



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Ana Carolina Corrêa Carvalho

Biossorção de lantânio por *Sargassum* sp.: ensaios em batelada e contínuos

Rio de Janeiro
2014

Ana Carolina Corrêa Carvalho

Biossorção de lantânio por *Sargassum* sp.: ensaios em batelada e contínuos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Bioprocessos 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

C331 Carvalho, Ana Carolina Corrêa.
Biossorção de lantânio por *Sargassum* sp.: ensaios em batelada e contínuos.. / Ana Carolina Corrêa Carvalho. - 2014.
79 f.

Orientador: Antonio Carlos Augusto da Costa.

Orientador: Aderval Severino Luna.

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

1. Biossorção - Teses. 2. Lantânio – 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 628.16

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

Assinatura

Data

Ana Carolina Corrêa Carvalho

Biossorção de lantânio por *Sargassum* sp.: ensaios em batelada e contínuos

Dissertação apresentada como requisito parcial para 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 e Meio Ambiente.

Aprovado 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

Profa. Dra. Selma Gomes Ferreira Leite
Escola de Química - UFRJ

Dr. Walter Barreiro Cravo Junior
INT/MCTI

Profa. Dra. Marta Antunes Pereira Langone,
PPG-EQ/UERJ

Rio de Janeiro

2014

DEDICATÓRIA

Dedico esta Dissertação a minha família que em nenhum momento mediu esforços para realização dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter colocado pessoas tão especiais ao meu lado, e por permitir que tudo isso se tornasse realidade em minha vida.

Aos meus pais, Roberto e Angélica, meu infinito agradecimento por sempre acreditarem na minha capacidade de superação, por todo incentivo e apoio incondicional.

Aos meus orientadores Antonio Carlos Augusto da Costa e Aderval Severino Luna pela dedicação, respeito e por acreditarem que isso se tornaria real.

À minha família, a minha amiga de todas as horas Érica por todo apoio, carinho e compreensão. Além de amigos como: Márcia, Tiago, Felipe, Jeferson, Ronaldo, Emerson, Fernanda Souza, que no auge do desespero tinham palavras de conforto e animo. Além de Rosana, Andreza, Nasly, Cátia, Jaqueline, Leonardo, Cristina, Solange, Carinna e em especial a Marta que compreenderam meus problemas e me ajudaram a seguir em frente.

Aos colegas Andreia, Suleima, Gesiene, Adão, Juliana, Denise e Vicente e principalmente Renata e Fernanda Nascimento pelo companheirismo, apoio e por fazerem dos dias de aula e laboratório dias mais alegres.

À FAPERJ pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa.

Ao secretário da Pós Graduação Marco, ao técnico Diego Barros (Laboratório de Química Analítica) e a Química Márcia de Viveiros Carreira (Laboratório de Bioprocessos) do Instituto de Química da UERJ pelo apoio e auxílio na execução dessa dissertação.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

Albert Einstein

RESUMO

CARVALHO, Ana Carolina Corrêa. *Biossorção de lantânio por Sargassum sp.: ensaios em batelada e contínuos*. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Diante dos avanços tecnológicos, pesquisadores têm intensificado a busca por métodos de remoção de metais, que tragam bons resultados de captação a partir de efluentes contaminados, aliados a um baixo custo. A utilização de materiais biológicos como algas marinhas, fungos e bactérias vem se destacando e se tornando uma solução atrativa quando comparados com os tratamentos químicos convencionais; essa técnica é denominada biossorção. A biossorção é um processo de captação de íons metálicos de uma solução, a partir de interações entre o metal e determinados sítios ativos presentes na parede celular da biomassa. Existe também um crescente interesse pelo estudo dos elementos de terras raras (TR) por possuírem alto valor agregado, acarretado por processos caros e de alta complexidade na sua separação e purificação. Desta forma, este trabalho teve como objetivo descrever o potencial de biossorção de lantânio - um representante dos TR - pela macroalga *Sargassum sp.*, a partir de soluções aquosas. Para isso foram realizados estudos em batelada, aplicando modelos cinéticos e de equilíbrio, e estudos em regime contínuo de biossorção dos íons de lantânio (III), além de um sistema contínuo bimetálico, no qual houve a adição do metal cério, outro TR. As determinações analíticas foram realizadas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado. Os ensaios cinéticos foram realizados nas concentrações metálicas de 10 e 100 mg.L⁻¹ e em duas concentrações distintas de biomassa 2 e 5 g.L⁻¹ na temperatura de 30±1°C. Dois modelos cinéticos foram testados, pseudo-primeira ordem e segunda ordem, tendo o modelo de segunda ordem apresentado melhor ajuste dos dados, com r² igual a 0,9697. No ensaio de equilíbrio foi construída a isoterma que apresentou um perfil crescente na captação no entanto não alcançou a remoção máxima. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados da isoterma, sendo verificado maior correlação dos dados com o modelo de Langmuir; resultando num valor de captação máxima calculado pelo modelo de 3,55 mmol.g⁻¹. No ensaio dinâmico foram realizados dois experimentos, 1 e 2. O Experimento 1 foi realizado com três colunas interligadas e recheadas com 20g de biomassa cada, sendo bombeada uma solução aquosa de lantânio na concentração de 1,41mmol.L⁻¹. O Experimento 2 foi constituído de uma solução contendo lantânio e cério ambos na mesma concentração anterior de 1,41 mmol.L⁻¹, sendo bombeada somente para uma única coluna recheada com 20g de biomassa. Os resultados demonstraram que o ponto de saturação não foi atingido dentro das 8 horas em que se deu o processo, o que indica a alta afinidade da *Sargassum sp.* pelo lantânio e que a presença do cério associada a redução da vazão prejudicou a captação do lantânio.

