/L) e às concentrações elevadas dos metais associados (ferro, alumínio, titânio,

cálcio, etc). (Korenevsky *et al.*, 1999). Por isso, os ETR apresentam altos valores de mercado; devido aos processos caros e complexos para a sua separação de misturas e sua purificação.

Os processos de separação envolvem várias etapas de extração por solventes e/ou resinas de troca iônica, ambos com altos custos (Palmieri *et al.*, 2000, 2002). Outras técnicas tradicionalmente utilizadas para separar ETR incluem precipitação, filtração, cristalização fracionária, etc. Entre estes métodos, a extração por solventes tem sido amplamente utilizada (Diniz e Volesky, 2005a; Wu *et al.*, 2004).

1.1.1 O elemento lantânio

A importância do lantânio vem aumentando devido à sua demanda tecnológica, uma vez que este elemento é utilizado em novos materiais avançados – como um elemento puro ou associado a outros compostos – como superligas; catalisadores zeolíticos usados no refino de petróleo, devido à sua ação estabilizante sobre a zeólita a altas temperaturas; cerâmicas especiais e síntese orgânica. O mischmetal, por exemplo, que é utilizado na fabricação de pedras de isqueiro, contém cerca de 30% de lantânio. (Awwad *et al.*, 2010; Sert *et al.*, 2008; Kanazawa e Kamitani, 2006).

O lantânio é o primeiro elemento da série dos lantanídeos e um dos mais reativos ETR. De acordo com Cetiner e Xiong (2008), ele é o mais abundantemente encontrado em grandes rochas hospedeiras de minerais de terras raras. Ele é encontrado em minerais como cerita, monazita, alanita e bastnasita. A monazita e a bastnasita são os principais minérios em que o lantânio ocorre em percentuais de até 25 e 38%, respectivamente (Awwad *et al.*, 2010). Em solução, este elemento tem uma valência estável (+3) e o seu raio iônico é muito próximo ao do íon cálcio (+2), podendo substituí-lo nos compostos inorgânicos ou em algumas biomoléculas (Mayer *et al.*, 1999).

Entretanto, o lantânio compromete o fígado quando se acumula no organismo e pode causar câncer em humanos. Tendo em vista a acumulação potencial de lantânio e a sua toxicidade relativa para os organismos vivos, existe uma necessidade de encontrar um método de tratamento adequado e econômico para

soluções contendo este íon (Vijayaraghavan *et al.*, 2009). Além disso, é esperado que a demanda por automóveis, eletrônicos, computadores e equipamentos portáteis cresça nas próximas décadas. Assim, a preocupação sobre o acúmulo de ETR em solos também está crescendo tornando-se uma questão ambiental global (Diniz e Volesky, 2005a).

A poluição ambiental é o problema mais grave, que deve ser levado em consideração devido ao aumento populacional e ao constante avanço tecnológico. Os limites de concentrações máximas permitidas desses elementos são mal estabelecidos na literatura como resultado de sua baixa toxicidade. Com isso, uma série de investigações é realizada visando evitar a poluição ambiental.

A partir de todas as preocupações que giram em torno desse problema, a bioissorção surge como uma candidata para a recuperação de metais de soluções aquosas diluídas industriais, para a recuperação de radionuclídeos e lantanídeos de minas lixiviadas e para a recuperação de metais ou aplicações de controle de poluição da água (Thomas *et al.*, 2014; Awwad *et al.*, 2010; Sert *et al.*, 2008).

1.2 Bioissorção

A bioissorção tem sido definida como a propriedade de determinadas biomoléculas (ou tipos de biomassa) de ligar e concentrar íons metálicos selecionados ou outras moléculas (espécies de metalóide, compostos e partículas) a partir de soluções aquosas. Ao contrário de um fenômeno muito mais complexo de bioacumulação com base no transporte ativo metabólico, a bioissorção por biomassa morta (ou por algumas moléculas e/ou seus grupos ativos) é passiva e baseada principalmente na "afinidade" entre o (bio-) sorvente e o sorbato. A metodologia do estudo de bioissorção é baseada em uma abordagem interdisciplinar, em que o fenômeno pode ser estudado, examinado e analisado a partir de diferentes ângulos e perspectivas – por químicos, (micro-) biólogos, bem como engenheiros (Volesky, 2007).

É importante explicar a peculiar diferença entre o conceito de bioissorção e bioacumulação. No primeiro caso, ocorre inicialmente a adsorção passiva, onde os íons metálicos são rapidamente adsorvidos na superfície celular da biomassa durante o seu contato com a solução de metal (adsorção física ou de troca iônica na

superfície da célula), podendo ou não ocorrer posterior adsorção ativa – um processo lento que envolve o transporte de íons através da membrana celular para o citoplasma, ocorrendo apenas em células vivas. No segundo caso, ocorre principalmente a adsorção ativa, pois o mecanismo é controlado por etapas metabólicas, ao contrário da biossorção, onde a ligação do metal baseia-se nas propriedades físico-químicas do envelope celular, sem requerer atividade biológica (Li *et al.*, 2013; Valdman *et al.*, 2001; Volesky, 2001). Desta forma, é impossível se trabalhar com células não vivas no fenômeno de bioacumulação.

Isso agrega uma valiosa vantagem à biossorção, pois, em geral, a biomassa pode ser considerada um resíduo industrial (material biológico barato disponível em grande quantidade) ou pode ser cultivada (meios de crescimento de baixo custo) e empregada de forma natural e, por conseguinte, torna-se mais barato do que as resinas de troca iônica sintéticas, por exemplo (Zouboulis *et al. apud* Diniz e Volesky, 2005b). Por outro lado, a bioacumulação é um processo metabolicamente controlado para a remoção de metais por organismos vivos, que invariavelmente envolve problemas de toxicidade e de cultivo mais complexos (Diniz e Volesky, 2005b).

A biomassa não viva é geralmente preferida uma vez que limita os efeitos de toxicidade dos metais pesados (que podem acumular-se na superfície da parede celular e/ou no citoplasma) e a necessidade de fornecimento de nutrientes, reduzindo assim os custos finais. Além disso, as condições experimentais não dependem de requisitos para o crescimento celular (Volesky, 2003b; Sheng *et al.*, 2004; Palmieri *et al.*, 2000, 2002).

De acordo com Xu *et al.* (2011), a biossorção é uma alternativa promissora aos processos físico-químicos convencionais. É uma nova tecnologia biológica emergente para remover os metais nocivos e reciclar metais caros. Foi retratada primeiramente como uma tecnologia potencial para o tratamento de soluções que continham metais pesados (Veglio e Beolchini, 1997), porém, a necessidade de um processo eficaz e econômico para remover íons de metais pesados, radionuclídeos e lantanídeos a partir de grandes volumes de fluxos de efluentes industriais diluídos, tem estimulado o interesse nesta tecnologia. Além disso, a capacidade de captação de metais por diversos micro-organismos e biopolímeros tem sido relatada, considerando as bactérias, leveduras, os fungos, as algas e os resíduos industriais e

agrícolas como bons candidatos para a remoção desses metais (Vijayaraghavan e Yun, 2008; Veglio e Beolchini, 1997). E, desta forma, recentemente, o processo de biossorção também pode ser explorado para a recuperação seletiva de metais mais valiosos (Palmieri *et al.*, 2002). O processo ocorre através de interações entre as espécies metálicas e os sítios ativos (grupos carboxila, amino, sulfato, etc) presentes na superfície externa da parede celular da biomassa.

Em particular, existem vários métodos convencionais para remoção/recuperação dos ETR, como foi explicitado no item 1.1. Entretanto, os métodos tradicionais apresentam algumas desvantagens, como o alto consumo de reagentes e de energia, baixa seletividade, alto custo operacional e geração de metabólitos secundários, além da necessidade do descarte de produtos químicos e resinas adsorventes na natureza, que podem acarretar em riscos ambientais ou complexidade no tratamento e/ou valorização do processo (Sert *et al.*, 2008; Ahluwalia e Goyal, 2007; Wu *et al.*, 2004; Aksu, 2001). Sendo assim, muitos pesquisadores passaram a recorrer à alta eficiência, ao baixo custo, à proteção ambiental e à tecnologia de adsorção biológica para recuperar metais de terras raras do ambiente aquoso (Dilek *et al.*, 2002).

Apesar de sua importância estratégica e econômica, os ETR não têm a sua remoção/recuperação explorada empregando o processo de biossorção. Sendo que, somente nos últimos anos foi que algumas pesquisas foram publicadas sobre este assunto (Palmieri *et al.*, 2002). A atenção para o desenvolvimento de novas tecnologias no que diz respeito à remoção/recuperação dos ETR voltou-se para este método, um processo eficaz e de baixo custo biológico que demonstrou ser rápido, reversível, econômico e *ecofriendly* em comparação com os métodos convencionais para a recuperação de ETR (Das e Das, 2013; Ahuja *et al.*, 1999). Somando-se a essas vantagens, a biossorção também se permite trabalhar em uma ampla faixa de pH e temperatura, possui elevada eficiência de remoção de metais (especialmente em soluções de baixa concentração), tem rápida cinética de adsorção, não gera qualquer perigo de formação de lamas como resíduos secundários (Volesky, 2001), além de a biomassa poder ser regenerada/reutilizada várias vezes e ter ampla adsorção sendo, em alguns casos, altamente específicas para determinados elementos de particular interesse (Kazy *et al. apud* Sert *et al.*, 2008; Kratochvil and Volesky, 1998).

Existe um interesse crescente no desenvolvimento de novos bioissorventes recicláveis e não tóxicos que envolvam bioissorção de lantanídeos usando diferentes tipos de materiais (Vijayaraghavan *et al.*, 2009; Palmieri *et al.*, 2000). Estudos têm mostrado que matérias-primas naturalmente abundantes, como os micro-organismos, podem acumular fortemente alguns ETR (Aejung *et al.*; Takehiko, 2007). Alguns adsorvem vários tipos de materiais a fim de sobreviver.

Pesquisadores tem investigado a recuperação de lantânio usando vários bioissorventes como algas (Diniz e Volesky, 2005a; Palmieri *et al.*, 2002), bactérias (Xu *et al.*, 2011), folha em pó de *Platanus orientalis* (Sert *et al.*, 2008), carvão ativado a partir de casca de arroz (Awwad *et al.*, 2010), carvão de bambu (Qing, 2010), etc. Contudo, as algas se destacaram, mostrando serem bastante eficientes, além de econômicas, como bioissorvente para a recuperação de lantanídeos de solução aquosa. Palmieri *et al.* (2000) demonstraram que o neodímio pode ser recuperado por *Monoraphidium* sp., levedura e *Penicillium* sp. utilizando a bioissorção com micro-organismos não vivos e constataram que as microalgas foram consideravelmente mais eficientes que os outros bioissorventes.

As algas têm sido consideradas de muita relevância, apresentando alta capacidade de captação e seletividade (Davis *et al.*, 2003).

1.3 Adsorventes

1.3.1 Microalgas

A biotecnologia das algas é reconhecida mundialmente como fonte de diferentes produtos de suma importância, mas, nesse contexto, particularmente as microalgas constituem uma boa opção como bioissorvente.

As microalgas fazem parte de um grupo muito heterogêneo de organismos. São predominantemente aquáticas e geralmente unicelulares, podendo formar colônias, e apresentar pouca ou nenhuma diferenciação celular. Sua coloração variada é característica da presença de pigmentos e mecanismo foto-autotrófico. Filogeneticamente, as microalgas são compostas de espécies procarióticas ou eucarióticas, antigas ou mais recentes, conforme o período em que surgiram no planeta (Schmitz *et al.*, 2012). As microalgas produzem mais oxigênio do que todas

as plantas juntas existentes no mundo, sendo responsáveis por pelo menos 60% da produção primária da Terra (Chisti *apud* Schmitz *et al.*, 2012).

Talvez o uso mais conhecido das algas desde os tempos antigos seja como alimento, especialmente na costa asiática – sendo nesses países que as algas adquiriram uma maior relevância na indústria moderna. Além disso, as algas são utilizadas como matérias-primas para a fabricação de uma grande variedade de produtos aditivos nas indústrias cosmética e farmacêutica (González *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, as bactérias e os fungos foram as biomassas mais estudadas. Porém, recentemente, especialmente nas últimas duas décadas, as algas têm se tornado uma proposta para o tratamento de águas residuais devido à sua elevada capacidade de adsorção de metais, baixo custo, atoxicidade e sua disponibilidade quase ilimitada nos oceanos.

Os principais tipos de algas (verde, vermelho e marrom) possuem constituinte (celulose, carragena e alginato, respectivamente) que fornecem sítios de ligação, tais como: hidroxila, carboxila, amino e sulfidril, que são responsáveis pela seletividade desta biomassa pelos metais. Tal como para outros tipos de biomassa, uma forma de melhorar a sua capacidade como bioissorvente é pelo pré-tratamento com diferentes reagentes, liberando, desta forma, um maior número de sítios ativos na sua parede celular externa, que, por sua vez, promove a otimização do processo de bioissorção (González *et al.*, 2011).

Várias espécies de microalgas verdes têm sido utilizadas para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas diluídas (Lesmana *et al.*, 2009). As algas verdes são as algas mais estreitamente relacionadas com as plantas. Elas possuem carotenóides e os mesmos pigmentos de clorofila (a e b), os mesmos produtos químicos nas suas paredes celulares (celulose), e o mesmo produto de armazenamento (amido). As algas verdes podem ser unicelulares ou formar filamentos, redes, lençóis, esferas, ou estruturas mais complexas. Existem espécies de água doce e marinhas. Algumas espécies de algas verdes vivem na neve ou em associações simbióticas como líquens, ou com esponjas ou outros animais aquáticos. As algas verdes comestíveis incluem a *Chlorella* e a *Ulva*, conhecida também como "alface do mar". Há pelo menos dezessete mil espécies de algas verdes (González *et al.*, 2011).

Uma evidência do interesse na utilização de algas como bioissorvente é o número crescente de grupos de pesquisa trabalhando em bioissorção de metais com algas (Apiratikul e Pavasant, 2008; Grimm *et al.*, 2008; Akhtar *et al.*, 2008; Deng *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2007; Aksu e Dönmez, 2006; Bayramoğlu *et al.*, 2006; Al-Rub *et al.* 2004; Cruz *et al.*, 2004; Figueira *et al.* 2000; Aksu *et al.* 1998). Esses autores investigaram diferentes aspectos do processo, tais como: o uso de biomassa livre ou imobilizada em experimentos em batelada ou coluna; os fatores que afetam o processo (pH, concentração inicial do metal, especiação do metal, concentração de biomassa, temperatura, presença de outros cátions e ânions, pré-tratamento da biomassa); a modelagem matemática; os mecanismos; os aspectos termodinâmicos e cinéticos; e, a possibilidade de regeneração da biomassa utilizando diferentes reagentes para a extração.

A bioissorção do metal depende principalmente dos componentes das células da biomassa, especialmente da superfície da célula e da estrutura espacial da parede celular. Vários polissacarídeos, incluindo celulose, quitina, alginato, glicanos, etc., presentes nas paredes das células das algas, têm desempenhado um papel muito importante na capacidade de ligação de metais em determinados tipos de biomassa. Foi verificado que alguns grupos funcionais se ligavam a íons metálicos, em especial o grupo carboxila. Há evidências que confirmam que os grupos funcionais contendo O -, N-, S-, ou P-, participam diretamente na ligação de certos metais (Wang e Chen, 2009). Segundo Lesmana *et al.* (2009), os grupos carboxila, hidroxila, sulfato e amino dos polissacarídeos da parede celular das algas atuam como sítios de ligação de metais. Além disso, o tratamento de algas com ácido pode dissolver compostos de polissacarídeos na camada exterior da parede celular, criando assim sítios de ligação adicionais (normalmente grupos aminoácidos) (González *et al.*, 2011).

As algas de interesse no presente trabalho, *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., pertencem à classe Chlorophyceae. Pode-se dizer que esta é a maior classe de algas e detêm a maior diversidade de organismos, tanto na estrutura quanto no ciclo de vida e habitats; são cerca de 17.000 espécies. As principais características desta classe são: algas unicelulares flageladas e não flageladas, formam colônias móveis e não móveis, são filamentosas e/ou formam lâminas celulares. Os membros desta classe vivem principalmente em água doce, embora poucas espécies planctônicas

unicelulares ocorram em águas marinhas costeiras. Algumas Chlorophyceae são essencialmente terrestres, ocorrendo em habitats tais como neve, solo ou madeira (Raven *et al. apud* Fioresi, 2007).

As microalgas possuem uma área superficial muito elevada por unidade de peso devido ao seu pequeno tamanho e, por isso, são capazes de adsorver vários íons metálicos dissolvidos com alta eficiência, inclusive ETR (Palmieri *et al.*, 2000). No entanto, dificuldades geralmente são encontradas no processo final de separação e na impossibilidade de se trabalhar com elas em processos dinâmicos (pequeno tamanho de partícula, baixa densidade e resistência). Por conseguinte, outras formas são buscadas como alternativa para a utilização desses biossorventes tão vantajosos.

O conceito subjacente é que microalgas imobilizadas em matrizes poliméricas – biológica ou inerte – podem ajudar nos benefícios biotecnológicos, a partir de culturas de microalgas, seja para a geração de metabólitos ou para a remoção de poluentes específicos. Este conceito evoluiu a partir da natureza básica dos seus componentes, das microalgas em si e da matriz imobilizadora (De-Bashan e Bashan, 2010).

A biossorção utilizando a macroalga *Sargassum fluitans* não viva mostrou-se ser um interessante método alternativo para recuperação de lantânio em solução aquosa (Palmieri *et al.*, 2002). Porventura, o alginato é o principal componente desta macroalga e é responsável pela remoção da maior parte dos íons metálicos da solução. Desta forma, alguns pesquisadores têm estudado os mecanismos da biossorção a partir de microalgas imobilizadas em alginato de cálcio, trabalhando-se com sistemas em batelada e contínuo (Vijaya *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2005; Al-Rub *et al.*, 2004).

1.3.2 Alginato de cálcio

Células de algas vivas ou não vivas estão sendo usadas cada vez mais como biossorventes para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas. Porém, estes biossorventes geralmente introduzem problemas de ordem prática quando usados em processos contínuos, uma vez que a separação desta biomassa em contato com

líquido é difícil, pois possuem, em média, diâmetros de 2-20 μm , baixa densidade e pouca resistência mecânica (Ozdemir *et al.*, 2005; Al-Rub *et al.* 2004).

A imobilização de micro-organismos é um tema atual na área de biotecnologia (Moreno-Garrido *et al.*, 2005). Segundo Al-Rub *et al.* (2004), é uma técnica atraente para fixar e manter a biomassa em suporte de material natural ou sintético adequado para uma série de operações unitárias químicas, físicas e bioquímicas. Muitos biopolímeros tais como quitosana, quitina, alginato, glutaraldeído, agarose, celulose-acetato, enfim, derivados de micro-organismos e de plantas são reconhecidos por ligar íons metálicos fortemente e podem ser utilizados para a adsorção de metais pesados (Bajpai *et al.*, 2004; Bai e Abraham, 2003; Aksu *et al.*, 1998). As células imobilizadas são geralmente mais estáveis e agentes imobilizantes podem protegê-las da exposição direta a compostos tóxicos nas águas residuais. Elas têm uma eficiência de remoção de metais pesados comparável ou até mesmo superior às células livres (Luan *et al.*, 2006).