Palavras-chave: Biossorção. *Sargassum sp.* Lantânio. Cinética. Equilíbrio. Ensaios Contínuo.

ABSTRACT

CARVALHO, Ana Carolina Corrêa. *Biosorption by Sargassum sp. lanthanum: Tests in batch and continuous*. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Considering the utmost technological advances, researchers have intensified the searching for a new methodology on removing metals from wastewaters that can provide adequate outcomes as far as the metal uptake is concerned, allied with cost effectiveness of the process. The use of organic materials such as algae, fungi and bacteria has been highlighting and is becoming to be considered an interesting solution when compared to conventional chemical treatments. This technique is called biosorption, which is a process that captures metal ions from a solution, based on the interactions between metals and active groups present on the cell wall of the biomass. The interest on the application of this technique is growing and studies about the maximum concentration that can be discharged in the environment without harmful consequences and for the separation and recovery of rare-earth (RE) elements are being done. In this work, it was used the biomass *Sargassum* sp. as biosorbent in Lanthanum biosorption process. It was performed kinetic, equilibrium and continuous studies of biosorption of lanthanum ions (III) by means of a bimetallic continuous system, to which there was the addition of Cerium metal, another element of the RE. Analytical determinations were performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Kinetic experiments were performed at constant temperature of 30 ± 1 ° C, metal concentrations of 10 and 100 mg.L⁻¹ and at two different concentrations of biomass 2 and 5 g.L⁻¹. Two kinetic models were tested, pseudo-first order and second order, and a comparison of the best fit was made from the second-order model with r^2 equal to 0.9697. In the equilibrium experiment the isotherm was obtained with a rising profile in the capture, without reaching the maximum removal. The Langmuir and Freundlich models were used to help to fit the data of the isotherm, being the Langmuir model the one presenting greater correlation, with a maximum uptake value of 3.55 mmol.g⁻¹. In the dynamic test, two experiments were conducted. Test 1 was conducted with three interconnected columns filled with 20g of biomass each, pumped the Lanthanum solution. Test 2 was made from Lanthanum solution and Cerium pumped for column with 20g of biomass. The results showed that the saturation point was not achieved in the 8h of the experiment, which indicates the high affinity of *Sargassum* sp by Lanthanum and that the presence of Cerium as well as flow reduction impaired the uptake of Lanthanum.

Keywords: Biosorption. *Sargassum* SP. Lanthanum. Kinetics. Equilibrium. Continuous-Flow.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Diagrama de especiação do lantânio em função do pH a 30°C.....	24
Figura 2-	Estrutura da parede celular na alga marrom.....	29
Figura 3-	Macro Alga <i>Sargassum</i>	30
Figura 4-	Estrutura do monômero e polímero de alginato.....	31
Figura 5-	Estrutura da fucoídano.....	31
Figura 6-	Curva de ruptura.....	36
Figura 7-	Sistema contínuo de biossorção utilizando três reatores de leito fixo.....	45
Figura 8-	Cinética de biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072 mmol.L ⁻¹ ; Biomassa:2 g.L ⁻¹ e 10g. L ⁻¹).....	50
Figura 9-	Cinética de biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,72 mmol.L ⁻¹ ; Conc. de biomassa:2 g.L ⁻¹ e 10 g.L ⁻¹).....	51
Figura 10-	Modelagem Cinética Pseudo-primeira Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072mmol. L ⁻¹ com 2g.L ⁻¹ de <i>Sargassum</i> sp.).....	53
Figura 11-	Modelagem Cinética Segunda Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072mmol. L ⁻¹ com 2g.L ⁻¹ de <i>Sargassum</i> sp.).....	54
Figura 12-	Modelagem Cinética Pseudo-primeira Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072mmol. L ⁻¹ com 10g.L ⁻¹ de <i>Sargassum</i> sp.).....	54
Figura 13-	Modelagem Cinética Segunda Ordem da biossorção de lantânio (Conc. La(III): 0,072mmol. L ⁻¹ com 10g.L ⁻¹ de <i>Sargassum</i> sp.).....	55
Figura 14-	Isoterma de biossorção de lantânio (III) pelo <i>Sargassum</i> sp. em sistema em batelada.....	58
Figura 15-	Representação da estrutura de complexos de ácido glicurônico coordenado com lantânio com perda (a) parcial e total (b) da água solvatada.....	61
Figura 16-	Modelo da isoterma de Langmuir para biossorção de lântanio com a macralga <i>Sargassum</i> sp.....	62
Figura 17-	Modelo da isoterma de Freundlich para biossorção de lântanio com a macroalga <i>Sargassum</i> SP.....	62

Figura 18-	Análise de Resíduos para o modelo de Langmuir.....	63
Figura 19-	Análise de resíduos da isoterma de Freundlich.....	64
Figura 20-	Sistema Contínuo contendo três colunas ligadas em série.....	65
Figura 21-	Concentração de Lantânio após passar por três colunas acopladas em série durante 8 horas.....	67
Figura 22-	Sistema contínuo contendo uma coluna de leito fixo bombeando uma solução binária de Lantânio e Cério com $1,41 \text{ mmol.L}^{-1}$	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Abundância de metais terras raras na crosta terrestre.....	18
Tabela 2-	Reserva e produção mundial de Terras raras.....	20
Tabela 3-	Comparativo de tecnologias de remoção de metais de sistemas aquosos.....	25
Tabela 4-	Características individuais das algas verdes, vermelhas e marrons...	28
Tabela 5-	Parâmetros do sistema contínuo em solução de Lantânio.....	46
Tabela 6-	Parâmetros dos modelos cinéticos nas duas concentrações de <i>Sargassum</i> sp. (Conc La(III):0,072mmol.L-1).....	56
Tabela 7-	Parâmetros dos Modelos Freundlich e Langmuir.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

ICP-OES Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

TR Elementos de Terras Raras

UERJ Universidade do Estado do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração do íon metálico na fase fluida (mmol.L^{-1})
C_e	Concentração residual na solução (mmol.L^{-1})
C_0	Concentração inicial do metal (mmol.L^{-1})
F	Fluxo empregado
H	Altura preenchida pelo líquido com o reator cheio
k_1	Constante de velocidade de Lagergren para a adsorção de primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade para a adsorção de segunda ordem (g/mmol*min)
k_F	Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ($\text{L}^{(1/n)}/(\text{g*mmol}^{[(1-n)/n]})$)
k_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L/mmol)
n	Constante do modelo de Freundlich (adimensional)
q	Quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mmol.g^{-1})
$q_{e \text{ exp}}$	Capacidade de remoção do metal pelo adsorvente no experimento (mmol.g^{-1})
q_e	Capacidade de remoção do metal pelo adsorvente no equilíbrio (mmol.g^{-1})
q_{ecal}	Capacidade de remoção do metal pelo adsorvente calculado pelo modelo (mmol.g^{-1})
q_{max}	Quantidade máxima de retenção desses íons metálicos pela biomassa (mmol.g^{-1})
R	Raio do reator
R^2	Coeficiente de determinação
t	Tempo
V	Volume (L)
V_b	Volume a ser bombeado para o sistema (L)
w	Massa de biomassa (g)
x	Variáveis independentes do modelo de regressão
y	Variável dependente do modelo de regressão