De acordo com Mata *et al.* (2009), a imobilização da biomassa é um passo essencial para um aumento de escala industrial da bioadsorção. Ao contrário da biomassa em seu estado nativo, a imobilização proporciona partículas bioadsorventes com tamanho adequado, densidade e resistência mecânica requerida pelos sistemas contínuos. Além disso, a imobilização da biomassa proporciona diversas vantagens para os processos de bioadsorção tais como a facilidade de preparo; maior flexibilidade operacional; biocompatibilidade; retenção da biomassa, em uma matriz de poros finos, dentro do ambiente de funcionamento; facilidade e redução do custo de separação da biomassa sólida do volume de líquido (que geralmente representa cerca de 60% do custo total); reutilização da biomassa após a regeneração, permitindo que o sistema seja utilizado repetidas vezes antes da biomassa ser descartada; não toxicidade; relativa alta densidade celular local; seletividade e possibilidade de que diferentes tipos de micro-organismos cresçam em seu interior, portanto, altamente competitivo, com resinas de troca iônica e carvão ativado (Moreno-Garrido *et al.*, 2005; Prakasham *et al.*, 1999; Aksu *et al.*, 1998; Tam *et al. apud* Luan *et al.*, 2006). Além disso, é uma técnica simples, econômica e viável para ser usada em laboratórios de pesquisa.

A imobilização da biomassa numa matriz biopolimérica melhora o desempenho da biomassa e a capacidade de bioadsorção. Esta técnica também

permite operações com maior concentração de biomassa e sistemas de colunas com células imobilizadas podem ser bastante adequados para recuperação não destrutiva do bioissorvente (Aksu *et al.*, 1998). Após a saturação da biomassa com o metal, este pode ser concentrado em um pequeno volume de material sólido ou dessorvido em um pequeno volume de eluente para a recuperação, eliminação ou contenção. Os metais são recuperados através da redução do pH do sistema, de modo que se dessorvem dos sítios de ligação do adsorvente (Al-Rub *et al.*, 2004). No caso específico da alga imobilizada, várias matrizes biopoliméricas já foram estudadas, no entanto, o alginato de cálcio é o que se tem maior conhecimento acumulado, embora uma série de outros suportes venha sendo testada (De-Bashan e Bashan 2010; Mata *et al.*, 2009; Gok e Aytas, 2009; Moreno-Garrido, 2008; Bayramoğlu *et al.*, 2006; Luan *et al.*, 2006; Ozdemir *et al.*, 2005).

Luan *et al.* (2006) afirmam que o alginato é uma alternativa rentável aos polímeros sintéticos. É um polímero natural, que tem sido amplamente utilizado para a imobilização de células microbianas e tem demonstrado ser relativamente estável, surtindo pouco efeito fisiológico sobre as microalgas.

O alginato tem origem, sobretudo, na superfície externa da parede celular das algas marrons, em especial nas espécies dos gêneros *Laminaria* e *Sargassum* e nas espécies *Macrocystis pyrifera*, *Ascophyllum nodosum* e *Lesonia negrescens* e de acordo com alguns estudos é responsável pela elevada capacidade de adsorção de metais dessas algas. Além disso, o alginato, por si só, tem capacidade de bioadsorção (polissacarídeo bioativo), favorecendo uma possível sinergia com a biomassa imobilizada. O alginato é um polissacarídeo linear não ramificado com blocos de ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico alternados. Este polieletrólito carboxílico é solúvel em água e precipita sob a forma de um coacervado na presença de íons metálicos polivalentes como Ca (II), Co (II), Fe (II), Fe (III) e Al (III) (Bayramoğlu *et al.*, 2003). Eles são ricos em grupos carboxílicos – os principais grupos funcionais envolvidos na bioadsorção de metais pesados.

O alginato é insolúvel em água à temperatura ambiente, tornando-se solúvel em temperaturas elevadas. O método de imobilização é simples, podendo ser realizado sob condições muito suaves, sem sofrer variações físico-químicas extremas durante o processo (Moreno-Garrido, 2008; Bayramoğlu *et al.*, 2006). *Pellets* de alginato são mais comumente usados com biomassa imobilizada,

enquanto muito poucos estudos, geralmente só em nível de comparação, utilizam o alginato sozinho (Fuks *et al.*, 2006; Papageorgiou *et al.* (2006); Al-Rub *et al.*, 2004; Prakasham *et al.*, 1999).

1.4 Processos biotecnológicos

1.4.1 Processo em batelada

Informações quantitativas sobre o desempenho chave da biossorção podem ser obtidas a partir de estudos em batelada. Numerosas pesquisas sobre a biossorção de metais em sistemas descontínuos têm sido relatadas na literatura (Vieira *et al.*, 2007; Palmieri *et al.*, 2002; Aksu, 2002, 2001).

Em contraste com a aplicação de processos contínuos em larga escala na indústria química, a maior parte dos processos biológicos comerciais baseia-se em reatores descontínuos. Embora as vantagens da operação contínua pareçam ser esmagadoras (se preocupações regulatórias não forem consideradas), os processos em batelada, no entanto, também oferecem uma série de vantagens, tais como estabilidade genética, risco mais baixo de contaminação, modelagem mais simples e maior controle do processo (Shuler e Kargi *apud* Wang *et al.*, 2005).

Quando a biomassa é utilizada como uma suspensão de células livres em um sistema agitado em batelada, todos os sítios de ligação da parede celular são prontamente disponíveis para a captação do metal, de modo que o efeito da taxa de difusão externa do filme na biossorção pode ser assumido como não significativo e ignorado em qualquer análise de engenharia. Os modelos cinéticos podem ser utilizados, neste caso, assumindo que as concentrações medidas são iguais às concentrações na superfície celular (Aksu, 2001).

A cinética, as isotermas de equilíbrio e a termodinâmica são as principais características de um processo de biossorção (Bai *et al.*, 2013). Considerável atenção tem sido dada aos estudos cinéticos e de equilíbrio em batelada.

1.4.1.1 Modelos cinéticos

A cinética intrínseca de bioadsorção é geralmente rápida, levando em poucos minutos o sistema de íon metálico/micro-organismo para equilíbrio. Portanto, do ponto de vista prático, na maioria dos casos, esta interação pode ser considerada instantânea, e o processo pode ser modelado através da aplicação do conceito de equilíbrio local rápido (Hatzikioseyan *et al.*, 2001).

A cinética de bioadsorção pode ser ajustada por diversos modelos, tais como o modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren e Sven e o modelo de segunda ordem proposto por Ho e McKay, a fim de analisar o mecanismo de controle do processo de bioadsorção, tais como a transferência de massa e reação química (Akhtar *et al.*, 2008). Os modelos cinéticos baseiam-se na taxa global de adsorção por biosorventes. Se a adsorção do metal só é controlada pela difusão através de uma camada limite, a cinética, geralmente, ajusta-se ao modelo de pseudo-primeira ordem. A expressão da velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. No entanto, se a bioadsorção envolve vários processos: forças eletrostáticas e reações químicas entre os sítios de ligação e os metais; teoricamente é mais correto aplicar o modelo de segunda ordem que se encaixa na maioria dos processos de bioadsorção (Aksu, 2005).

O modelo cinético de segunda ordem considera que a etapa controladora da velocidade envolve forças de valência através da partilha ou da troca de elétrons entre o biosorvente e o sorbato (Akhtar *et al.*, 2008).

A equação de segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção da fase sólida e prevê esse comportamento ao longo de toda a faixa de adsorção sem necessidade de antemão de se conhecer qualquer parâmetro (Aksu, 2001).

1.4.1.2 Isotermas de equilíbrio

O consumo máximo e a afinidade da biomassa por um determinado metal são parâmetros importantes para o processo de bioadsorção. Eles podem ser obtidos a partir da representação das isotermas de sorção. Várias equações de isotermas são

utilizadas para a modelagem de equilíbrio em processos de biossorção. As mais usadas são as equações de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir é a mais utilizada em sistemas simples (Mata *et al.*, 2009) e assume a existência de uma monocamada sobre uma superfície com um número finito de sítios idênticos, sendo usada para superfícies homogêneas (Sert *et al.*, 2008).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que não assume nem energia homogênea local nem níveis limitados de sorção (Aksu, 2005), desta forma, a adsorção ocorre em multicamadas, em sítios heterogêneos do adsorvente, não podendo ser definido, por este conjunto de hipóteses, a capacidade máxima de captação do sorvente, ou seja, o $q_{\text{máx}}$.

Não há nenhuma razão fundamental para se usar modelos mais complexos se os modelos de dois parâmetros como as isotermas de Langmuir e Freundlich podem ajustar os dados razoavelmente bem. No entanto, Volesky (2003b) esclarece que estes modelos são apenas "funções matemáticas", e dificilmente refletem o mecanismo de sorção.

1.4.2 Processo contínuo

Os processos contínuos têm, geralmente, elevada produtividade, devido a uma combinação de características favoráveis, incluindo corridas longas com uma baixa proporção de tempo morto para o início e encerramento; condição de estado estacionário, resultando em mais fácil controle de processo; e a consistência da qualidade do produto. Além disso, apresentam algumas vantagens da engenharia de processos, tais como operações de alto rendimento e relativamente de fácil escala a partir de um processo a nível laboratorial. As fases do processo de separação também podem ser automatizadas e elevados graus de purificação podem frequentemente serem alcançados em um processo com uma única etapa (Aksu *et al.*, 1998).

1.4.2.1 Reator de leito fixo

Embora existam poucos relatos sobre a modelagem da coluna de leito fixo utilizando microalgas imobilizadas para a biossorção de íons metálicos, a adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes que contenham metais (Oliveira *et al.*, 2012; Futralan *et al.*, 2011; Calero *et al.*, 2009; Gokhale *et al.*, 2009; Wu e Yu, 2008). Para o funcionamento contínuo com biomassa imobilizada, a aplicação de colunas de leito fixo constitui o dispositivo de processo preferido devido à utilização mais eficaz do gradiente de concentração que pode dirigir o processo, mesmo a baixos níveis de concentrações de metais. Isto leva à maximização da (bio) capacidade de adsorção (Diniz *et al.*, 2008). Comparando com o processo em batelada, um reator de leito fixo é mais eficaz quanto à operação do ciclo de adsorção/dessorção, e possibilita a reutilização do adsorvente (Wu e Yu, 2008). Akhtar *et al.* (2008) verificaram vários tipos de agentes de dessorção que podem ser empregados em colunas de leito fixo para regeneração da biomassa, como soluções aquosas de ácidos minerais (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico), ácido orgânico (ácido acético), e agente complexante (EDTA).

O comportamento dinâmico de colunas é descrita em termos do perfil concentração-tempo, o qual é denominado curva de ruptura. A zona de transferência de massa é a superfície do leito em que ocorre a adsorção. Quando o volume de fluido começa a fluir através da coluna, a zona de transferência de massa varia entre 0% da concentração de entrada (correspondente ao adsorvente isento de soluto) até 100% da concentração de entrada (correspondente à saturação total).

De um ponto de vista prático, o tempo de saturação, t_s , é estabelecido quando a concentração de metal do efluente é maior que 90-95% da concentração de entrada. O tempo de serviço ou tempo de ruptura, t_r , é estabelecido quando a concentração de metal no efluente atinge um valor determinado, em geral, relacionado com o limite permitido para a eliminação deste metal na natureza, o que torna possível determinar o volume de efluente tratado. A variação do ponto de ruptura e do ponto de saturação no que diz respeito às variáveis de operação, tal como o fluxo de efluente é, portanto, de grande interesse prático (Chu, 2004).

A curva de ruptura é normalmente expressa em termos de uma concentração normalizada, definida como a razão entre as concentrações de metal no líquido na

saida e na entrada da coluna (C_e/C_0), em função do tempo ou volume do efluente, para uma profundidade de leito fixo; ou ainda em termos de rendimento do efluente (Calero *et al.*, 2009). A posição geral da curva de ruptura ao longo do eixo do volume depende da capacidade da coluna em relação à concentração de alimentação e a velocidade de fluxo.

A maioria dos processos de separação e de purificação que empregam tecnologia de sorção utilizam colunas de fluxo contínuo. Este modo de funcionamento garante o maior gradiente de concentração possível. A partir da entrada, a zona de sorvente sólido saturado gradualmente se estende ao longo da coluna, o sorbato eventualmente rompe a coluna. Qualquer sistema de coluna otimizado baseia-se na previsão precisa do tempo de ruptura sob determinadas condições específicas de funcionamento. Quando a concentração de sorbato na corrente do efluente atinge um nível pré-definido, a operação da coluna é terminada. Neste ponto, o processo de regeneração pode começar antes da ativação do próximo ciclo de operação (Volesky, 2003b).

No entanto, o desenvolvimento de um modelo para descrever com precisão o comportamento dinâmico de adsorção em uma coluna de leito fixo é geralmente difícil. As equações de transporte, fundamentais para a modelagem do leito fixo com rigor teórico, são de natureza diferenciais e geralmente requerem métodos numéricos complexos de resolver. Tal solução numérica não é geralmente difícil, mas muitas vezes não se encaixa especialmente bem nos resultados experimentais (Aksu, 2005). Devido a isso, vários modelos matemáticos simples são desenvolvidos para prever o comportamento dinâmico da coluna (Aksu e Gönen, 2004; Texier *et al.*, 2002; Yan e Viraraghavan, 2001; Tran e Roddick, 1999; Tsai *et al.*, 1999; Kapoor e Viraraghavan, 1998). Volesky (2003b) explica que a busca vem sendo por modelos matemáticos bastante poderosos, realistas e amigáveis ao usuário a fim de empregá-los em simulação computacional e otimização de processos de sorção. A utilização de modelos simples, sem soluções numéricas parece ser mais adequada e tem benefícios práticos. Estes modelos são mais fáceis de utilizar e mais eficazes do que os modelos mecânicos que necessitam de soluções matemáticas complexas. Os modelos também podem ser utilizados para o aumento da escala do processo de biossorção (Gokhale *et al.*, 2009).

Uma previsão razoavelmente confiável do desempenho de uma coluna de leito fixo deve basear-se em uma combinação bastante sofisticada de:

- dados básicos de desempenho de equilíbrio de sorção;
- incorporação de informações sobre o comportamento de sorbato na solução;
- conhecimento do mecanismo de adsorção do sorbato;
- características da transferência de massa do adsorvente;
- características do fluxo de fluido da coluna de sorção.

Esta combinação e seus efeitos devem ser todos refletidos em um modelo matemático adequado que, por sua vez, possa servir para a previsão do desempenho de sorção por meio de simulações de processos no computador. Enquanto o poder computacional tem aumentado em um ritmo exponencial, os modelos de processos matemáticos ou são bastante simplistas ou são muito complicados de entender e aplicar (Volesky, 2003b).

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais adsorventes

2.1.1 Microalgas verdes

Para a realização do presente trabalho foram utilizadas as microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. cuja classificação encontra-se apresentada na Tabela 1.

Os inócuos originais desses gêneros foram cedidos pelo Departamento de Biofísica do Laboratório de Toxicologia de Cianobactérias do CCS da UFRJ, armazenados em micro tubos contendo 1 mL de cultura.

Tabela 1 - Taxonomia das microalgas verdes. Fonte: Center for Freshwater Biology (<http://cfb.unh.edu>).

	<i>Ankistrodesmus</i>	<i>Golenkinia</i>
Domínio	Eukarya	Eukarya
Reino	Plantae	Plantae
Filo	Chlorophyta	Chlorophyta
Classe	Chlorophyceae	Chlorophyceae
Ordem	Sphaeropleales	Sphaeropleales
Família	Selenastraceae	Neochloridaceae
Gênero	<i>Ankistrodesmus</i> sp.	<i>Golenkinia</i> sp.

Estas duas biomassas foram mantidas em câmara climatizada para germinação (Fanem, 347-CDG, Brasil); com temperatura ajustada para 23°C e foto período controlado de 12 horas.

2.1.1.1 Meio de cultura e manutenção das culturas

Para o cultivo das microalgas, foi inoculado inicialmente, em câmara de fluxo laminar, 1 mL de cultura em 100 mL de meio ASM-1 em frasco Erlenmeyer de 250 mL.

O meio de cultura ASM-1 foi preparado em balão volumétrico de vidro Pyrex, classe A, a partir de soluções-estoque, com a composição descrita na Tabela 2.

Tabela 2 - Soluções-estoque para o preparo do meio de cultura ASM-1. Adaptado de Gorham *et al.* (1964).

Soluções-estoque*	Nutrientes	Quantidade (g)	Diluição (mL)
A	NaNO ₃	1,70	200
	MgSO ₄ . 7H ₂ O	0,49	
	MgCl ₂ . 6H ₂ O	0,41	
	CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,29	
B	KH ₂ PO ₄ ou	0,87	100
	KH ₂ PO ₄ . 3H ₂ O	1,14	
	Na ₂ HPO ₄ . 12H ₂ O	1,78	
	ou Na ₂ HPO ₄ . 7H ₂ O	1,33	
C	H ₃ BO ₃	2,48	100
	MnCl ₂ . 4H ₂ O	1,39	
	FeCl ₂ . 6H ₂ O	1,08	
	ZnCl ₂	0,335	
	CoCl ₂ . 6H ₂ O	0,019	
	CuCl ₂ ou CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,0013 0,0014	
D	Na ₂ -EDTA . 2H ₂ O	1,86	100

*ASM-1 (1 L) – sol. estoque A= 20 mL; sol. estoque B= 2,0 mL; sol. estoque C= 0,2 mL; sol. estoque D= 0,4 mL.

Foi medido o pH, com auxílio de um medidor de pH digital (Phtek, PHS-3B, Japão) e ajustado para 8,0; empregando-se solução de NaOH 1 mol.L⁻¹. Após esta

etapa, transferiu-se 100 mL da solução para frascos Erlenmeyer de 250 mL, os quais foram vedados com rolhas de algodão e esterilizados em autoclave vertical (Phoenix, AV 75, Brasil) nas condições de 1 atm de pressão e 120°C de temperatura, durante 20 minutos, para completa esterilização do meio. Esse meio de cultura foi armazenado na geladeira até o momento da sua utilização.

Para a manutenção das cepas, a cada 15 dias foram feitos repiques do cultivo, com seringas estéreis e em ambiente estéril, coletando alíquotas de 10 mL e inoculando em 100 mL de meio previamente esterilizado, conforme ilustra a Figura 1.