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Elementos de terras-raras	18
1.2	Lantanídeos e o meio ambiente	21
1.3	Biossorção de metais	22
1.4	Algas marrons	27
1.5	Processo em batelada	33
1.6	Cinética da biossorção	33
1.7	Estudo do Equilíbrio	34
1.8	Sistema contínuo em leito fixo	34
2	METODOLOGIA	38
2.1	Ensaio em Batelada	39
2.2	Estudo da cinética de biossorção	39
2.3	Estudo de Equilíbrio de Biossorção	40
2.3.1	<u>Modelo de Langmuir</u>	41
2.3.2	<u>Modelo de Freundlich</u>	43
2.4	Avaliação dos Modelos aplicados a Cinética e das Isotermas aplicados ao Equilíbrio	43
2.5	Estudos em Regime Contínuo	44
2.6	Modelagem do Sistema Contínuo	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	Experimentos em regime de batelada	49
3.1.1	<u>Ensaio inéticos</u>	49
3.1.2	<u>Modelagem cinética</u>	52
3.1.3	<u>Ensaio de equilíbrio sólido/líquido</u>	57
3.1.4	<u>Modelagem de Equilíbrio</u>	59
3.2	Experimentos em Regime Contínuo	64
	CONCLUSÕES	71
	SUGESTÕES FUTURAS	73
	REFERÊNCIAS	74

INTRODUÇÃO

Diante de novas ferramentas que interligam todo o mundo e facilitam a troca de informações, passou a existir uma grande competição entre os países por novas tecnologias em todas as áreas de conhecimento. No entanto, a preocupação com o meio ambiente também vem se destacando devido aos inúmeros problemas ambientais que a humanidade vem enfrentando.

A busca por alta produtividade e lucros cada vez maiores afetam também na quantidade de resíduos gerados. Alguns desses materiais se descartados sem um tratamento adequado podem causar seríssimos problemas ambientais. Portanto é fundamental um desenvolvimento sustentável visando a geração mínima de resíduos e com o descarte apropriado.

Há inúmeras ferramentas que auxiliam no tratamento desses resíduos afim de mitigar os possíveis impactos ambientais. No caso do tratamento de efluentes industriais contaminadas por metais em altas concentrações existem técnicas convencionais como a precipitação química, resina de troca iônica, carvão ativo e extração por solventes. Essas técnicas acabam por gerar novos resíduos em menores concentrações, que precisam de um destino final adequado, encarecendo o processo de um modo geral.

A biossorção vem se tornando uma importante alternativa para o aprimoramento da recuperação de metais e dos tratamentos de efluentes contaminados em baixas concentrações. Biossorção é um processo que faz uso de materiais biológicos para a remoção metálica de soluções aquosas. Em baixas concentrações metálicas, essa técnica demonstra ser uma das mais econômicas além de ter um bom rendimento, alta capacidade de adsorção metálicas, reversibilidade.

Dentre as possibilidades do emprego de biomassas, a macroalga *Sargassum* sp. foi escolhida para ser utilizada como biossorvente neste trabalho por ter se destacado pela eficiência, capacidade de regeneração e pela abundância em algumas partes do mundo, incluindo o litoral brasileiro. Essa macroalga possui elevada capacidade de adsorção de íons metálicos, por apresentar em sua estrutura polímeros de alginato e fucoidana, que apresentam grupamentos ácidos que são os responsáveis pela ligação com o metal. Os mecanismos incluem interações iônicas e

formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais existentes na parede celular das macroalgas.

Os elementos de terras raras (TR) têm tido destaque no mercado mundial por suas abrangentes aplicações como catalisadores, no craqueamento do petróleo, na fabricação de lasers, materiais luminescentes e etc (Martins e Isolani, 2005). No Brasil, em 2012, as reservas dos TR somavam 22.000 toneladas e a produção anual foi de 205 toneladas, enquanto que a China detém uma reserva de 55.000 toneladas e uma produção anual de 95.000 toneladas e é considerada a líder no setor de terras raras (DNPM – Sumários Minerais de Terras Raras, anos 2012 e 2013).

E apesar de existirem na China, pesquisas sobre os efeitos benéficos da aplicação de TR em diversas culturas como fertilizantes (Guo , 1987 , Xiong , 1995 e Brown *et al.* , 1990), há um número limitado desses estudos disponíveis em outros países. Ao contrário, estudos como de Diatloff e Smith (1995) afirmam que TR são altamente tóxicos para as plantas, ocorrendo uma redução de 50% no alongamento da raiz de milho após o contato com 4,8 a 7,1mmol.L⁻¹ de lantânio. Ainda não foram estabelecidos limites sobre a aplicação de TR para solos, porém há uma forte possibilidade da TR se bioacumular causando uma enorme preocupação com o impacto negativo desses elementos ao meio ambiente (Chu *et al*, 2003). Segundo Vijayaraghavan *et al* (2009), o lantânio pode causar câncer em humanos, além de ser uma ameaça para o fígado quando se acumula no organismo.

O terceiro elemento mais abundante, dentre os TR, é o lantânio que é de extrema importância em diversos seguimentos da indústria mundial por ser aplicado como catalisadores, lentes, lâmpadas fluorescentes, superligas, entre outros. Sendo este o elemento que passará pela biossorção.

Na presente dissertação será abordado o estudo da biossorção de íons de lantânio (III) pela *Sargassum* sp. através de ensaios em batelada e contínuo, avaliando a dosagem de biomassa, a cinética da reação, o mecanismo de captação do metal e o comportamento das colunas de leito fixo em soluções monometálicas e bimetálicas.

O objetivo principal do presente trabalho foi examinar, em regime de batelada e contínuo, o comportamento e a capacidade de remoção do íon lantânio (III) pela alga marinha *Sargassum* sp., de soluções sintéticas. Para tal, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

Objetivos específicos:

- Avaliar a capacidade da biomassa *Sargassum* sp. no processo de bio sorção de lantânio em sistemas em batelada e contínuo.
- Estudar o comportamento cinético da bio sorção do lantânio pela biomassa *Sargassum* sp. em regime de batelada, aplicando modelos de pseudo primeira ordem e segunda ordem. Além de determinar os parâmetros cinéticos ajustando os dados de acordo com os modelos matemáticos testados.
- Verificar o efeito da concentração de biomassa na bio sorção de lantânio pela *Sargassum* sp. nas concentrações de 2 g.L⁻¹ e 5 g.L⁻¹.
- Através do ensaio de equilíbrio, determinar e avaliar a capacidade máxima de captação do lantânio pela *Sargassum* sp. em regime de batelada, ajustando os dados pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.
- Analisar o rendimento do processo em regime contínuo, em coluna de leito fixo, através da construção da curva de saturação.
- Analisar a influência da redução da vazão e da adição de íons cério (III) no rendimento do processo dinâmico de bio sorção.

A apresentação deste trabalho está dividida em quatro capítulos. Nesta parte foi realizada uma introdução sobre o assunto desenvolvido, incluindo os objetivos e a estrutura organizacional do trabalho.

No capítulo 1 foi abordada a revisão bibliográfica, onde foram tratados temas como: metais terras raras, sua abundância e aplicação; considerações sobre os efeitos do lantânio no meio ambiente e nos seres humanos; e conceitos gerais da bio sorção e da biomassa empregada.

No capítulo 2 foi apresentada a metodologia utilizada neste estudo contendo informações sobre as condições de análises, concentrações metálicas e equipamentos utilizados.

No capítulo 3, os resultados obtidos em relação aos estudos cinéticos, de equilíbrio e aos experimentos em sistema contínuo foram apresentados e discutidos.

Fechando a dissertação com as principais conclusões e sugestões sobre o assunto abordado.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Elementos de terras-raras

Os elementos terras raras (TR) são componentes de um grupo formado por 17 elementos químicos da série dos lantanídeos (número atômico entre 57 a 71) começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do escândio (Sc) e o ítrio (Y) que apresentam comportamentos químicos similares. Esses dois últimos elementos (escândio e ítrio) são considerados terras raras devido às semelhantes propriedades químicas e toxicológicas além de serem freqüentemente encontrados nos mesmos depósitos de minério (Oliveira *et al.*, 2012).

A expressão “terras-raras” é inadequada para designar estes elementos, devido ao fato de serem muito mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Os mesmos foram inicialmente conhecidos na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras (Martins e Isolani, 2005). Do ponto de vista geoquímico os elementos de TR estão "dispersos", ou seja, espalhados entre muitos minerais comuns como a bastnasita e a monazita, em vez de concentrados em minérios puros (Korenevsky *et al.*, 1999) e por isso são chamados de raros (Thomas *et al.*, 2014). A Tabela 1 fornece a abundância de alguns TR na crosta terrestre.

Tabela 1– Abundância de metais terras raras na crosta terrestre.

Elemento	Abundância (mg.Kg ⁻¹)	Elemento	Abundância (mg.Kg ⁻¹)	Elemento	Abundância (mg.Kg ⁻¹)
Cerio (Ce)	60	Samário (Sm)	6,0	Európio (Eu)	1,2
Ítrio (Y)	33	Gadólínio (Gd)	5,4	Hólmio (Ho)	1,2
Lantânio (La)	30	Itérbio (Yb)	3,4	Térbio (Tb)	0,9
Neodímio (Nd)	28	Disprósio (Dy)	3,0	Túlio (Tm)	0,5
Praseodímio (Pr)	8,2	Erbio (Er)	2,8	Lutécio (Lu)	0,5

Fonte: HEDRICK, 1999.