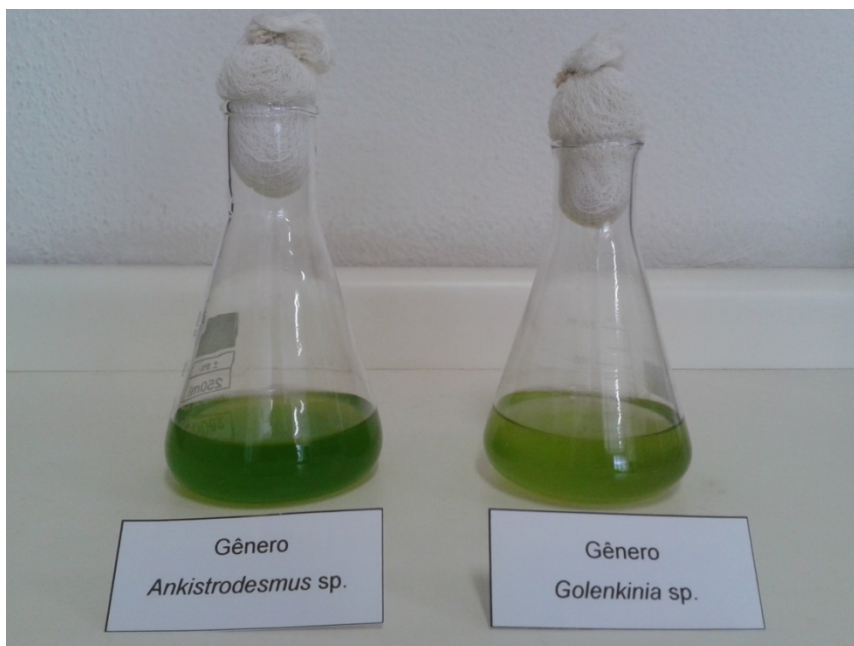


Figura 1 - Frascos Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de cultivo dos gêneros *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp.

2.1.1.2 Curva de crescimento

A fim de quantificar o crescimento das microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., foi levantada a sua curva de crescimento através do método de quantificação por medida da massa seca.

Para cada organismo, foram separados 10 cadinhos de porcelana iguais (Chiarotti, M-34, Brasil). Estes foram colocados na estufa à 100°C durante 24 horas. Após esse tempo os recipientes foram diretamente para o dessecador, por mais 2 horas, a fim de serem resfriados sem a interferência de agentes externos (poeira,

umidade, etc.). Em seguida, os mesmos tiveram as suas massas medidas em balança analítica (Mettler Toledo, AL 204, Espanha) e, com o auxílio de uma seringa, foram adicionados 20 mL da cultura, coletada em atmosfera estéril. Após mais 24 horas na estufa, os cadinhos foram transferidos para o dessecador e tiveram as suas massas medidas novamente. Este procedimento se repetiu durante 50 dias, com o mesmo cultivo, duas vezes a cada semana. A massa foi obtida a partir do balanço:

$$\text{Massa}_{\text{cadinho cheio}} - \text{Massa}_{\text{cadinho vazio}} = M_{\text{células}}$$

A partir daí, foi possível construir a curva de crescimento das células *versus* o tempo definindo-se, entre outras, a fase exponencial do crescimento de cada microalga. Este procedimento foi útil para que se pudesse identificar as distintas fases do crescimento, garantindo-se que todos os experimentos posteriores fossem conduzidos com células microbianas no mesmo estado metabólico.

2.1.1.3 Microscopia ótica das microalgas

A fim de verificar a morfologia e a pureza dos cultivos das microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., as mesmas foram microfotografadas.

Uma alíquota contendo 10 mL de cada cultura foi centrifugada. Foram utilizadas lâmina e lamínula para deposição de duas gotas do concentrado de células oriundas da centrifugação, utilizando uma seringa estéril para cada gênero. A lâmina foi inserida no microscópio (Carl Zeiss, Axioscop 40 FL, Alemanha) e fotografada com aumento de 400x em relação ao tamanho real.

2.1.2 Alginato de cálcio e imobilização das células

2.1.2.1 Produção dos pellets de alginato de cálcio

Pellets de alginato de cálcio foram preparados gotejando-se uma solução aquosa de alginato de sódio 4% m/v em uma solução aquosa de cloreto de cálcio

37% m/v, na proporção volumétrica de 1:1, com agitação constante de 90 rotações por minuto e uma velocidade de gotejamento de aproximadamente 110 gotas de solução aquosa de alginato de sódio 4% m/v por minuto (Motta, 2013).

As massas de alginato de sódio e cloreto de cálcio foram previamente medidas em balança analítica (Instrutherm, BD-150, Brasil). As soluções foram preparadas em bécheres, até total dissolução do soluto, e, em seguida, transferidas para balões volumétricos de vidro pyrex, classe A e completadas com água destilada.

Para o preparo da solução de alginato de sódio, fez-se necessário a utilização de uma manta de aquecimento para acelerar o processo de dissolução.

A unidade de produção dos *pellets* de alginato de cálcio, exibida na Figura 2, foi montada utilizando um funil de decantação, uma mangueira de 12,5 cm de comprimento, uma ponteira plástica, uma placa de agitação magnética (Quimis, Q-261-12, Brasil), uma base com haste e uma garra de argola.



Figura 2 - Unidade de produção dos *pellets* de alginato de cálcio.

Após 1 hora do término do processo, os *pellets* foram lavados com água destilada e, posteriormente, armazenados na geladeira em um bécher contendo solução aquosa de cloreto de cálcio (3,7% m/v).

2.1.2.2 Imobilização de células de *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. em *pellets* de alginato de cálcio

Preliminarmente as culturas de *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. com 18 dias de idade foram centrifugadas em tubos Falcon de 50 mL a 4000 rotações por minuto durante 15 minutos. Esta etapa foi realizada em uma centrífuga (Hermle, Z206A, Alemanha). O concentrado resultante da decantação foi adicionado à solução aquosa de alginato de sódio 4% m/v. Foi utilizado o mesmo volume de cultura para o mesmo volume de solução de alginato de sódio que se desejou preparar.

A adição do concentrado de células ao alginato de sódio foi feita depois da dissolução total deste, e antes de levar a mistura ao balão volumétrico. Em seguida, encheu-se o balão volumétrico de vidro Pyrex, classe A, completando-se o volume com água destilada e transferindo-se para o funil de decantação, da unidade de produção dos *pellets* de alginato.

De acordo com a Figura 3, essa mistura foi gotejada em uma solução aquosa de cloreto de cálcio 37% m/v, na proporção volumétrica de 1:1 e com agitação constante de 90 rotações por minuto e uma velocidade de gotejamento de aproximadamente 110 gotas da mistura de solução aquosa de alginato de sódio 4% m/v com o concentrado de células, por minuto.

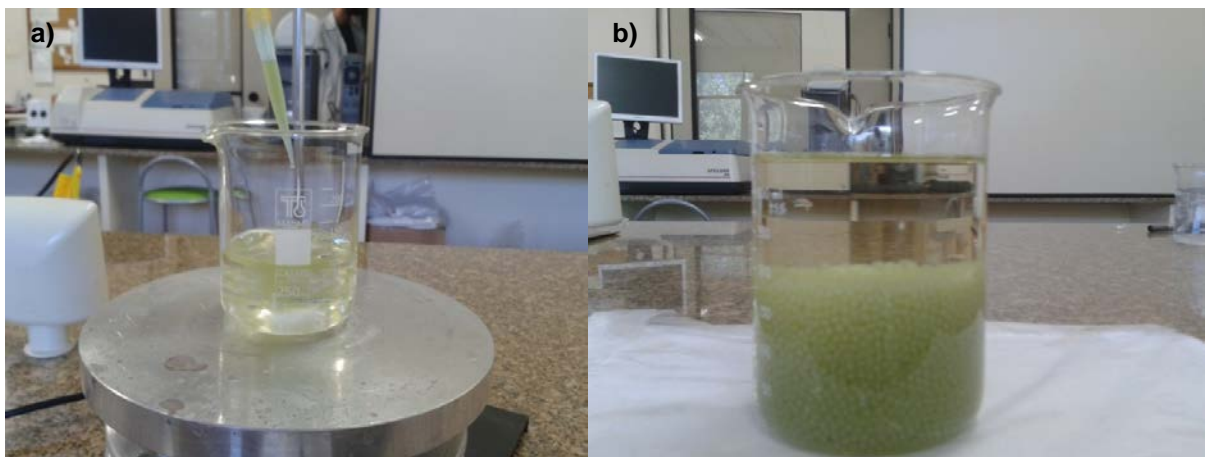


Figura 3 - Imobilização das células de *Golenkinia* sp. em pellets de alginato de cálcio. a) formação dos pellets. b) Células de *Golenkinia* sp. imobilizadas.

Depois de uma hora, os pellets com *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas foram lavados com água destilada em abundância e, posteriormente, armazenados na geladeira (nos respectivos bécheres), em solução aquosa de cloreto de cálcio 3,7% m/v.

2.2 Soluções de La (III)

Para cada estudo, foram preparadas soluções padrão de cloreto de lantânio heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), em água destilada utilizando balão volumétrico de vidro Pyrex, classe A, nas devidas concentrações, as quais estão especificadas na sequência dos experimentos.

O pH das soluções de lantânio foi ajustado para 4,5 em medidor de pH digital (Phtek, PHS-3B, Japão) a fim de garantir a configuração iônica do lantânio (La^{3+}), de acordo com Kusaka *et al.* (1998).

A determinação das concentrações de lantânio foi feita no Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular (UERJ), em espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES (Quimis, Q216-11EX, Brasil), com nível de confiança de 95%.

2.3 Estudos em batelada

Ambos os estudos, cinético e de equilíbrio, foram realizados em agitador rotatório (Tecnal, TE-420, Brasil) com temperatura fixa de 30°C e rotação de 100 rpm.

Para tais experimentos foram empregadas as culturas de *Ankistrodesmus* sp. e de *Golenkinia* sp. livres, os pellets de alginato livres de células (puros) e as células de *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas. Todos os experimentos em regime de batelada foram realizados em triplicata.

2.3.1 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado a fim de determinar o tempo necessário para que o íon metálico contido na solução e a biomassa pudessem entrar em equilíbrio.

Inicialmente foi medida uma massa de 0,267 g de cloreto de lantânio heptahidratado para o preparo de uma solução de La (III) na concentração de 100 mg/L (0,72 mmol/L La³⁺) em balão volumétrico de vidro Pyrex, classe A de um litro. Da solução padrão, 100 mL foram diluídos para obter uma solução de 10 mg/L (0,072 mmol/L) do metal.

Após o preparo das soluções, concentrada e diluída, foram medidos os valores de pH de ambas, e ajustados para 4,5. Além disso, uma alíquota de solução de La (III), nas respectivas concentrações, foi coletada em dois tubos Falcon de 15 mL para posterior determinação de La (III) por ICP-OES.

Foram separadas 18 garrafas de polietileno de baixa densidade, de 500 mL, para cada gênero de microalga. Cada garrafa foi rotulada (célula, tempo e concentração) e preenchida com 50 mL solução de La (III).

Foi estabelecida a utilização de dez *pellets* para todos os experimentos em batelada com alginato de cálcio – puro e com células imobilizadas.

2.3.1.1 Experimento cinético com as células livres

As culturas de *Ankistrodesmus* sp. e de *Golenkinia* sp. foram empregadas com 16 e 18 dias de crescimento para os experimentos nas concentrações de 10 mg/L e de 100 mg/L, respectivamente. 1 mL de células foi coletado usando seringas estéreis em câmara de fluxo laminar e transferido para as garrafas, as quais foram prontamente colocadas no agitador rotatório, com temperatura previamente estabilizada. No experimento cinético foram considerados os tempos de 1, 2, 5, 10, 15 e 30 minutos.

No final de cada intervalo, a solução contendo o micro-organismo foi imediatamente filtrada em papel de filtro convencional em funil de haste longa, para

tubos Falcon de 15 mL, visando interromper a interação do elemento com as estruturas superficiais das microalgas livres.

Com o intuito de evitar a possível precipitação do metal, uma gota de solução de ácido nítrico 65% v/v foi adicionada em cada tubo (Turner *et al.*, 1981). As amostras foram enviadas para a determinação da concentração de La (III) residual por ICP-OES.

2.3.1.2 Experimento cinético com *pellets* de alginato puro e com as células imobilizadas

Os *pellets* produzidos, conforme anteriormente mencionado, foram retirados da solução de cloreto de cálcio 3,7% m/v, lavados em abundância com água destilada (para remoção do cálcio de sua superfície), separados em copos de poliestireno de 50 mL e inseridos nas garrafas com o auxílio de uma espátula. As garrafas foram prontamente inseridas no agitador rotatório e, a partir daí, o procedimento foi semelhante ao com as células livres.

2.3.2 Estudo do Equilíbrio

O estudo do equilíbrio foi feito a fim de estabelecer a capacidade máxima de captação de La (III) pelas biomassas no tempo determinado a partir do estudo cinético.

Inicialmente foi medida uma massa de 2,67 g de cloreto de lantânio heptahidratado para o preparo de uma solução de La (III) na concentração de 1000 mg/L (7,2 mmol/L La^{3+}) em balão volumétrico. A partir desta solução padrão, foram feitas diluições nas concentrações de 10 (0,072 mmol/L La^{3+}), 25 (0,18 mmol/L La^{3+}), 50 (0,36 mmol/L La^{3+}), 100 (0,72 mmol/L La^{3+}), 250 (1,8 mmol/L La^{3+}) e 500 (3,6 mmol/L La^{3+}) mg/L para a realização do experimento de equilíbrio.

Após o preparo das soluções, da mais concentrada a mais diluída, foram medidos os valores de pH, e ajustados para 4,5 em medidor de pH digital (Phtek, PHS-3B, Japão) a fim de garantir a configuração iônica do lantânio (La^{3+}). Além disso, uma alíquota de solução de La (III), nas respectivas concentrações, foi

coletada em seis tubos Falcon de 15 mL para posterior determinação da concentração de lantânio no equilíbrio, por ICP-OES.

Foram separadas 18 garrafas de polietileno de baixa densidade, de 500 mL, para cada gênero de microalga. Cada garrafa foi rotulada (célula e concentração) e preenchida com 50 mL solução de La (III).

2.3.2.1 Experimento de equilíbrio com as células livres

1 mL de células foi coletado usando seringas estéreis em câmara de fluxo laminar e transferido para as garrafas, as quais foram prontamente colocadas no agitador rotatório, com temperatura previamente estabilizada.

Após 1,5 h de contato, a solução contendo o micro-organismo foi imediatamente filtrada em papel de filtro convencional em funil de haste longa, para tubos Falcon de 15 mL.

Com o intuito de evitar a precipitação do metal, uma gota de solução de ácido nítrico 65% v/v foi adicionada em cada tubo. As amostras foram enviadas para a determinação da concentração de La (III), no equilíbrio, por ICP-OES.

2.3.2.2 Experimento de equilíbrio com *pellets* de alginato puro e com as células imobilizadas

Os *pellets* foram retirados da solução de cloreto de cálcio 3,7% m/v, lavados em abundância com água destilada, separados em copos de poliestireno de 50 mL e inseridos nas garrafas com o auxílio de uma espátula. Imediatamente os frascos foram colocados no agitador rotatório, com temperatura previamente estabilizada. A partir daí, o procedimento foi similar àquele com as células livres.

2.4 Estudo em regime contínuo

O estudo em regime contínuo foi realizado baseando-se nos resultados obtidos nos estudos em batelada, que serão discutidos posteriormente.

Este ensaio dinâmico foi testado em um reator de leito fixo, empregando, em nível de bancada, uma coluna de acrílico com 40 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro interno, contendo três saídas laterais. Os testes foram realizados utilizando a segunda saída lateral, com alcance de 20 cm de altura (Figura 4).

Foram preparados 450 ml de solução de cloreto de cálcio 37% m/v e alginato de sódio 4% m/v, a fim de se produzir 318 cm³ de *pellets* para preenchimento da coluna. Os mesmos foram previamente lavados com água destilada em abundância e introduzidos na coluna com o auxílio de um funil plástico, para se evitar a perda de carga anterior ao processo.

O experimento contínuo foi conduzido com os *pellets* de alginato puros e com as *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas em alginato de cálcio.

Quatorze litros de solução padrão na concentração de 150 mg/L (1,08 mmol/L) de La (III), a partir do cloreto de lantânio, foram preparados com água de abastecimento para os estudos com os *pellets* de alginato puros e também com a *Ankistrodesmus* sp. imobilizada. Por motivos de estoque, para o estudo com a *Golenkinia* sp. imobilizada foi preparado o mesmo volume, porém com o nitrato de lantânio (LaN₃O₉.6H₂O). Segundo Diniz e Volesky (2005b), os sais de cloreto e de nitrato de lantânio possuem comportamento similar de biossorção do metal captado.



Figura 4 - Coluna de leito fixo contendo *pellets* de alginato de cálcio.

O processo foi conduzido na unidade de operação contínua (Figura 5) por 8 h, com vazão de 25 mL/min em fluxo ascendente, utilizando uma bomba dosadora peristáltica (Milan, BP-601, Brasil), com o objetivo de obter parâmetros que permitissem avaliar o tempo de ruptura e de saturação do leito no tratamento de maiores volumes de efluente contendo La (III).

Durante o processo, foram feitas verificações na vazão, com o auxílio de um cronômetro e de uma proveta de vidro Pyrex, a fim de mantê-la sempre constante e igual a 25 mL/min.

Na primeira meia hora de processo, uma amostra foi retirada a cada cinco minutos – a fim de verificar a possível saturação do sistema, nos primeiros minutos de operação – e, após, a cada 30 minutos, sem repetições, a fim de analisar o desempenho do adsorvente por meio da análise das curvas de ruptura. Os processos de transferência do íon para a superfície dos adsorventes (livres ou não) são dependentes da difusão e/ou reação com a superfície do sólido (Calero *et al.*, 2009).

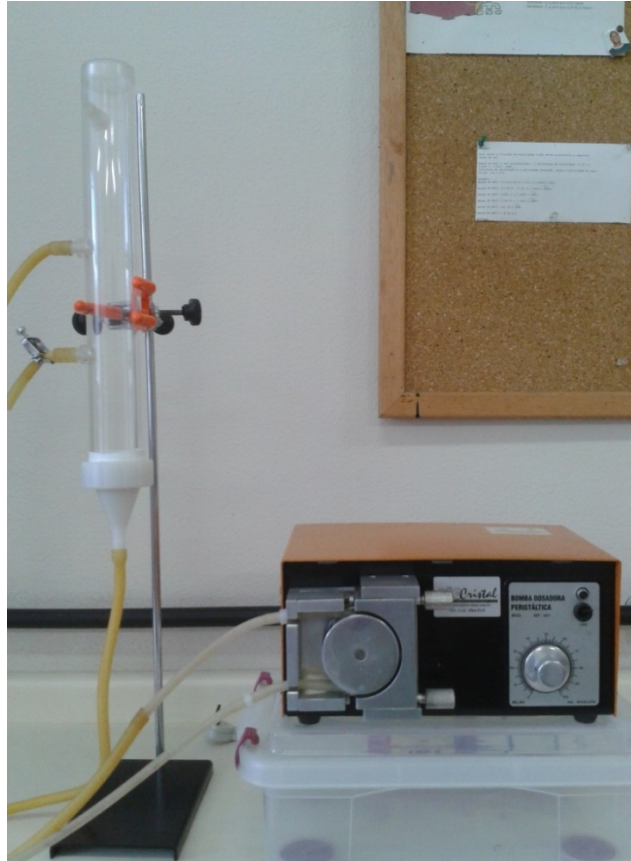


Figura 5 - Unidade de operação em regime contínuo.