Como observado na tabela 1, elementos como cério, ítrio e lantânio apresentam abundância comparáveis a elementos como cobre, com abundância igual à 55 mg/kg, zinco com 70 mg/kg e cobalto 30 mg/kg. (Emsley; Tyler apud Thomas *et al.*, 2014).

Alguns autores como Martins e Isolani (2005) descrevem as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos como muito semelhantes, devido a sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do subnível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável.

Sob o ponto de vista geoquímico, as TR se concentram no grupo dos litófilos, porém durante a solidificação dos magmas silicatados, separam-se dos elementos comuns do grupo devido aos seus grandes raios iônicos sendo cristalizados em fases distintas com outros elementos.

Entre todas as famílias de rochas, são os carbonatitos que contêm os maiores teores de TR e as maiores razões La/Lu normalizadas para condritos. As TR distribuem-se, nos carbonatitos precoces, em minerais como a monazita, bastnaesita, calcita, apatita e pirocloro, e nos tardios formam minerais específicos de TR.

Loureiro (1994) afirma que as maiores reservas de bastnaesita estão na China (Baotou) e nos Estados Unidos da América (EUA) (Mountain Pass). No Brasil, Austrália, Índia, África do Sul, Tailândia e Sri Lanka os TR ocorrem na monazita e em areias com outros minerais pesados (ilmenita, zirconita e rutilo). A China possui 40,5% das reservas mundiais de TR, tendo sua principal em Bayan Obo, jazida de magnetita e fluorita, seguida pelo Brasil e dos EUA. A China continua na liderança da produção mundial, com mais de 86,9%. A grande produção permite à China limitar sua produção a partir de 2010. Como as TR são insumos de grande importância para inúmeros setores da indústria, a possibilidade de escassez, ou incerteza de oferta, levou a uma disparada dos preços no mercado internacional, que chegou a alcançar \$ 300,00/kg, contra um preço máximo de \$ 50,00/kg, em época normal. (Tabela 2).

Tabela 2 - Reserva e produção mundial de Terras raras

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS (10 ³ T)		PRODUÇÃO (T)		
	Países	2012 ^(p)	2011 ^(r)	2012 ^(p)	%
Brasil		22.000 ⁽¹⁾	290	205 ⁽³⁾	0.2
China		55.000	105.000	95.000	86.9
Estados Unidos		13.000	-	7.000	6.4
Austrália		1.600	2.200	4.000	3.7
Índia		3.100	2.800	2.800	2.6
Malásia		30	280	350	0.3
Outros países		41.000	nd	nd	nd
Total		135.730	110.570	109.355	100

Fonte: DNPM – Sumários Minerais de Terras Raras, anos 2012 e 2013.

(1) inclui reservas medidas e indicadas de terras raras e monazita, (2) Comunidades dos Estados Independentes (Rússia e outros), (3) refere-se à produção de monazita (São Francisco do Itabapoana, RJ), (-) dado nulo, (nd) não disponível ou desconsiderado, (r) revisado, (p) dados preliminares.

Segundo Barbosa e Loureiro (1993) o Brasil também se destaca a ocorrência de importantes depósitos de TR em carbonatitos, como em Catalão, GO, Araxá, MG, Mato Preto, PR, Anitápolis, SC, e outros. As reservas brasileiras de TR representam cerca de 16,2% do total mundial. Somam 20 milhões de toneladas (medidas e indicadas) de TR contidas e estão localizadas nos estados de Minas Gerais (Poços de Caldas e São Gonçalo do Sapucaí, Cordislândia, Silvianópolis, Pouso Alegre, dentre outros) e do Rio de Janeiro (São Francisco do Itabapoana).

O campo de aplicações das TR é diverso, com muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas dia a dia nos países industrializados, decorrentes de suas propriedades químicas e físicas únicas, mas principalmente devido a propriedades magnéticas e espectroscópicas.

Segundo Rao e Kala (2004), os principais setores consumidores de TR são os de catalisadores, reagentes químicos e a metalurgia, como lasers, fósforos, lentes de vidro, absorvedores de ultravioleta, magnetos permanentes, microondas, sensores, polimento de vidro, corantes de vidro, descorantes de vidro, revestimentos de proteção, condutores eletrônicos, fertilizantes, catalisadores de craqueamento e de oxidação. Além disso, existe uma expectativa no aumento de cerca de 47% na demanda mundial de elementos TR até 2016 (Humphries, 2013).

As extrações das TR envolvem processos complexos que são aplicados aos minérios cujo objetivo é concentrar cada vez mais e separá-los de impurezas e de

outros metais associados. Além de caros, existem inúmeros riscos ambientais na exploração das TR. Podendo haver contaminação química e radioativa das minas, além da utilização de reagentes químicos com alto impacto ambiental e produzindo efluentes com elevados índices de contaminantes. Esses efluentes ainda podem conter elementos TR e devido ao seu alto valor de mercado e ao risco ambiental também devem ser extraídos. Em baixas concentrações essa extração se torna mais difícil, pois a técnica mais usada na qual utiliza solventes para a separação não é muito eficaz nesta condição.

1.2 Lantanídeos e o Meio Ambiente

O aumento da demanda pelo uso das TRs acarretou no início de investigações sobre a possibilidade de impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Ainda há poucas informações sobre tal assunto, porém alguns estudos recentes comprovam que há uma acumulação destes elementos em animais marinhos devido a lançamentos de TRs decorrentes de atividades de mineração ou industrial. Oral *et al.*(2010) afirmam que em concentrações micromolares íons de cério e de lantânio são capazes de afetar fase inicial da vida dos ouriços do mar.

Em seres humanos, o lantânio pode causar câncer e problemas no fígado quando se acumula no organismo (Vijayaraghavan *et al.*, 2009). Segundo Censi *et al.* (2011), pessoas que sofrem exposição à inalação de poeiras ricas em lantânio adquiriram uma rara doença pulmonar onde cátions de lantânio se cristalizam no pulmão ao se ligarem a íons fosfatos causando uma espécie de fibrose pulmonar.

Segundo Barry e Meehan (2000), os elementos de TRs são normalmente aplicados no plantio de diversos alimentos na China, com a intenção de acelerar a produção agrícola. Esses elementos são carregados até os lençóis freáticos e ocasionalmente migram para lagos e rios. Como o lantânio e o cálcio apresentam características físicas e químicas semelhantes, como raios iônicos próximos e nenhum desses dois elementos apresenta campo cristalino estabilizado, há interações do lantânio com muitos sistemas biológicos dependentes de cálcio prejudicando algumas funções celulares essenciais desses sistemas.

Tendo em vista a propriedade de acumulação de lantânio e a sua relativa toxicidade para os organismos vivos, existe uma necessidade de encontrar um

método de tratamento adequado para evitar a exposição desse elemento no meio ambiente.

1.3 **Biossorção de metais**

Diante de avanços tecnológicos, as questões ambientais vêm ganhando destaque em todo o mundo devido à pressão dos órgãos de fiscalização, divulgação dos impactos ambientais pelas mídias e por uma sociedade cada vez mais consciente de seu papel de preservação.

Com um maior foco para as políticas ambientais, o monitoramento ambiental surgiu para intensificar o controle do uso de corpos d'água de atividades antropogênicas, ou seja, onde o ser humano é o principal responsável. A biossorção vem se tornando uma ferramenta em ascensão no tratamento desses efluentes, sendo definida por Volesky (1984) como: técnica de retenção de íons metálicos através de uma biomassa em solução aquosa que provê uma nova tecnologia para a remoção de poluentes tóxicos de efluentes líquidos, dependendo de fatores físico-químicos e biológicos.

Segundo Aksu *et al.*(2001), os tratamentos convencionais envolvem altos custos financeiros e operacionais e também pode ser associada à produção de resíduos secundários de difícil tratamento. No entanto, estas técnicas podem ser ineficazes ou extremamente caras, especialmente quando os metais são dissolvidos em grandes volumes de solução em concentrações relativamente baixas (cerca de 1-100 mg. L⁻¹) (Volesky, 2003).

A biossorção tem vantagens importantes como às de natureza econômica, devido ao baixo custo, a regeneração dos biossorventes para diversas finalidades e alta eficiência na remoção de metais em solução. Por esses motivos, o processo é recomendado na eliminação de metais pesados de efluentes ou recuperar metais através do processamento da solução aquosa (Kratochvil e Volesky, 1998).

De uma forma geral, Park *et al.*(2010) afirmam que os mecanismos para tratamento de efluentes contendo metais são: (a) Mobilização dos metais, quando há dissolução devida a reações de oxi-redução e produção de metabólitos de natureza mineral e orgânica, bem como por diminuição do pH; e, (b) Imobilização dos metais, incluindo os mecanismos de biossorção, bioacumulação e precipitação.