Com o intuito de evitar a possível precipitação do metal, uma gota de solução de ácido nítrico 65% v/v foi adicionada em cada tubo. As amostras foram enviadas para a determinação da concentração de La (III) residual por ICP-OES.

2.5 Modelagem cinética e do equilíbrio nos processos em batelada e dinâmico

Para cada processo, em batelada e dinâmico, fez-se necessário a utilização de modelos que predissessem, com bom ajuste dos dados, os resultados da etapa experimental de cada estudo.

Para tais modelos propostos, foram feitas avaliações estatísticas (coeficiente de determinação e gráfico de resíduos) com o objetivo de confirmar se tais equações se aplicavam aos resultados experimentais. O aplicativo OriginPro 8 foi empregado para a geração dos gráficos e para a utilização das ferramentas estatísticas.

2.5.1 Processos em batelada

A quantidade de lantânio adsorvido por unidade de biomassa livre ou imobilizada ou por alginato de cálcio puro (mmol La³⁺/g bioissorvente) foi calculada pela Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{w \times 1000} \quad (1)$$

onde, q_t é a capacidade de sorção de lantânio no tempo t (mmol La³⁺/g bioissorvente), C_0 e C_t (mmol/L) são as concentrações inicial e residual de lantânio na solução e nos tempos t_0 e t , respectivamente; V é o volume de solução de lantânio (mL) e w é a massa de bioissorvente (g).

2.5.1.1 Modelos cinéticos

De modo a testar os dados experimentais e investigar o mecanismo de bioissorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem foram usados; tanto para as células livres e imobilizadas em *pellets* de alginato de cálcio, quanto para os *pellets* de alginato de cálcio puros.

O modelo de pseudo-primeira ordem ou modelo de Lagergren (Unlü e Ersoz, 2006), na forma linearizada, é dado pela Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (2)$$

onde, q_e (mmol/g) é a capacidade de sorção de lantânio no equilíbrio e k_1 (min⁻¹) é a constante de equilíbrio da velocidade de reação do modelo de pseudo-primeira ordem.

Após a construção da curva $\log(q_e - q_t)$ versus t e a obtenção da equação da reta, os valores dos parâmetros q_e e k_1 foram fornecidos pelo coeficiente linear e angular, respectivamente.

O modelo de segunda ordem (Ho e McKay, 2000), linearizado, é expresso segundo a Equação 3.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (3)$$

onde, K_2 ($\text{g} / \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante de equilíbrio da velocidade de reação do modelo de segunda ordem.

Após a construção da curva t/q_t versus t e a obtenção da equação da reta, os valores dos parâmetros q_e e k_2 foram fornecidos pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

A adequação de ambos os modelos aos dados experimentais pôde ser verificada avaliando matematicamente se estes dados experimentais se distribuíam sobre uma reta (oriunda do modelo linearizado), de forma não tendenciosa, alcançando um coeficiente de determinação (r^2) próximo a 1.

2.5.1.2 Modelos de equilíbrio

A avaliação quantitativa da biossorção do lantânio pelas células de *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. livres e imobilizadas em *pellets* de alginato de cálcio e pelos *pellets* de alginato de cálcio puros, foi realizada através das isotermas de adsorção previstas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de descrever o sistema de biossorção.

A descrição matemática linear da isoterma de Langmuir (Aksu, 2001) é dada pela Equação 4.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \times k_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

onde $q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g) é a capacidade máxima de sorção e K_L (L/mmol) é a constante de Langmuir que indica a afinidade do biossorvente pelo metal.

Após a construção da curva $1/C_e$ versus $1/q_e$ e a obtenção da equação da reta, os valores dos parâmetros $q_{\text{máx}}$ e k_L foram fornecidos pelo coeficiente linear e angular, respectivamente.

A forma linearizada da equação de Freundlich (Volesky, 2003b) é dada pela Equação 5.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (5)$$

onde k_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do metal e n é a constante referente à intensidade de adsorção.

Após a construção da curva $\log C_e$ versus $\log q_e$ e a obtenção da equação da reta, os valores dos parâmetros k_F e n foram fornecidos pelo coeficiente linear e angular, respectivamente.

A adequação de ambos os modelos aos dados experimentais pôde ser verificada avaliando matematicamente se estes dados experimentais se distribuíam sobre uma reta (oriunda do modelo linearizado), de forma não tendenciosa, alcançando um coeficiente de determinação (r^2) próximo a 1.

2.5.2 Processo contínuo (dinâmico)

Para o processo contínuo, foram gerados dois gráficos: da razão entre a concentração final e a inicial *versus* o volume e o da eficiência *versus* tempo. O cálculo da eficiência de captação do metal pela biomassa (E_f), em porcentagem, no tempo t é dado pela Equação 6.

$$E_f = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

onde C_0 e C_t são a concentração inicial de La (III) e a concentração de equilíbrio de La (III) no tempo, respectivamente.

Analisando esses gráficos é possível estimar onde se localiza o ponto de saturação no processo dinâmico de biossorção; sendo o primeiro quando se atinge

um patamar de equilíbrio, e o segundo a partir do decréscimo da eficiência de captação com o tempo; ou seja, quando C_t tende a C_0 .

Não foi aplicado nenhum modelo matemático para prever teoricamente os parâmetros do experimento contínuo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curva de crescimento

As curvas de crescimento das biomassas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. encontram-se apresentados na Figura 6. Os resultados indicam que as duas biomassas cresceram durante 35 dias, sendo que a *Ankistrodesmus* sp. atingiu uma concentração máxima de 0,72 g/L, enquanto que a *Golenkinia* sp. chegou a um máximo de 0,65 g/L de concentração neste mesmo período. Pode-se verificar a ausência de fase lag no crescimento (fase de adaptação ao ambiente), uma vez que repiques sucessivos da cultura original vinham sendo realizados.

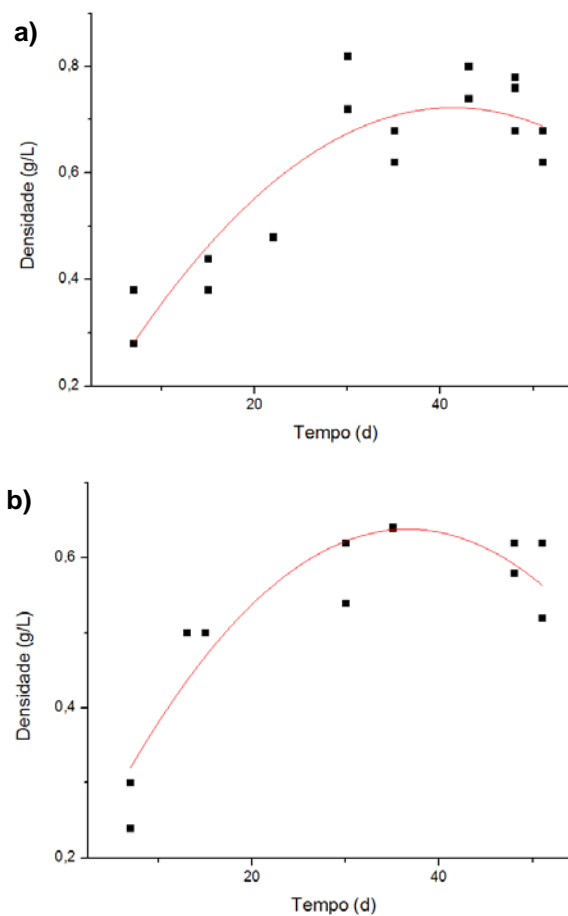


Figura 6 - Curvas de crescimento: a) *Ankistrodesmus* sp. b) *Golenkinia* sp.

Também é possível observar que a fase exponencial de crescimento aconteceu entre 10 e 20 dias para ambas as culturas, período esse em que as células estão no mesmo estado metabólico, indicando ser o melhor intervalo para o cultivo e para o emprego das células nos experimentos realizados.

Esses dados estão em concordância com a curva de crescimento microbiano teórica, que pode ser observada na Figura 7, na qual ilustra as fases relativas à evolução das células *versus* o tempo, indicando onde se determina a fase exponencial de crescimento (Sant'Anna Junior, 2010).

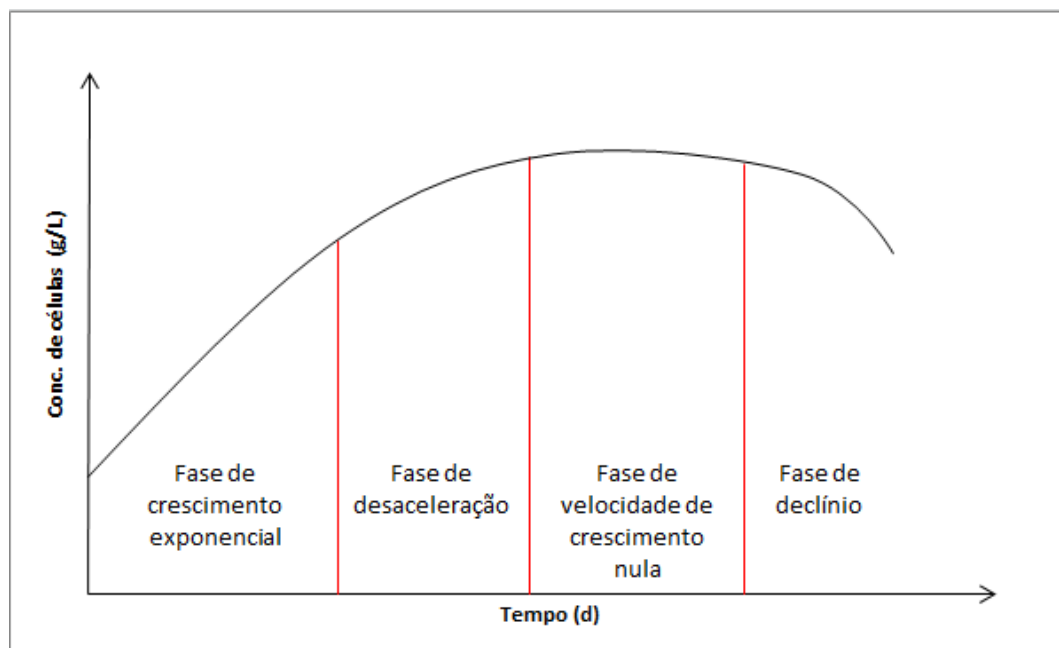


Figura 7 - Variação temporal do micro-organismo em um biorreator. Adaptado de Sant'Anna Junior (2010).

Comparando as condições ambientais, físicas e químicas para o crescimento das células (luz, temperatura, pH e meio de cultura) com os trabalhos de Convert *et al.* (2009) e Pérez *et al.* (2008) pode-se verificar que o pH e a temperatura ótimos para o crescimento das microalgas (7,8 e 20-23°C respectivamente) ficaram muito próximo do observado neste estudo. Além disso, segundo Brown *et al.* (1997), a luz é o fator primordial para o crescimento das microalgas, confirmando a importância de manter a cultura em ambiente adequado com foto período controlado.

Sipaúba-Tavares *et al.* (2009) estudaram o comportamento da *Ankistrodesmus gracilis* em relação ao seu crescimento nos meios de cultura CHU₁₂ e de macrófita+NPK e verificaram que a fase exponencial desta célula foi entre o 5º

e 11^o dia e entre o 3^o e 12^o dia respectivamente, com posterior declínio em ambos os meios. Essa diferença de tempo da fase de crescimento obtido na literatura com a atual pesquisa pode ser decorrente dos diferentes meios de cultura. No estudo de Cometti e Neto (2011), a microalga *Golenkinia radiata* foi cultivada em meio ASM-1 durante 28 dias e mostrou bom desempenho, embora em um mês não tivesse alcançado seu pico máximo de crescimento; o que acorda com o presente trabalho.

Os resultados obtidos nesta pesquisa, com relação ao crescimento celular, foram bastante satisfatórios; não se contrapondo aos observados na literatura.

3.2 Microscopia ótica das microalgas

As micrografias dos gêneros *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. estão apresentadas na Figura 8. É possível observar que a microalga *Ankistrodesmus* sp. apresenta distribuição de células com poucos indivíduos, dispostos cruciada ou radialmente. De acordo com o trabalho de Rodrigues *et al.* (2010), esta espécie tem forma fusiforme, alongada, reta, afinando gradualmente em direção aos ápices. Por outro lado, é fácil notar que a microalga *Golenkinia* sp. é esférica, solitária, e de livre flutuação; da mesma forma que foi verificado por Shubert (2003).

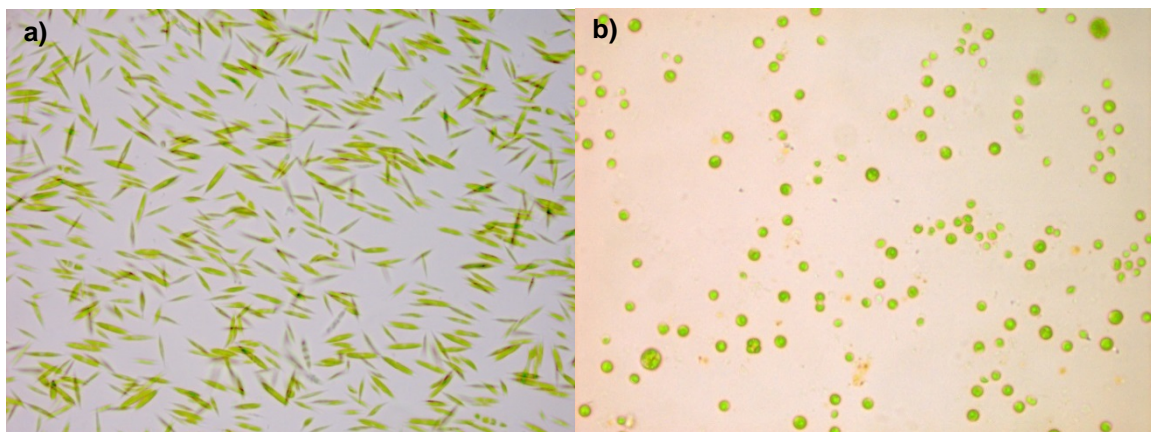


Figura 8 - Foto micrografada dos gêneros: a) *Ankistrodesmus* sp. b) *Golenkinia* sp.

Os resultados confirmam a pureza de ambas as culturas com relação à presença de outras espécies, corroborando com os estudos de Blanken *et al.* (2013), pois, segundo eles, biorreatores fechados proporcionam um maior grau de controle

sobre os parâmetros do processo, tais como o aumento da produtividade e a proteção contra espécies invasoras.

3.3 Estudos em batelada

3.3.1 Estudo cinético

Os resultados do estudo cinético com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. livres, empregando-se solução de La (III) nas concentrações de 10 e 100 mg/L respectivamente, encontram-se apresentados na Figura 9. Pode-se observar que os resultados indicam que o equilíbrio foi atingido em curtos períodos para a *Ankistrodesmus* sp. livre e no primeiro minuto para a *Golenkinia* sp. livre, onde se observou a estabilização da capacidade de sorção de lantânio no equilíbrio (q_e), indicando não ser necessária a aplicação dos modelos cinéticos para a determinação teórica de q_e . Deste modo, os valores de q_e foram somente determinados graficamente e estão exibidos na Tabela 3.

Com relação ao trabalho de Vieira *et al.* (2007) pôde-se verificar que o tempo para o equilíbrio entre o íon Pb (II) e a alga marinha *Sargassum filipendula* também foi extremamente rápido, sendo alcançado no primeiro minuto, logo, não podendo ser modelado. Entretanto, Palmieri *et al.* (2002) estudaram a bioissorção de La (III) pela *Sargassum filipendula* e alcançaram o equilíbrio nos primeiros 40 minutos de processo. Da mesma forma, Vijayaraghavan *et al.* (2009) e Xu *et al.* (2011) realizaram experimentos de bioissorção do La (III) utilizando partículas da casca do caranguejo e *Agrobacterium* sp. HN1 como bioissorventes e alcançaram o equilíbrio nos primeiros 60 e 30 minutos, respectivamente, podendo assim, aplicarem os modelos cinéticos para determinar teoricamente a capacidade de sorção de La (III) no equilíbrio (q_e). Palmieri *et al.* (2000) estudaram a bioissorção do Nd (III) pelas microalgas *Ankistrodesmus gracilis* e *Ankistrodesmus densus*, e observaram que o equilíbrio foi atingido em 2 horas. O estado da biomassa (viva ou não viva), os tipos de biomateriais, a especiação do íon metálico na solução e as condições do meio, influenciam no mecanismo de bioissorção dos metais de terras raras (Das e Das *et al.*, 2013).

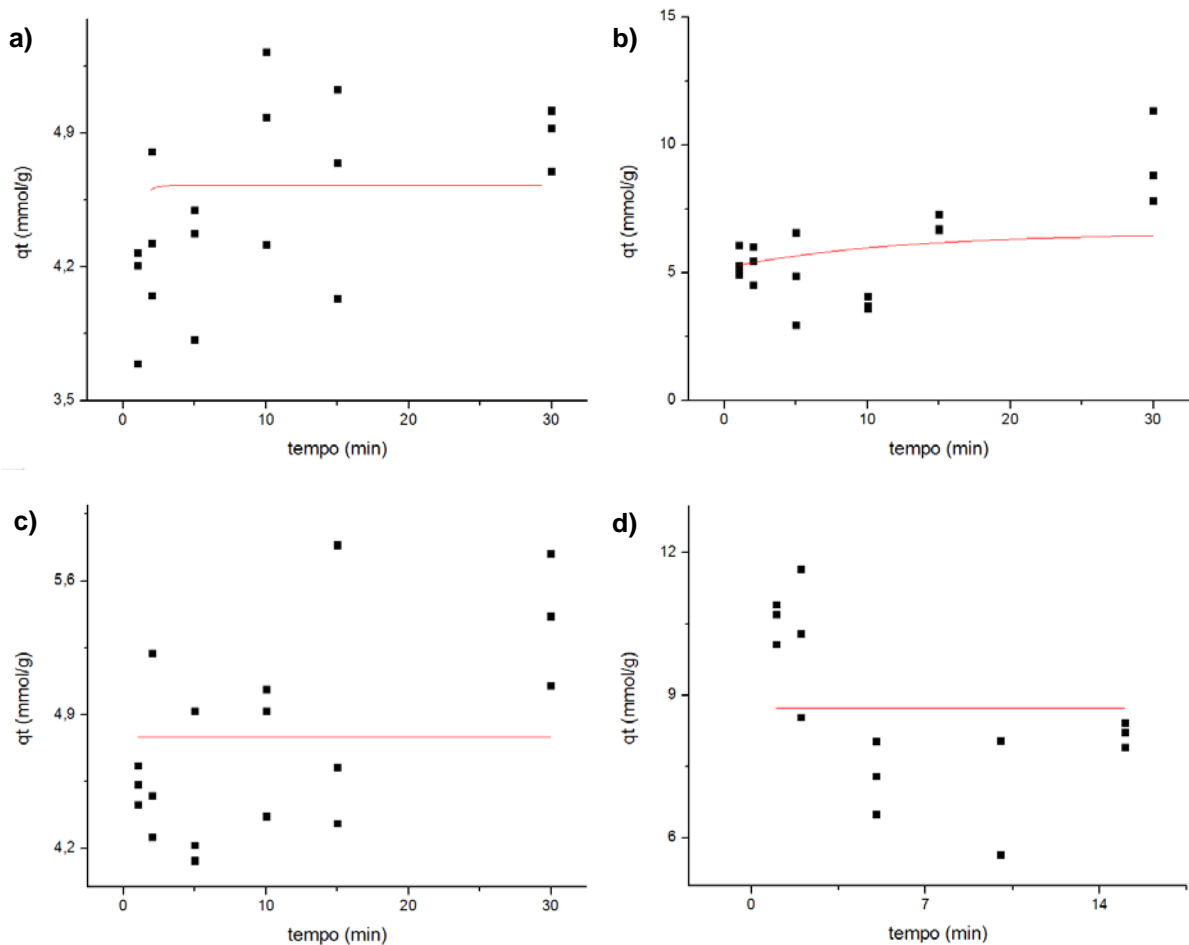


Figura 9 - Resultados do estudo cinético realizado com as células *Ankistrodesmus* sp. livres (a, b) e *Golenkinia* sp. livres (c, d) em solução de La (III) nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.

No presente trabalho, uma possível explicação para a adsorção rápida do metal pela biomassa é que esse fenômeno seja um resultado típico de biossorção onde a remoção do íon da solução é devido às interações puramente físico-químicas entre a superfície da biomassa e o metal em solução (Akhtar *et al.*, 2008). Ainda, de acordo com o trabalho realizado por Goyal *et al.* (2003), o processo de biossorção por células vivas ocorre em dois estágios: no primeiro, os íons metálicos são rapidamente adsorvidos na superfície das células através de interação entre o metal e os grupos funcionais existentes na camada externa da parede celular (adsorção). No segundo estágio, os íons metálicos ganham acesso à membrana celular e ao citoplasma da célula (bioacumulação). Entretanto, Evans (1983) afirmou em seu trabalho que, pelo fato dos lantanídeos serem elementos densos, eles são capazes de ligar-se à membrana celular de células vivas, porém não penetrá-la (embora se

liguem facilmente no citoplasma de células mortas). Contudo, segundo Kratochvil e Volesky (1998), o primeiro estágio é responsável por cerca de 90% da imobilização do metal no processo de biossorção utilizando algas como biossorvente. Aksu (2001) ressaltou a vantagem dessa rápida captação em aplicações práticas, destacando que, desta forma, menores volumes de reatores podem ser utilizados.

Para o estudo cinético com os *pellets* de alginato de cálcio puros, empregando-se solução de La (III) nas concentrações de 10 e 100 mg/L respectivamente, os resultados encontram-se apresentados na Figura 10. Pode-se observar que esta biomassa apresentou o mesmo comportamento que as células livres, ou seja, o equilíbrio foi atingido no primeiro minuto nas duas concentrações, onde se observou a estabilização de q_e , indicando não ser necessária a aplicação dos modelos cinéticos para a sua determinação teórica. Deste modo, os valores de q_e foram somente determinados experimentalmente e constam na Tabela 3.

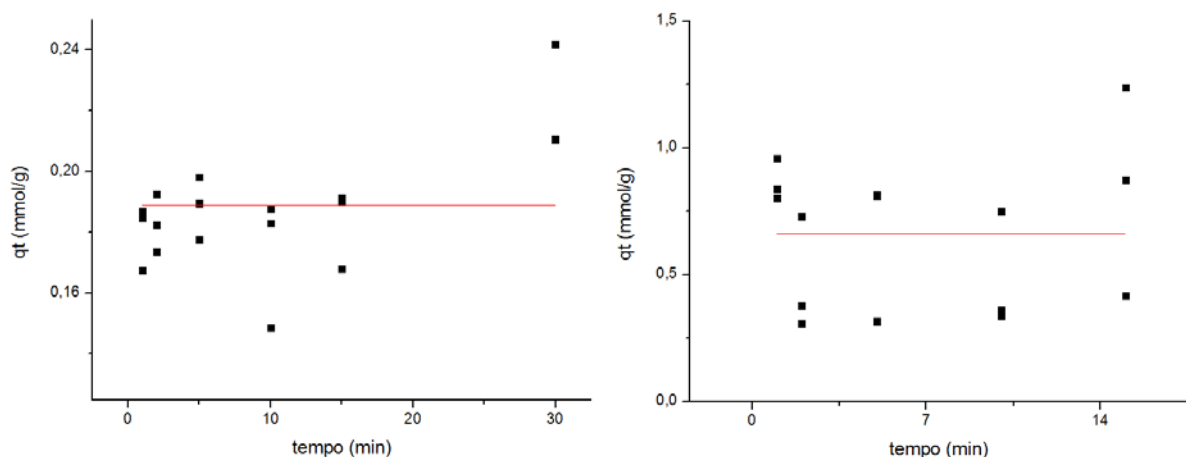


Figura 10 - Resultados do estudo cinético realizado com os *pellets* de alginato de cálcio puros, em solução de La (III), nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.

Com relação aos trabalhos de Al-Rub *et al.* (2004) e Vijaya *et al.* (2008) no estudo da biossorção de Ni (II), e de Ozdemir *et al.* (2005), com Cd (II) e Co (II), utilizando *pellets* de alginato puro como biossorvente, pôde-se verificar que o tempo de equilíbrio foi na faixa de 60 a 90 minutos, portanto, maior que o observado no presente trabalho.

O alginato possui componentes ligantes muito semelhantes aos da superfície das microalgas uma vez que esse biossorvente é propriedade intrínseca da espécie, especialmente das macroalgas marrons (Davis *et al.*, 2003). Neste sentido, os

pellets de alginato de cálcio contêm alto teor de grupos carboxila, que representam aproximadamente 70% dos sítios ativos disponíveis para captação dos íons metálicos (Davis *et al.*, 2003; Bai *et al.*, 2013). Uma explicação cabível para esta velocidade no alcance do equilíbrio utilizando *pellets* de alginato como bioissorvente, é que essas semelhanças tenham colaborado para o mesmo comportamento que tiveram as células livres, quando o metal estudado foi o lantânio.

Os resultados do estudo cinético com células de *Ankistrodesmus sp.* e *Golenkinia sp.* imobilizadas em alginato de cálcio, empregando-se solução de La (III) nas concentrações de 10 e 100 mg/L respectivamente, encontram-se apresentados na Figura 11. Pode-se observar que no estudo cinético com a biomassa *Ankistrodesmus sp.* imobilizada, utilizando a concentração de 10 mg/L de La (III), os resultados indicam que o equilíbrio foi atingido nos primeiros instantes, onde se observou a estabilização de q_e ; indicando não ser necessária a aplicação dos modelos cinéticos para a sua determinação. Deste modo, o q_e foi determinado graficamente e seus valores estão contidos na Tabela 3. Em contrapartida, os resultados do estudo empregando 100 mg/L de La (III) indicam que o tempo necessário para atingir o equilíbrio mostrou-se crescente até a estabilização de q_e ; indicando, portanto, que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi igual 30 minutos. Neste caso, foi possível aplicar os modelos cinéticos, onde foi observado que a equação que melhor se adequou aos resultados experimentais foi a do modelo de segunda ordem, de acordo com o coeficiente de determinação (r^2) apresentado na Tabela 3 e com o gráfico de resíduos (Figura 12). Uma comparação com o q_e experimental e o q_e calculado a partir do modelo encontra-se destacadas também na Tabela 3.

Por outro lado, o estudo cinético com a *Golenkinia sp.* imobilizada, apresentou resultados inversos: no experimento com esta biomassa, utilizando a concentração de 10 mg/L de La (III), os resultados indicam que o tempo necessário para atingir o equilíbrio mostrou-se crescente até a estabilização de q_e ; indicando, portanto, que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi igual 15 minutos. Neste caso, foi possível aplicar os modelos cinéticos, onde foi observado que a equação que melhor se adequou aos resultados experimentais também foi a do modelo de segunda ordem, de acordo com o coeficiente de determinação (r^2) apresentado na Tabela 3 e com o gráfico de resíduos (Figura 12). Foi possível também fazer uma comparação

com o q_e observado experimentalmente e o q_e obtido pelo modelo, conforme ressaltado na Tabela 3. Em contrapartida, os resultados do estudo empregando 100 mg/L de La (III) indicam que o equilíbrio foi atingido nos primeiros instantes, onde se observou a estabilização de q_e ; indicando não ser necessária a aplicação dos modelos cinéticos para a sua determinação. Deste modo, o q_e foi determinado graficamente e está contido na Tabela 3.

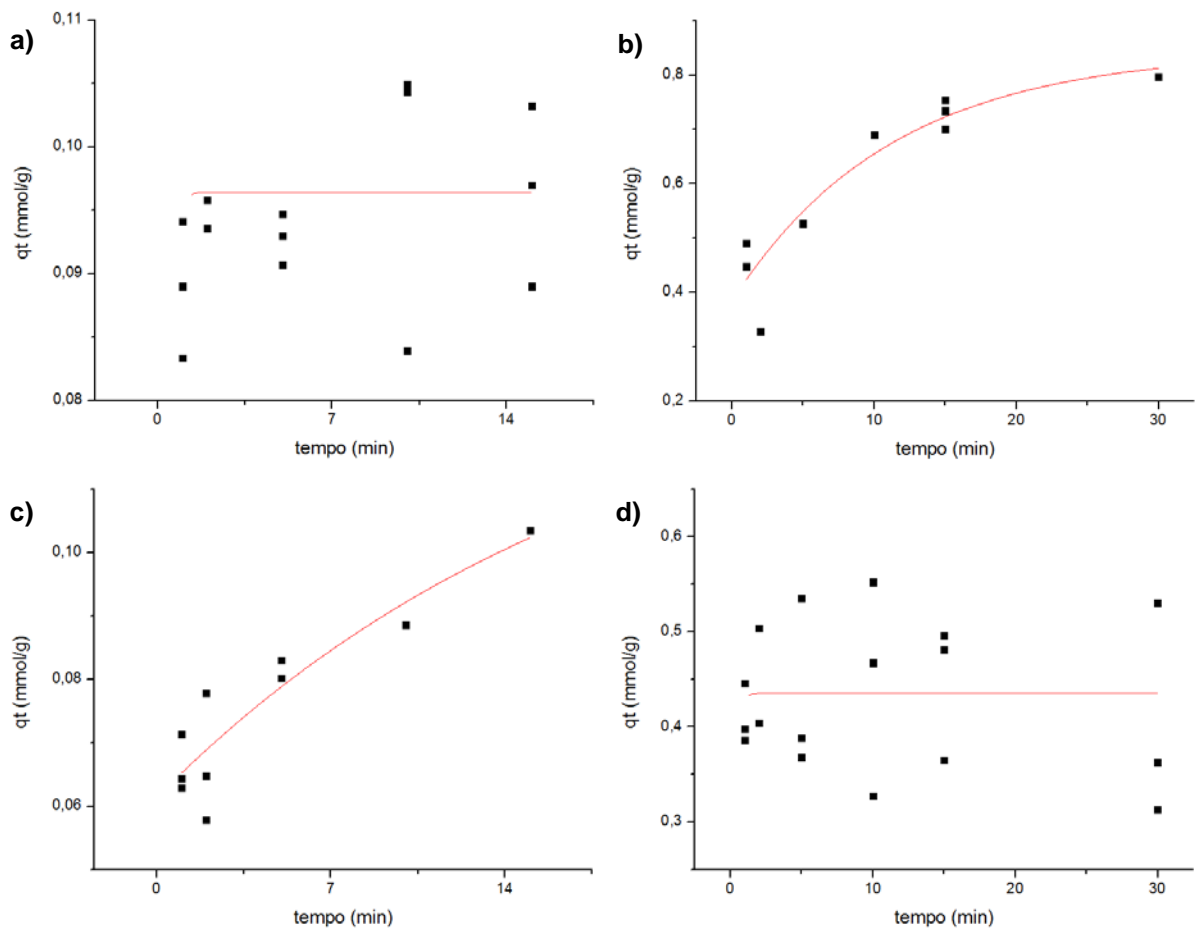


Figura 11 - Resultados dos estudos cinéticos realizados com as células de *Ankistrodesmus sp.* (a, b) e *Golenkinia sp.* immobilizadas (c, d) em alginato de cálcio em solução de La (III), nas concentrações de 10 e 100 mg/L, respectivamente.

Com relação ao trabalho de Mehta e Gaur (2001), cujo estudo foi realizado utilizando a microalga *Chlorella vulgaris* immobilizada em alginato de cálcio para a remoção de Ni (II) e Cu (II) em baixas concentrações, e de Bayramoğlu *et al.* (2006), que estudaram a eficiência da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* immobilizada em alginato de cálcio para remoção de Cd (II), Hg (II) e Pb (II) de soluções aquosas,

pôde-se verificar que o tempo de equilíbrio foi de 60 minutos em ambas as pesquisas. No entanto, estudos realizados por Al-Rub *et al.* (2004), revelaram um tempo de equilíbrio de 120 minutos utilizando a mesma microalga, *Chlorella vulgaris*, imobilizada, para remoção de Ni (II). Akhtar *et al.* (2008) atingiram, em seus estudos com *Chlorella sorokiniana* imobilizada em esponja vegetal para adsorção de Cr (III), um tempo de equilíbrio de 20 minutos. Em todos os casos a cinética também seguiu o modelo de segunda ordem.

Existem diversos parâmetros os quais determinam a taxa de adsorção, tais como velocidade de agitação da fase aquosa e propriedades estruturais tanto do suporte quanto do bioissorvente (Bayramoğlu *et al.*, 2006). Sendo assim, o comportamento mais lento da velocidade de adsorção do La (III) pela *Ankistrodesmus* sp. e pela *Golenkinia* sp. imobilizadas em alginato de cálcio nas concentrações de 100 e 10 mg/L, respectivamente, pode ser atribuído às restrições encontradas pelo soluto de se difundir através da membrana do gel para chegar aos grupos funcionais sobre a superfície da biomassa encapsulada (Prakasham *et al.*, 1999).

Tabela 3 - Valores de q_e experimentais e calculados pelos modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem e Segunda ordem.

Biomassa	Conc. La (III) (mg/L)	q_e exp. (mmol/g)	Modelos cinéticos			
			Pseudo 1ª Ordem		2ª Ordem	
			q_e calc. (mmol/g)	r^2	q_e calc. (mmol/g)	r^2
<i>Akistrodesmus</i> sp. livre	10	4,63 ± 0,11	-	-	-	-
	100	6,55 ± 0,21	-	-	-	-
<i>Golenkinia</i> sp. livre	10	5,08 ± 0,13	-	-	-	-
	100	8,73 ± 0,49	-	-	-	-
Alginato puro	10	0,19 ± 0,01	-	-	-	-
	100	0,66 ± 0,08	-	-	-	-
<i>Ankistrodesmus</i> sp. imobilizada	10	0,10 ± 0,00	-	-	-	-
	100	0,84 ± 0,10	0,79 ± 0,04	0,81	0,82 ± 0,03	0,99
<i>Golenkinia</i> sp. imobilizada	10	0,14 ± 0,09	0,05 ± 0,00	0,89	0,11 ± 0,00	0,98
	100	0,44 ± 0,02	-	-	-	-

Nota-se que os valores de q_e experimental e q_e calculado ficaram bastante próximos. Esta constatação é mais um indicativo de que o modelo de Lagergren é o mais adequado para prever os dados experimentais do estudo cinético, comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem.

A análise dos resíduos é outro fator que contribui para verificar a adequação do modelo. Ela é frequentemente útil na verificação da suposição de que os erros sejam distribuídos de forma aproximadamente normal, com variância constante. Se os erros forem distribuídos normalmente, então aproximadamente 95% dos resíduos padronizados devem cair no intervalo (-2, +2) (Montgomery e Runger, 1999). Analisando a Figura 12, no caso da *Ankistrodesmus* sp. imobilizada, todos os pontos estão contidos dentro deste intervalo, confirmando assim que o modelo de segunda ordem é adequado. Entretanto, no caso da *Golenkinia* sp. imobilizada, não foi observado essa coerência. Montgomery e Peck *apud* Montgomery e Runger (1999) estudaram e explicaram que os resíduos que estiverem bem fora desse intervalo podem indicar a presença de um *outlier*, ou seja, uma observação que não é típica do resto dos dados. Entretanto, segundo eles, algumas vezes, *outliers* fornecem informações de interesse sobre circunstâncias não usuais, não devendo assim ser descartados. Uma vez que todos os outros fatores (r^2 e proximidade dos valores de $q_{\text{calc.}}$ com $q_{\text{exp.}}$) corroboraram para uma confiança dos resultados obtidos, é possível que o gráfico de resíduos para a *Golenkinia* sp. imobilizada esteja atrelado a essa exceção.

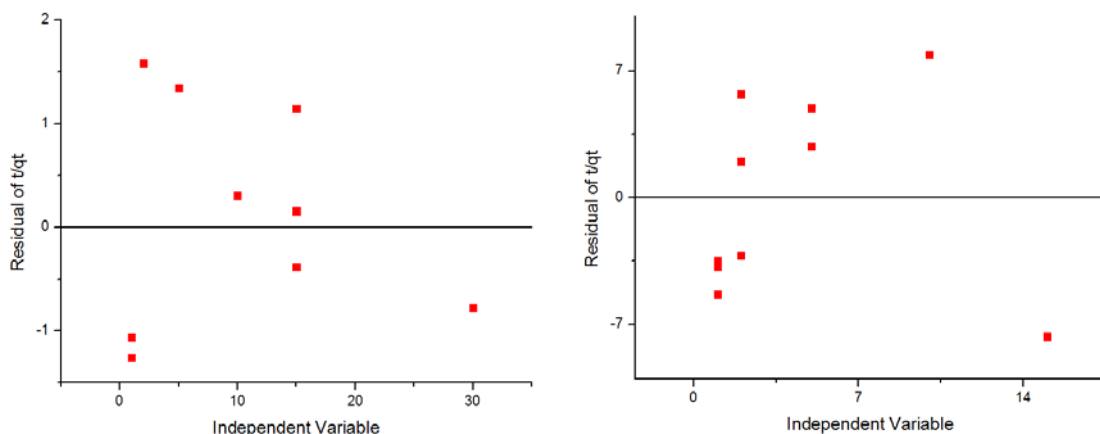


Figura 12 - Gráficos de Resíduos das biomassas *Ankistrodesmus* sp. imobilizadas em alginato para tratamento de uma solução de La (III) na concentração de 100 mg/L e *Golenkinia* sp. imobilizadas em alginato para tratamento de uma solução de La (III) na concentração de 10 mg/L a partir do modelo cinético de segunda ordem, respectivamente.

3.3.2 Estudo do equilíbrio

Os resultados do estudo do equilíbrio com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. livre e imobilizada, *Golenkinia* sp. livre e imobilizada e *pellets* de alginato de cálcio puros encontram-se na Figura 13. Pode-se observar que em todos os casos a capacidade máxima de sorção ($q_{m\acute{a}x}$) foi estabelecida. Os gráficos indicam que as quantidades de La (III) adsorvido foram crescentes até concentrações de equilíbrio em torno de 100 mg/L (0,72 mmol/L) e 150 mg/L (1,08 mmol/L) para a *Ankistrodesmus* sp. livre e imobilizada, respectivamente; 100 mg/L (0,72 mmol/L) e 50 mg/L (0,36 mmol/L) para a *Golenkinia* sp. livre e imobilizada, respectivamente; e 100 mg/L (0,72 mmol/L) para os *pellets* de alginato de cálcio puros. A partir desses valores, não ocorreu nenhum aumento significativo da quantidade de La (III) adsorvido por unidade de massa seca de adsorvente (q_e), atingindo-se desta forma um patamar de equilíbrio. Foram utilizadas as isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para predizer estes valores experimentais e observou-se que em todos os cinco testes o melhor modelo foi o de Langmuir. Os valores de $q_{m\acute{a}x}$, tanto os experimentais quanto os determinados pelo modelo, bem como os coeficientes de determinação, estão exibidos na Tabela 4.

Oliveira *et al.* (2011) realizaram um estudo de bio-sorção em batelada com dois elementos de terras raras – Sm (III) e Pr (III) – em *Sargassum* sp. e observaram valores de $q_{m\acute{a}x}$ de 0,65 e 0,71 mmol/g, respectivamente. Palmieri *et al.* (2002) trabalharam com a mesma biomassa, utilizando La (III) e obtiveram um $q_{m\acute{a}x}$ muito próximo (0,73 mmol/g). A isoterma de Langmuir ajustou-se bem para ambos os experimentos, com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Outro metal de terras raras, o Nd (III), foi estudado por Palmieri *et al.* (2000). Eles observaram que a *Ankistrodesmus gracilis* é muito eficiente para remoção desse metal em soluções aquosas, e realizaram experimentos de equilíbrio com a microalga *Monoraphidium* sp., obtendo um $q_{m\acute{a}x}$ de 10,48 mmol/g em um pequeno intervalo de tempo (2h). Este valor ficou muito próximo ao verificado neste trabalho pela biomassa *Ankistrodesmus* sp. Livre (10,43 mmol/g). Além disso, eles compararam essa eficiência com a do carvão ativado (0,44 mmol/g) e concluíram que as microalgas apresentaram os melhores resultados devido às características químicas e físicas de sua parede celular. Sert *et al.* (2008) obtiveram em seu trabalho de bio-sorção de La

(III) e C_e (III) por folhas de plantas orientais em pó, um $q_{\text{máx}}$ igual a 0,13 e 0,15 mmol/g, respectivamente, e observaram que o modelo de Langmuir também se adequou bem ao estudo do equilíbrio, com coeficientes de determinação muito próximos de 1.

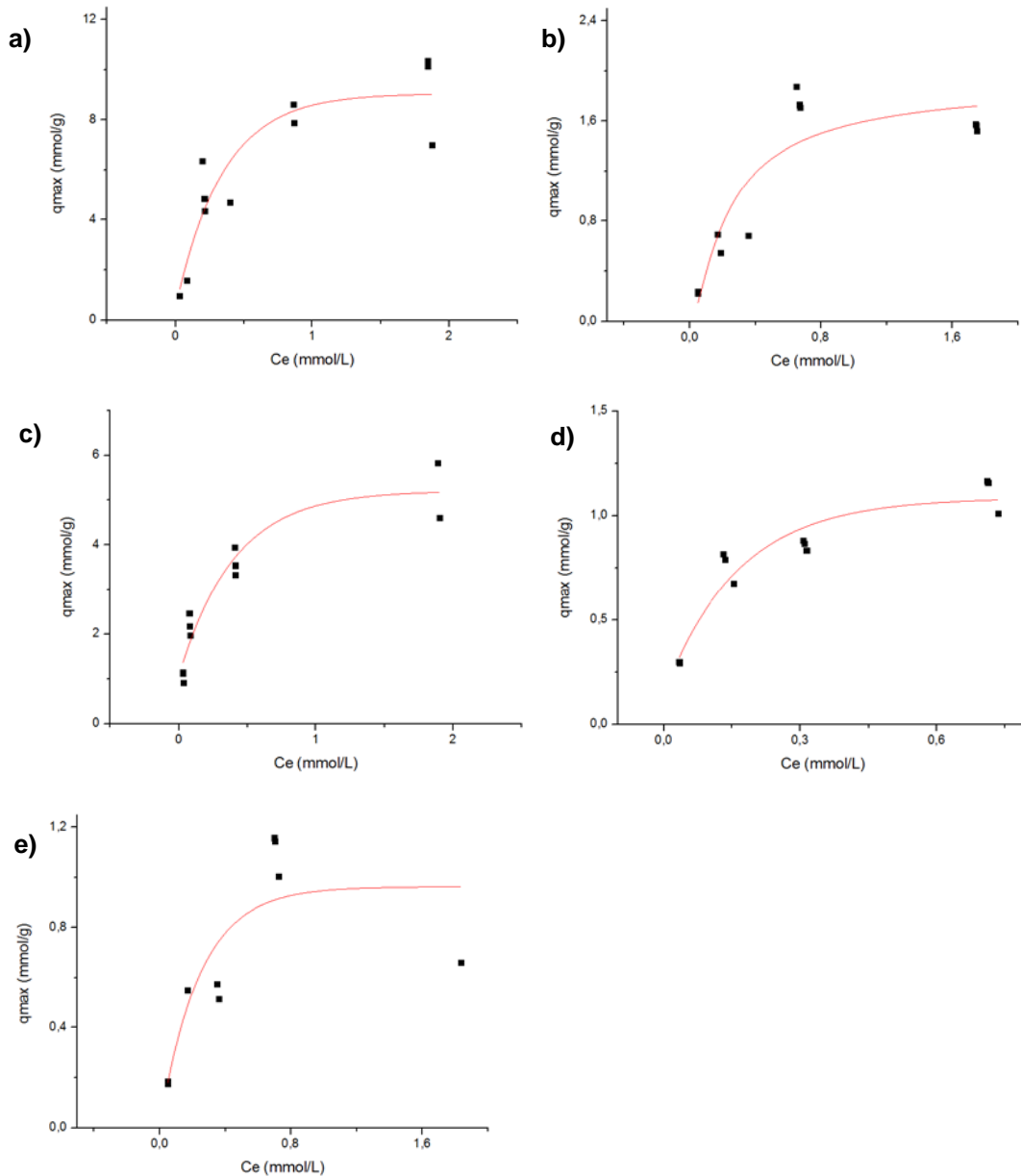


Figura 13 - Resultados dos estudos do equilíbrio realizados com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. livre e immobilizada (a, b), *Golenkinia* sp. livre e immobilizada (c, d) e *pellets* de alginato de cálcio puros (e) em solução de La (III).

As diferenças de absorção de metal são devido às propriedades de cada um dos biossorbentes, tais como a estrutura, os grupos funcionais e a área de

superfície. As microalgas, além de possuírem grande área superficial, possuem também, em sua parede celular, diversos grupos de ligação, tais como os ânions amina, carboxila, fosfato e sulfato (Palmieri *et al.*, 2000). A eficiência de captação também depende de fatores como o coeficiente de difusividade e a especiação do metal em solução; este último, diretamente relacionado com o pH do meio.

O ajuste dos resultados experimentais pelo modelo de Langmuir também foi verificado através da análise dos gráficos de resíduos, conforme a Figura 14.

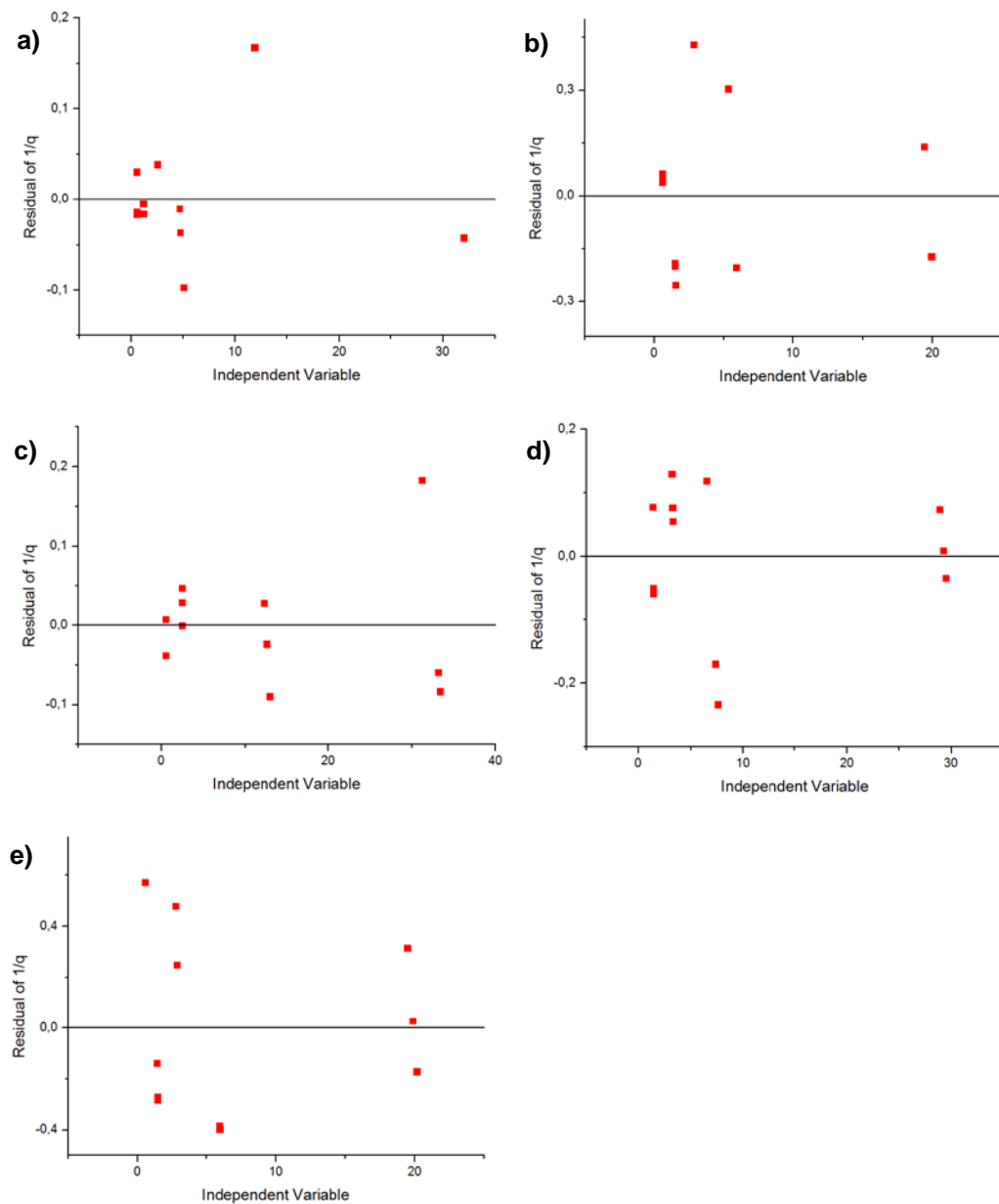


Figura 14 - Gráficos de resíduos oriundo do modelo de Langmuir aplicado no estudo do equilíbrio com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. livre e imobilizada (a e b, respectivamente), *Golekinia* sp. livre e imobilizada (c e d, respectivamente) e *pellets* de alginato de cálcio puro (e).

Os resultados dos gráficos de resíduos mostram que todos os pontos estão contidos no intervalo entre -2 e +2. Indicando que os erros estão distribuídos normalmente (Montgomery e Runger, 1999). Isto, juntamente com as outras observações (r^2 e proximidade dos valores de $q_{\text{calc.}}$ com $q_{\text{exp.}}$), comprova que o modelo de Langmuir é adequado.

Analisando a Tabela 4 é possível observar, que tanto os *pellets* de alginato puro quanto as microalgas imobilizadas apresentaram uma capacidade máxima de sorção muito menor que as microalgas livres em solução aquosa, nas concentrações trabalhadas. No estudo de biossorção dos íons Hg (II), Cd (II) e Pb (II) por microalgas livres e imobilizadas, as imobilizadas tiveram melhor desempenho na captação desses metais (Bayramoğlu *et al.*, 2006). Os mesmos resultados foram observados nos estudos de Al-Rub *et al.* (2004) e Akhtar *et al.* (2008) utilizando microalgas imobilizadas para remoção de Ni (II) e Cr (III), respectivamente.

Tabela 4 - Valores de $q_{\text{máx}}$ experimentais e calculados pelas isotermas de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich.

Biomassa	$q_{\text{máx exp.}}$ (mmol/g)	Modelos de equilíbrio		
		Langmuir		Freundlich
		$q_{\text{máx calc.}}$ (mmol/g)	r^2	r^2
Akistrodesmus livre	9,05 ± 0,79	10,43 ± 2,96	0,95	0,81
Golenkinia livre	5,21 ± 0,38	5,05 ± 0,91	0,94	0,89
Alginato puro	0,96 ± 0,14	1,23 ± 0,24	0,96	0,77
Ankistrodesmus imobilizada	1,94 ± 0,27	2,08 ± 0,41	0,97	0,85
Golenkinia imobilizada	1,09 ± 0,06	1,26 ± 0,07	0,99	0,90

Analisando os valores de $q_{\text{máx}}$ explicitados na Tabela 4, fica notório que a *Ankistrodesmus* sp. livre é muito mais eficiente que a *Golenkinia* sp. livre para a captação de La (III), apresentando o dobro do valor de $q_{\text{máx}}$. Também é fácil perceber que os valores de $q_{\text{máx}}$ dos *pellets* de alginato puro e da *Golenkinia* sp. imobilizada, são muito próximos, não havendo vantagem em imobilizar estas células, uma vez que a eficiência de sorção é praticamente a mesma.

Segundo Wu *et al.* (2010), a eficiência de sorção do adsorvente aumenta com o aumento da quantidade do mesmo. Isto pode ser atribuído ao fato de que doses mais elevadas do adsorvente na solução resultam em maior disponibilidade de sítios

ativos, devido ao aumento da área superficial do bioissorvente (Esposito *et al.*, 2001; Vijaya *et al.*, 2008). Por outro lado, no presente trabalho, uma massa maior de pellets de alginato pode ter levado a uma redução na adsorção específica de lantânio. Ou seja, um aumento na dose de pellets de alginato reduziu a quantidade de metal recuperado por unidade de massa seca de bioissorvente (Tangaromsuk *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2010). Bai *et al.* (2013) estudaram o efeito da quantidade de bioissorvente na capacidade de bioissorção do íon metálico pela biomassa e perceberam que ao aumentar a dose do adsorvente de 10 para 80 mg, q_e reduziu de 20 para 4,8 mg/g, concluindo que a maior capacidade de sorção do metal estudado por eles, em quantidades inferiores de biomassa, pode ser devido a uma grande concentração de íons metálicos em relação à quantidade de adsorvente. Xu *et al.* (2011) chegaram à mesma conclusão ao trabalharem com bioissorção de La (III) e Ce (III) pela *Agrobacterium* sp. HN1.

De uma maneira ou de outra, a imobilização da biomassa é válida, pois significa um avanço importante para o aumento e para a utilização do processo de bioissorção em escala industrial. Ao contrário da biomassa em seu estado nativo, a imobilização proporciona partículas bioisorventes com tamanho adequado, densidade e resistência mecânica requerida pelos sistemas contínuos (Mata *et al.*, 2009). Além das suas diversas vantagens, já mencionadas na revisão do presente trabalho.

3.4 Estudo em regime contínuo

Os resultados do estudo em regime contínuo com os *pellets* de alginato de cálcio puros e com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas em alginato de cálcio, empregando-se solução de La (III) na concentração de 150 mg/L (1,08 mmol/L), encontram-se apresentados na Figura 16. É possível observar que após 12 litros de solução de La (III) ascender pela coluna de leito fixo, a quantidade do metal captado ainda é muito alta, com uma razão (concentração normalizada) de La (III) residual em torno de 0,15 para os *pellets* puros, 0,20 para a *Ankistrodesmus* sp. imobilizadas e 0,25 para a *Golenkinia* sp. imobilizadas; longe de atingir o ponto de saturação.

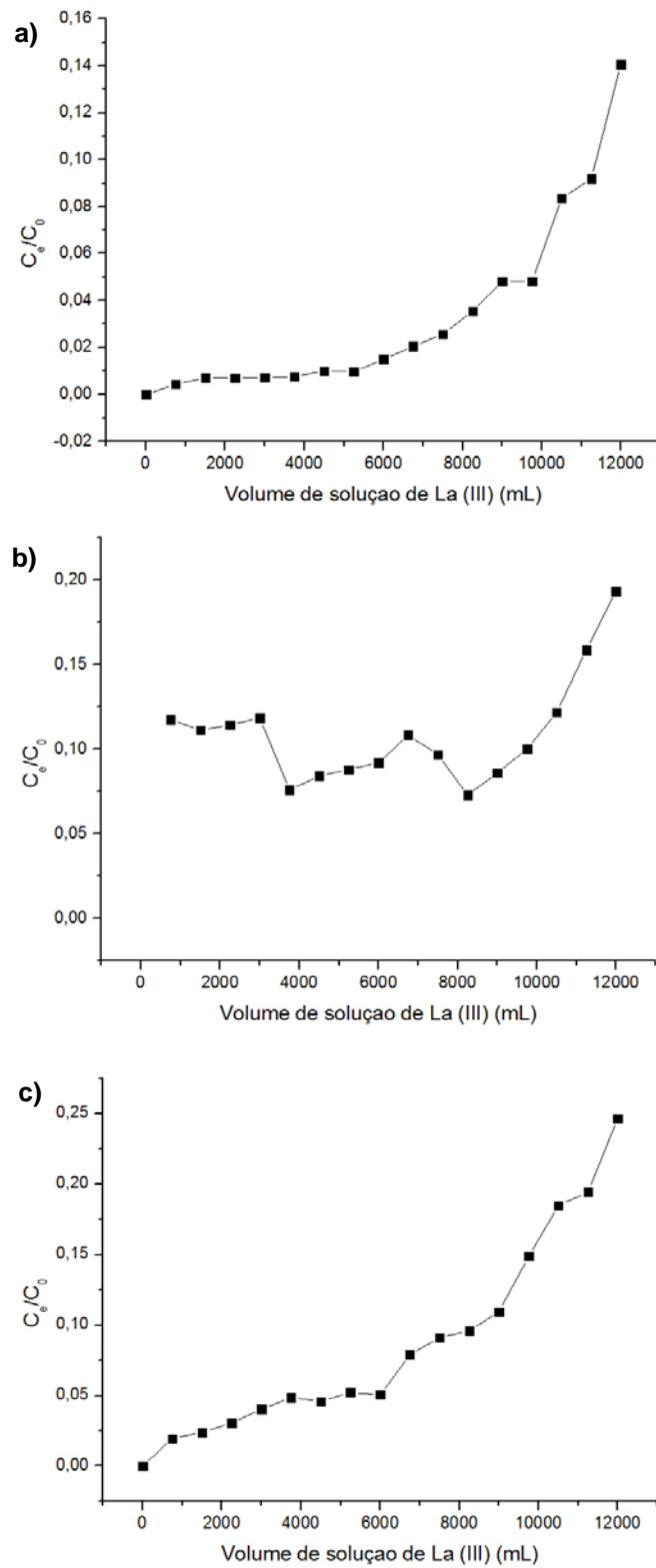


Figura 15 - Resultado do estudo contínuo realizado com os *pellets* de alginato de cálcio puros (a) e com as células *Ankistrodesmus* sp. (b) e *Golenkinia* sp. (c) imobilizadas em alginato de cálcio, em solução de La (III).

No trabalho realizado por Akhtar *et al.*, (2008) a capacidade máxima de bioadsorção da microalga *Chlorella sorokiniana* imobilizada em esponja vegetal, em coluna de leito fixo, foi de 76 mg de Cr (III)/g da biomassa, quando 12 litros de solução aquosa contendo o metal havia percorrido a coluna, enquanto que no estudo realizado em batelada o $q_{m\acute{a}x}$ foi igual a 69,26 mg/g. Zheng e Xiong (2011) alcançaram em sua pesquisa, ao estudarem eficiência de captação de Yb (III) em resina de ácido fraco tipo-gel (110) em coluna de leito fixo, um ponto de saturação quando q atingiu o valor de 311 mg/g, após a passagem de 800 mL de solução do metal pela coluna. No mesmo trabalho, eles obtiveram um $q_{m\acute{a}x}$ de 265,8 mg/g no estudo em batelada. Oliveira *et al.* (2012) aguardaram entre 14 e 18 dias até que suas colunas de leito fixo ficassem saturadas com La (III) e Nd (III), respectivamente.

O desempenho da coluna está relacionado com o comprimento e a largura da zona de sorção, que é desenvolvido entre a seção que está saturada com o metal e a que contém bioadsorvente livre (Vieira *et al.*, 2007). Entretanto é conveniente afirmar que muitos outros fatores interdependentes colaboram para a eficiência do processo, tais como, a velocidade do fluxo, a concentração de metal a montante, o tipo de biomassa, etc. Wu *et al.* (2010) estudaram a bioadsorção de La (III) por *pellets* de alginato de cálcio magnetizados com óxido de ferro em sistema dinâmico e observaram que em baixas taxas de fluxo, a curva de ruptura torna-se menos acentuada, afetando positivamente as interações do processo, como por exemplo, a difusão do íon metálico através dos poros do suporte.

Pela Figura 17 é possível observar que em 8h de processo, os *pellets* de alginato de cálcio puros e com as biomassas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas em alginato de cálcio ainda foram capazes de adsorver em torno de 86% (0,93 mmol/L), 81% (0,87 mmol/L) e 75% (0,81 mmol/L) de La (III) presente no meio aquoso, respectivamente. Isso significa que possivelmente a saturação da coluna ainda estava longe de ser alcançada. Obviamente, não foi possível gerar um modelo matemático que predissesse teoricamente o tempo de saturação, isto é, o momento em que a concentração do efluente é maior do que 90-95% da concentração de entrada (Calero *et al.*, 2009).

Esta alta eficiência de captação após 8 horas de ensaio demonstra que esta técnica é válida e vantajosa, uma vez que, além de suportar um longo tempo de processamento, diminuindo assim a necessidade de troca e/ou regeneração da

biomassa, existe ainda a possibilidade de recuperá-la por meio de eluentes específicos, porém de fácil acesso, para cada tipo de bioissorvente.

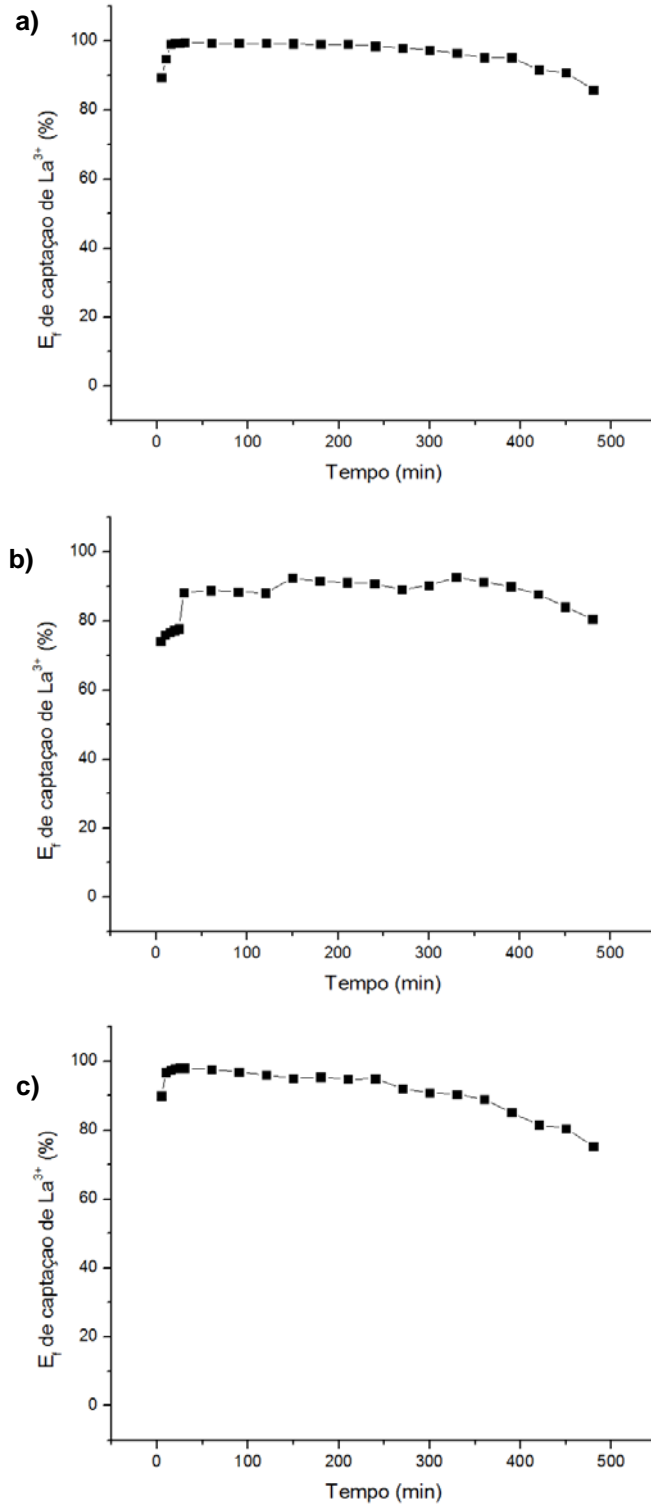


Figura 16 - Resultado da eficiência de captação do La (III) com o tempo, pelos *pellets* de alginato de cálcio puros (a) e pelas células *Ankistrodesmus sp.* (b) e *Golenkinia sp.* (c) imobilizadas em alginato de cálcio.

É importante salientar que o tempo de ruptura, t_r , é estabelecido quando a concentração de metal no efluente atinge um valor determinado, em geral, relacionado com o limite permitido pelo CONAMA para a eliminação deste metal, o que torna possível determinar o volume de efluente a ser tratado. A curva de ruptura é normalmente expressa em termos de uma concentração normalizada definida como a razão entre as concentrações de metal no líquido de entrada e de saída da coluna (C_e/C_0), em função do tempo ou volume do efluente, para um leito de profundidade fixa (Calero *et al.*, 2009), conforme ilustra a Figura 18. Entretanto, ainda não há na legislação brasileira nenhuma lei prevista pelo CONAMA que imponha limites máximos de concentração para a disposição de metais de terras raras na natureza. Sendo assim, não é possível determinar um ponto de ruptura para esses elementos.

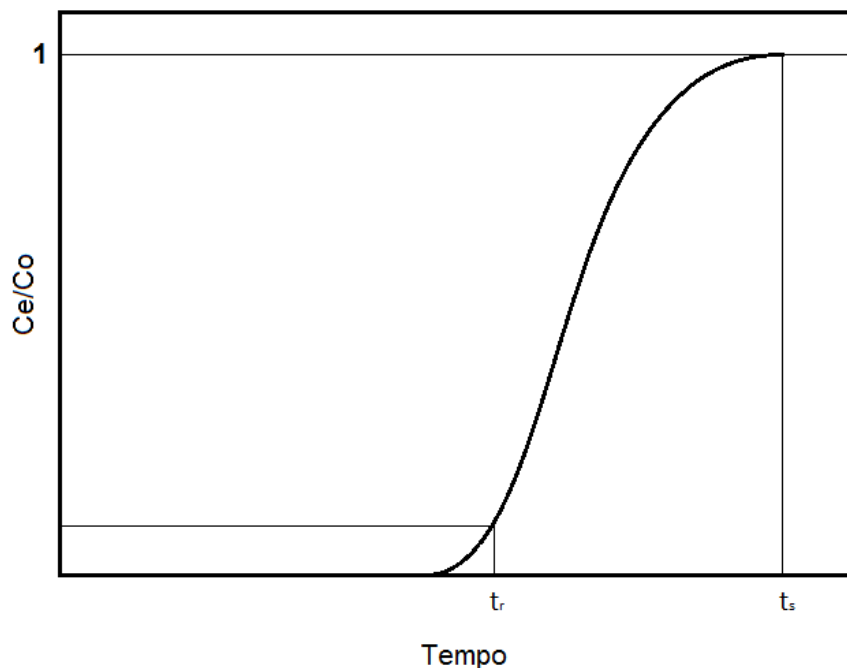


Figura 17 - Formato típico da curva de ruptura. Adaptado de Chu (2004).

A partir do perfil de captação do elemento pelas biomassas pode-se fazer uma estimativa sobre a concentração do La (III) nos *pellets* e nas células imobilizadas. Após o tratamento de 12 litros de solução de La (III), pode-se observar que o sistema ainda se encontrava longe da saturação, o que pode ser comprovado pela relação C_e/C_0 das curvas representadas na Figura 16. A eficiência de captação do La (III), tanto pelo alginato, e mais pronunciadamente pelas duas células

imobilizadas em alginato, indica que um elevado fator de concentração deve ter sido obtido. Antes da alimentação do lantânio ao sistema contínuo, tinha-se 12 litros de solução do elemento na concentração de 150 mg/L. Após a biossorção contínua, pode-se verificar que praticamente todo o La (III) foi captado pelo sistema (com alginato ou com as células imobilizadas) o que pode ser comprovado pela baixíssima relação C_e/C_0 verificada. Assim, duas alternativas se apresentam: (a) proceder à dessorção do La (III) com uma solução de ácido mineral a fim de dessorver o elemento da estrutura do leito adsorvente; ou, (b) proceder à combustão do alginato e das células imobilizadas em alginato. No primeiro caso, deve-se proceder à dessorção do lantânio com um pequeno volume de ácido mineral, de modo que todo o lantânio adsorvido possa ser recuperado. O fator de concentração deve ser tal que ao compararmos 12 litros de solução de lantânio na concentração de 150 mg/L com a solução dessorvente, se obtenha, por exemplo, 0,1 litro de solução de lantânio na concentração de 2,5 g/L. Dessa forma, se antes do processo tinha-se um grande volume de solução numa baixa concentração, ao fim, após a dessorção, tem-se um pequeno volume de solução numa alta concentração. Isso significa um elevado fator de concentração que permite a recuperação do lantânio da solução de dessorção por técnicas tradicionais (precipitação, eletrólise, etc.).

Caso haja opção pela segunda alternativa, deve-se proceder à combustão dos pellets de alginato contendo o lantânio, bem como dos pellets contendo as duas microalgas imobilizadas. Nesse caso, sabendo-se que o ponto de fusão do alginato é da ordem de 300°C e o do lantânio é da ordem de 920°C, uma combustão controlada, permitiria a completa destruição do alginato, sem comprometimento do lantânio, que permaneceria junto às cinzas após a combustão do alginato.

A opção pela dessorção ou pela combustão será dependente da eficiência obtida na biossorção, no custo de preparo da biomassa, e na destinação final que o lantânio deverá ter. Uma avaliação criteriosa deve ser feita para uma definição da melhor alternativa para recuperação do lantânio concentrado, uma vez, que nos experimentos ora realizados o sistema demonstrou estar ainda muito longe da saturação. Isto não permite uma avaliação dessa natureza, no presente, mas também é indicativo de um ótimo resultado, uma vez que a coluna recheada com alginato ou com pellets com células imobilizadas em alginato apresentou-se muito longe da saturação, e com o sistema parcialmente preenchido.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos apresentados indicaram que as microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp., tanto livres, quanto imobilizadas, demonstraram ter alto potencial de captação de lantânio (III) de soluções aquosas diluídas. Além disso, o curto período de tempo que essas algas necessitam para crescer, também corrobora para a eficiência dos processos de bioissorção utilizando essas biomassas.

Os bioissorventes e o La (III) alcançaram o equilíbrio no processo em batelada em poucos minutos e as equações cinéticas utilizadas demonstraram que o modelo de segunda ordem se aplicou melhor para todos aqueles que puderam ser modelados, demonstrando resultados muito similares entre o $q_{\text{calc.}}$ e o $q_{\text{exp.}}$.

No estudo do equilíbrio em batelada o coeficiente de determinação ($> 0,94$) e os diagramas de resíduos corroboraram para a confirmação de que a isoterma de Langmuir, comparada à isoterma de Freundlich, se adequou melhor aos dados disponíveis, apresentando valores de $q_{\text{máx}}$ muito próximos ao que foi observado de forma experimental.

Quantificando a massa seca de cada bioissorvente - *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. livres ou imobilizadas - as microalgas livres apresentaram maior potencial de captação. O estudo mostrou que a imobilização desses biomateriais não reduz a capacidade de sorção e nem o rápido contato entre o adsorvente e o soluto na bioissorção de lantânio. Dessa forma, é possível, além de se trabalhar em sistema contínuo, utilizar as células imobilizadas em regime de batelada, sem ter perdas significativas na eficiência de captação.

A microalga *Ankistrodesmus* sp. apresentou maiores valores de $q_{\text{máx}}$ comparada a microalga *Golenkinia* sp., sendo, por este motivo, mais eficiente na bioissorção de La (III).

Os *pellets* de alginato puro e as células de *Golenkinia* sp. imobilizadas apresentaram valores de $q_{\text{máx}}$ muito semelhantes, evidenciando ser inviável a imobilização desta microalga em particular.

Os resultados do estudo dinâmico em coluna de leito fixo apresentou ótimo desempenho das microalgas imobilizadas na captação do La (III), bem como com os *pellets* de alginato puros. Em 8 horas de processo contínuo, 12 litros de solução contendo 150 mmol/L de La (III) percorreram a coluna e os três bioissorventes utilizados (*Pellets* de alginato puros e com *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. imobilizadas) ainda mantiveram cerca de 80% de sua eficiência de captação, indicando que um elevado fator de concentração deve ter sido obtido. Por fim, as informações obtidas a partir deste estudo foram úteis para o projeto de reatores de bioissorção podendo-se concluir que ao se empregar as microalgas *Ankistrodesmus* sp. e *Golenkinia* sp. como bioissorvente, não há necessidade de se projetar reatores de grandes volumes em escala industrial.

Sugestões para trabalhos futuros

Utilizar essas microalgas imobilizadas em colunas de leito fixo de fluxo ascendente, por um período maior, a fim de verificar o ponto de saturação, variando a vazão, concentração, altura do leito, e inserir outros elementos terras raras, com o intuito de verificar o potencial de captação e a seletividade dessa biomassa pelo lantânio, respectivamente.

Aumentar a quantidade de células na imobilização, a fim de verificar se haverá um aumento na capacidade máxima de captação de La (III) pela biomassa, ou seja, no $q_{m\acute{a}x}$.

Verificar se existe a possibilidade do íon La (III) estar sendo absorvido pelas microalgas vivas, isto é, realizar um estudo de bioacumulação paralelo ao estudo de bioissorção.

REFERÊNCIAS

- AEJUNG, C.; SOOKYUN, W.; MINHEE, L. Biosorption of cadmium, copper, and lead ions from aqueous solutions by *Ralstonia* sp. and *Bacillus* sp. isolated from diesel and heavy metal contaminated soil. **Geosciences Journal**, [s.l.], v. 13, p. 331, 2009 apud XU, S.; ZHANG, S.; CHEN, K.; HAN, J.; LIU, H. Biosorption of La^{3+} and Ce^{3+} by *Agrobacterium* sp. HN1. **Journal of Rare Earths**, Zhengzhou, China, v. 29, n. 3, p. 265-270, mar. 2011.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, Punjab, Índia, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, set. 2007.
- AHUJA, P.; GUPTA, R.; SAXENA, R. K. Zn^{2+} biosorption by *Oscillatoria angustissima*. **Process Biochemistry**, Nova Deli, Índia, v. 34, n. 1, p. 77-85, jan. 1999.
- AKHTAR, N.; IQBAL, M.; ZAFAR, S. I.; IQBAL, J. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III). **Journal of Environmental Sciences**, Lahore, Paquistão, v. 20, n. 2, p. 231-239, fev. 2008.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, mar. 2005.
- AKSU, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 38, n. 1, p. 89-99, set. 2002.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, Ankara, Turquia, v. 21, n. 3, p. 285-294, jan. 2001.
- AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 41, n. 4, p. 860-868, abr. 2006.
- AKSU, Z.; EGRETLI, G.; KUTSAL, T. A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 33, n. 4, p. 393-400, mar. 1998.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 39, n. 5, p. 599-613, jan. 2004.
- AL-RUB, F.A. A.; EL-NAAS, M.H.; BENYAHIA, F.; ASHOUR I. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. **Process Biochemistry**, Al-Ain, Emirados Árabes Unidos, v. 39, n. 11, p. 1767-1773, jul. 2004.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, Bangkok, Tailândia, v. 99, n. 8, p. 2766-2777, mai. 2008.

AWWAD, N. S.; GAD, H. M. H.; AHMAD, M. I.; ALY, H. F. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Cairo, Egito, v. 81, n. 2, p. 593-599, dez. 2010.

BAI, J.; FAN, F.; WU, X.; TIAN, W.; ZHAO, L.; YIN, X.; FAN, F.; LI, Z.; TIAN, L.; WANG, Y.; QIN, Z.; GUO, J. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of uranium biosorption by calcium alginate beads. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 126, p. 226-231, dez. 2013.

BAI, S. R.; ABRAHAM, E. T. Studies on chromium (VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. **Bioresource Technology**, Trivandrum, Índia, v. 87, n. 1, p. 17-26, mar. 2003.

BAJPAI, J.; SHRIVASTAVA, R.; BAJPAI, A. K. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Jabalpur, Índia, v. 236, n. 1-3, p. 81-90, abr. 2004.

BAYRAMOĞLU, G.; BEKTAS, S.; ARICA, M. Y. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, Turquia, v. 101, n. 3, p. 285-300, ago. 2003.

BAYRAMOĞLU, G.; TUZUN, I.; CELIK, G.; YILMAZ, M.; ARICA, M. Y. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. **International Journal of Mineral Processing**, Yahşihan-Kırıkkale, Turquia, v. 81, n. 1, p. 35-43, out. 2006.

BLANKEN, W.; CUARESMA, M.; WIJFFELS, R. H.; JANSSEN, M. Cultivation of microalgae on artificial light comes at a cost. **Algal Research**, Huelva, Espanha, v. 2, n. 4, p. 333-340, out. 2013.

BROWN, M. R.; JEFFREY, S. W.; VOLKMAN, J. K.; DUNSTAN, G. A. Nutritional properties of microalgae for mariculture. **Aquaculture**, Austrália, v. 151, n. 1-4, p. 315-331, mai. 1997.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, Granada, Espanha, v. 171, n. 1-3, p. 886-893, nov. 2009.

CETINER, Z. S.; XIONG, Y. Chemical controls on the solubility, speciation and mobility of lanthanum at near surface conditions: A geochemical modeling study. **Applied Geochemistry**, Carlsbad, EUA, v. 23, n. 8, p. 2301-2315, ago. 2008.

CHISTI, Y. Microalgae: our marine forests. IN: RICHMOND, A. (Ed). **Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology**. Oxford: Blackwell Science, 2004. p. 566 apud SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista CIATEC**, Rio Grande do Sul, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2012.

CHU, K. H. Improved fixed bed models for metal biosorption. **Chemical Engineering Journal**, Christchurch, Nova Zelândia, v. 97, n. 2-3, p. 233-239, fev. 2004.

COMETTI, S. I.; BARRETO NETO, A. A. Análise e caracterização do comportamento espectral das fases de crescimento de algas. In: DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO, 2011, Vitória. **VI Jornada de Iniciação Científica...** Vitória: IFES, 2011. p. 1-4.

CONVERTI, A.; CASAZZA, A. A.; ORTIZ, E. Y.; PEREGO, P.; DEL BORGHI, M. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. Gênova, Itália, v. 48, n. 6, p. 1146-1151, jun. 2009.

CRUZ, C. C. V.; DA COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource Technology*, Rio de Janeiro, Brasil, v. 91, n. 3, p. 249-257, fev. 2004.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. **Journal of Rare Earths**, Vellore, Índia, v. 31, n. 10, p. 933, out. 2013.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, nov. 2003.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. **Bioresource Technology**, La Paz, México, v. 101, n. 6, p. 1611-1627, mar. 2010.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 143, n. 1-2, p. 220-225, mai. 2007.

DILEK, F. B.; ERBAY, A.; YETIS, U. Ni (II) biosorption by *Polyporous versicolor*. **Process Biochemistry**, Ankara, Turquia, v. 37, n. 7, p. 723-726, fev. 2002.

DINIZ, V.; VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 39, n. 1, p. 239-247, jan. 2005a.

DINIZ, V.; VOLESKY, B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 39, n. 11, p. 2229-2236, jun. 2005b.

DINIZ, V.; WEBER, M. E.; VOLESKY, B.; NAJA, G. Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 42, n. 1-2, p. 363-371, jan. 2008.

DOLEGOWSKA, S.; MIGASZEWSKI, Z. M. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from south-central Poland. **Environmental Pollution**, Kielce, Polônia, v. 178, p. 33-40, jul. 2013.

EMSLEY, J. Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements – New Edition. **Oxford University Press**, Nova Iorque, EUA, p. 720, 2011 apud THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, Ottawa, Canadá, v. 96, p. 57–66, fev. 2014.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÒ, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. **Hydrometallurgy**, Itália, v. 60, n. 2, p. 129-141, abr. 2001.

EVANS, C. H. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. **Trends in Biochemical Sciences**, Pittsburgo, EUA, v. 8, n. 12, p. 445-449, dez. 1983.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, F. A. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 34, n. 1, p. 196-204, jan. 2000.

FUKS, L.; FILIPIUK, D.; MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. **Journal of Molecular Structure**, Polônia, v. 792-793, p. 104-109, jul. 2006.

FUTALAN, C. M.; KAN, CHI-C.; DALIDA, M. L.; PASCUA, C.; WAN, MENG-W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, Filipinas, v. 83, n. 2, p. 697-704, jan. 2011.

GOK, C.; AYTAS, S. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. **Journal of Hazardous Materials**, Izmir, Turkey, v. 168, n. 1, p. 369-375, ago. 2009.

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, Mumbai, Índia, v. 170, n. 2-3, p. 735-743, out. 2009.

GONZÁLEZ, F.; ROMERA, E.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUÑOZ J. Á.; GARCÍA-BALBOA, C. Algal biosorption and biosorbents. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (Org.). **Microbial biosorption of metals**. Ed. Springer Link, 2011. p. 159-178.

GORHAM, P. R.; MCLACHLAN, J.; HAMMER, U. T.; KIM, W. K. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) de Breb. Verh. **Internat. Verein. Limnol.**, Estugarda, Alemanha, v. 15, p. 796-804, 1964.

GOYAL, N.; JAIN, S. C.; BANERJEE, U. C. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. **Advances in Environmental Research**, Chandigarh, Índia, v. 7, n. 2, p. 311-319, jan. 2003.

GRIMM, A.; ZANZI, R.; BJÖRNBOM, E.; CUKIERMAN, A. L. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. **Bioresource Technology**, Estocolmo, Suécia, v. 99, n. 7, p. 2559-2565, mai. 2008.

HAN, X.; WONG, Y. S.; WONG, M. H.; TAM, N. F. Y. Biosorption and bioreduction of Cr (VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**, Hong Kong, China, v. 146, n. 1-2, p. 65-72, jul. 2007.

HATZIKIOSEYIAN, A.; TSEZOS, M.; MAVITUNA, F. Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors. **Hydrometallurgy**, Atenas, Grécia, v. 59, n. 2-3, p. 395-406, fev. 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, Kowloon, Hong Kong, v. 34, n. 3, p. 735-742, fev. 2000.

HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. In: Congressional Research Service, dez. 2013. p. 31.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Tsukuba, Japão, v. 408-412, n. 9, p. 1339-1343, fev. 2006.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. **Water Research**, Regina, Canadá, v. 32, n. 6, p. 1968-1977, jun. 1998.

KAZY, S. K.; DAS, S.K.; SAR, P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization. **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 33, p. 773–783, 2006 apud SERT, S.; KÜTAHYALI, C.; INAN, S.; TALIP, Z.; CETINKAYA, B.; ERAL, M. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. **Hydrometallurgy**, Bornova-Izmir, Turquia, v. 90, n. 1, p. 13-18, jan. 2008.

KORENEVSKY, A. A.; SOROKIN, V. V.; KARAVAIKO, G. I. Biosorption of rare earth elements. **Process Metallurgy**, Moscow, Rússia, v. 9, p. 299-306, 1999.

KRACHLER, M.; WINCKEL, S. V.; CARDINALE, M.; LYNCH, B.; MURAKAMI, T. Method development for the determination of alkali metals in samples from

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, [s.l.], v. 16, n. 7, p. 291-300, jul. 1998.

KUSAKA, E.; KAMATA, Y.; FUKUNAKA, Y.; NAKAHIRO, Y. Effect of hydrolysed metal cations on the liquid–liquid extraction of silica fines with cetyltrimethylammonium chloride. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Kyoto, Japão, v. 139, n. 2, p. 155-162, ago. 1998.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras**: Terras raras: Do monopólio da produção primária ao oligopólio tecnológico. 3. ed. Rio de Janeiro: Fátima Engel Editoração Eletrônica, 2013.

LESMANA, S. O.; FEBRIANA, N.; SOETAREDJO, F. E.; SUNARSO, J.; ISMADJI S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, Brisbane, Austrália, v. 44, n. 1, p. 19-41, abr. 2009.

LI, C.; XU, Y.; JIANG, W.; DONG, X.; WANG, D.; LIU, B. Effect of NaCl on the heavy metal tolerance and bioaccumulation of *Zygosaccharomyces rouxii* and

Saccharomyces cerevisiae. **Bioresource Technology**, Qingdao, China, v. 143, p. 46-52, set. 2013.

LUAN, T.G.; JIN, J.; CHAN, S. M. N.; WONG, Y. S.; TAM N. F. Y. Biosorption and biodegradation of tributyltin (TBT) by alginate immobilized *Chlorella vulgaris* beads in several treatment cycles. **Process Biochemistry**, China, v. 41, n. 7, p. 1560-1565, jul. 2006.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? **Journal of Alloys and Compounds**, Aubervilliers, França, v. 225, n. 1-2, p. 520-528, jul. 1995.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, Brasil, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MATA, Y. N.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. **Journal of Hazardous Materials**, Madri, Espanha, v. 163, n. 2-3, p. 555-562, abr. 2009.

MAYER, I.; LAYANI, J. D.; GIVAN, A.; GAFT, M.; BLANC, PH. La ions in precipitated hydroxyapatites. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Paris, França, v. 73, n. 4, p. 221-226, abr. 1999.

MEHTA, S. K.; GAUR, J. P. Removal of Ni and Cu from single and binary metalsolutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*. **European Journal of Protistology**, Varanasi, Índia, v. 37, n. 3, p. 261-271, 2001.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, Inc., 1992 apud MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Regressão linear simples e correlação: análise residual. In: _____. (Org.). **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1999. p. 219-221.

MORAIS, A. C.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, Belo Horizonte, Brasil, v. 73, n. 3-4, p. 237-244, jun. 2004.

MORENO-GARRIDO, I. Microalgae immobilization: Current techniques and uses. **Bioresource Technology**, Cádiz, Espanha, v. 99, n. 10, p. 3949-3964, jul. 2008.

MORENO-GARRIDO, I.; CAMPANA, O.; LUBIÁN, L. M.; BLASCO, J. Calcium alginate immobilized marine microalgae: Experiments on growth and short-term heavy metal accumulation. **Marine Pollution Bulletin**, Cádiz, Espanha, v. 51, n. 8-12, p. 823-829, 2005.

MOTTA, R. N. **Ensaio dinâmico de bioadsorção de cobre com macroalgas em leitos fixos contendo materiais adsorventes de natureza não-biológica**. 2013. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

OLIVEIRA, R. C.; GUIBAL, E.; GARCIA JR., O. Biosorption and desorption of lanthanum (III) and neodymium (III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare earth metals. **Biotechnology Progress**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 715-722, mai-jun. 2012.

OLIVEIRA, R. C.; JOUANNIN, C.; GUIBAL, E.; GARCIA JR, O. Samarium (III) and praseodymium (III) biosorption on *Sargassum* sp.: Batch study. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 3, p. 736-744, mar. 2011.

OZDEMIR, G.; CEYHAN, N.; MANAV, E. Utilization of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05 in alginate beads for adsorption of cadmium and cobalt ions. **Bioresource Technology**, Turquia, v. 96, n. 15, p. 1677-1682, out. 2005.

PALMIERI, M. C.; GARCIA JR., O.; MELNIKOV, P. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. **Process Biochemistry**, Araraquara, Brasil, v. 36, n. 5, p. 441-444, dez. 2000.

PALMIERI, M. C.; VOLESKY, B.; GARCIA JR., O. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. **Hydrometallurgy**, Araraquara, Brasil, v. 67, n. 1-3, p. 31-36, dez. 2002.

PAPAGEORGIU, S. K.; KATSAROS, F. K.; KOUVELOU, E. P.; NOLAN, J. W.; LE DEIT, H.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, Pleubian, França, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, out. 2006.

PÉREZ, E. B.; PINA, I. C.; RODRÍGUEZ, L. P. Kinetic model for growth of *Phaeodactylum tricornutum* in intensive culture photobioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, Cádiz, Espanha, v. 40, n. 3, p. 520-525, jul. 2008.

PRAKASHAM, R. S.; MERRIE, J. S.; SHEELA, R.; SASWATHI, N.; RAMAKRISHNA, S. V. Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. **Environmental Pollution**, Índia, v. 104, n. 3, p. 421-427, mar. 1999.

pyrochemical reprocessing using ICP-OES and comparison with sector field ICP-MS. **Microchemical Journal**, Karlsruhe, Alemanha, v. 105, p. 9-14, nov. 2012.

QING, C. Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal. **Journal of Rare Earths**, Hangzhou, China, v. 28, n. 1, p. 125-131, dez. 2010.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906 p. apud FIORESI, T. B. **Uso de meio a base de esterco suíno no cultivo de *Ankistrodesmus gracilis* (Chlorophyta) em laboratório**. 2007. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2007.

RODRIGUES, L. L.; SANT'ANNA, C. L.; TUCCI, A. Chlorophyceae das represas Billings (Braço Taquacetuba) e Guarapiranga, SP, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, Brasil, v. 33, n. 2, p. 247-264, abr.-jun. 2010.

SANT'ANNA JR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Processos aeróbios para remoção da matéria orgânica - aspectos cinéticos e de projeto. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista CIATEC**, Rio Grande do Sul, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2012.

SERT, S.; KÜTAHYALI, C.; INAN, S.; TALIP, Z.; CETINKAYA, B.; ERAL, M. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. **Hydrometallurgy**, Bornova-Izmir, Turquia, v. 90, n. 1, p. 13-18, jan. 2008.

SHENG, P. X.; TING, YEN-P.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, Singapura, v. 275, n. 1, p. 131-141, jul. 2004.

SHUBERT, L. E. Nonmotile coccoid and colonial green algae. In: WEHR, J. D. (Org.). **Freshwater algae of North America: Ecology and classification**. EUA: Ed. Academic Press, 2003. p. 253-309.

SHULER, M. L.; KARGI, F. Bioprocess Engineering — Basic concepts. Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall; 1992. p. 148-234 apud WANG, L.; RIDGWAY, D.; GU, T.; MOO-YOUNG, M. Bioprocessing strategies to improve heterologous protein production in filamentous fungal fermentations. **Biotechnology Advances**, Ohio, EUA, v. 23, n. 2, p. 115-129, mar. 2005.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H.; IBARRA, L. C. C.; FIORESI, T. B. Cultivo de *Ankistrodesmus gracilis* (reisch) korsikov (chlorophyta) em laboratório utilizando meio CHU₁₂ e de macrófita com NPK. **B. Inst. Pesca**, São Paulo, Brasil, v. 35, n. 1, p. 111-118, 2009.

TAKEHIKO, T. Accumulation of rare earth elements in various microorganisms. **Journal of Rare Earths**, Aomori, Japão, v. 25, n. 5, p. 526-532, out. 2007.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S.; SIMPSON, C. G. Repeated removal of copper by alginate beads and the enhancement by microalgae. **Biotechnol Tech**, v. 12, p. 187-190, 1998 apud LUAN, T.G.; JIN, J.; CHAN, S. M. N.; WONG, Y. S.; TAM N. F. Y. Biosorption and biodegradation of tributyltin (TBT) by alginate immobilized *Chlorella vulgaris* beads in several treatment cycles. **Process Biochemistry**, China, v. 41, n. 7, p. 1560-1565, jul. 2006.

TANGAROMSUK, J.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M.; UPATHAM, E. S. Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass. **Bioresource Technology**, Bangkok, Tailândia, v. 85, n. 1, p. 103-105, out. 2002.

TEXIER, A. C.; ANDRÈS, Y.; FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P. Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization. **Chemosphere**, Nantes, França, v. 47, n. 3, p. 333-342, abr. 2002.

THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, Ottawa, Canadá, v. 96, p. 57–66, fev. 2014.

TRAN, H. H.; RODDICK, F. A. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions. II. Fixed-bed study. **Water Research**, Melbourne, Austrália, v. 33, n. 13, p. 3001-3011, set. 1999.

TSAI, WEN-T.; CHANG, CHING-Y.; HO, CHIH-Y.; CHEN, LU-Y. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 69, n. 1, p. 53-66, set. 1999.

TURNER, D. R.; WHITFIELD, M.; DICKSON, A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Plymouth, Reino Unido, v. 45, n. 6, p. 855-881, jun. 1981.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – a review. **Plant Soil**, [s.l.], v. 267, p. 191–206, 2004 apud THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, Ottawa, Canadá, v. 96, p. 57–66, fev. 2014.

UNIVERSITY OF NEW HAMPSHIRE. **Taxonomic Keys**. Center for freshwater biology. Disponível em: <<http://cfb.unh.edu/>>. Acesso em: 02 nov. 2013.

UNLÜ, N.; ERSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Konya, Turquia, v. 136, n. 2, p. 272-280, ago. 2006.

VALDMAN, E.; ERIJMAN L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Process Biochemistry**, Rio de Janeiro, Brasil, v. 36, n. 8-9, p. 869-873, mar. 2001.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, L'Aquila, Itália, v. 44, n. 3, p. 301-316, mar. 1997.

VIEIRA, D. M.; DA COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; CARDOSO, V. L.; FRANÇA, F. P. Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* - batch and continuous pilot studies. **Electronic Journal of Biotechnology**, Valparaíso, Chile, v. 10, n. 3, p. 368-375, jul. 2007.

VIJAYA, Y.; POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers**, Tirupati, Índia, v. 72, n. 2, p. 261-271, mai. 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; MAHADEVANB, A.; JOSHI U. M.; BALASUBRAMANIAN, R. An examination of the uptake of lanthanum from aqueous solution by crab shell particles. **Chemical Engineering Journal**, Singapura, v. 152, n. 1, p. 116-121, out. 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, YEOUNG-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, Chonju, Coreia do Sul, v. 26, n. 3, p. 266-291, mai.-jun. 2008.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, out. 2007.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, Montreal, Canadá, v. 71, n. 1-2, p. 179–190, out. 2003b.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, Montreal, Canadá, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, fev. 2001.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, Beijing, China, v. 27, n. 2, p. 195-226, mar-abr. 2009.

WU, D.; NIU, C.; LI, D.; BAI, Y. Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanum (III) and gadolinium (III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, Changchun, China, v. 374, n. 1-2, p. 442-446, jul. 2004.

WU, D.; ZHAO, J.; ZHANG, L.; WU, Q.; YANG, Y. Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. **Hydrometallurgy**, Shanghai, China, v. 101, n. 1-2, p. 76-83, fev. 2010.

WU, J.; YU, HAN-Q. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, Hefei, China, v. 138, n. 1-3, p. 128-135, mai. 2008.

XIONG, C.; MENG, Y.; YAO, C.; SHEN, C. Adsorption of erbium (III) on D113-III resin from aqueous solutions: batch and column studies. **Journal of Rare Earths**, Hangzhou, China, v. 27, n. 6, p. 923-931, dez. 2009.

XU, S.; ZHANG, S.; CHEN, K.; HAN, J.; LIU, H. Biosorption of La^{3+} and Ce^{3+} by *Agrobacterium* sp. HN1. **Journal of Rare Earths**, Zhengzhou, China, v. 29, n. 3, p. 265, mar. 2011.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, Saskatchewan, Canadá, v. 78, n. 3, p. 243-249, jul. 2001.

ZHENG, Z.; XIONG, C. Adsorption behavior of ytterbium (III) on gel-type weak acid resin. **Journal of Rare Earths**, Hangzhou, China, v. 29, n. 5, p. 407-412, mai. 2011.

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; HANCOCK, I. C. 1997. Biosorption of metals from dilute aqueous solutions. **Separation & Purification Reviews**, v. 26, n. 2, p. 255–295, 1997 apud DINIZ, V.; VOLESKY, B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. **Water Research**, Montreal, Canadá, v. 39, n. 11, p. 2229-2236, jun. 2005.