O estudo da bioadsorção tem importância ambiental por ser considerada uma tecnologia alternativa e muito promissora em substituição aos métodos físico-químicos clássicos aplicados: precipitação química, separação eletroquímica, separações por membrana, osmose reversa, resinas de troca-iônica ou resinas de adsorção.

Realizando uma comparação entre os processos convencionais de remoção metálica, pode-se concluir que o método da precipitação, que é o mais utilizado, apresenta como desvantagens: (a) necessidade de alta quantidade de reagentes químicos; (b) alta concentração de impureza; e (c) elevado custo.

Já as principais desvantagens da utilização de resinas de troca-iônica são: (a) baixa resistência a choques térmicos e osmóticos; (b) ocorrência de oxidação nos tanques de processo provocada por reagentes; (c) degradação química e (d) elevado custo.

Em relação ao carvão ativado, pode-se concluir que as principais desvantagens são: (a) a ativação e a regeneração do carbono são etapas que oneram o processo; e (b) perda de massa e da capacidade de remoção após as etapas de regeneração.

Para a utilização da bioadsorção com custos baixos deve-se atentar a alguns requisitos importantes: (a) a biomassa empregada deve ser de baixo custo; (b) alta capacidade de acumular o metal; (c) possibilidade de reciclagem do bioadsorvente, para reuso; (d) Fácil manuseio.

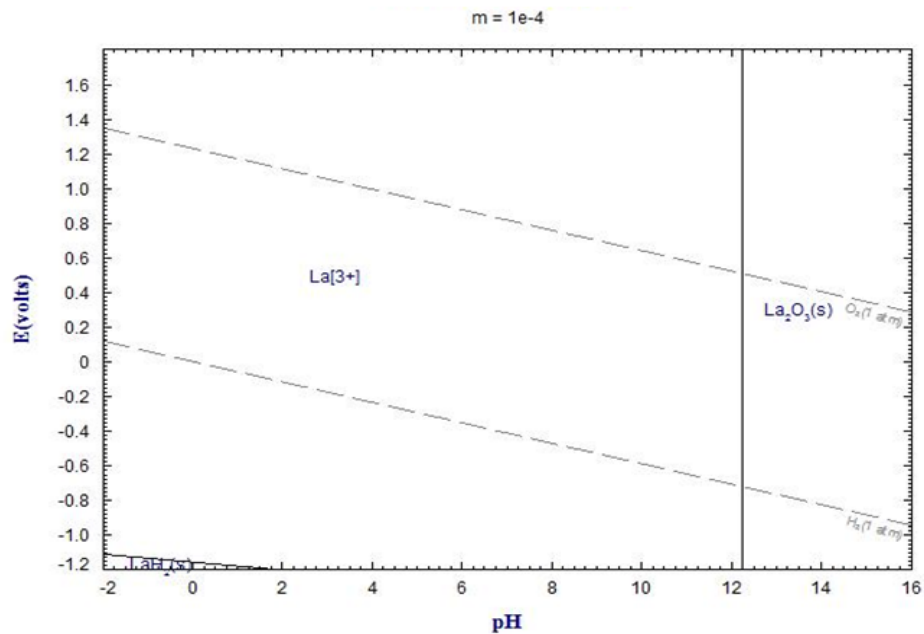
Na Tabela 3 é apresentado um comparativo entre as tecnologias de remoção de metais e suas limitações. Um dos principais fatores a ser estudado na hora da escolha em qual ferramenta utilizar é o pH devido a sua enorme influência nesse processo na qual a presença de H^+ pode competir com o metal a ser removido.

De acordo com o diagrama de especiação do lantânio em pHs menores que 6,0, a forma predominante do metal é a forma iônica do elemento (La^{+3}) (Figura 1). Valores de pH entre 6,0 e 9,0 existem proporções variáveis de $La(OH)_2^+$ e $La(OH)^{2+}$ (solubilizado e / ou em suspensão); e $La(OH)_3$ começa a precipitar a partir do pH 8,5.

O processo de bioadsorção utilizando a *Sargassum* geralmente ocorre em pH entre 2 e 5. Quando o pH é inferior a 2, a remoção do íon metálico é prejudicada devido à existência de uma competição pelos sítios ativos da biomassa que ocorre entre o íon metálico e o íon hidrônio. Além disso, Palmieri *et al.* (2002) estudaram a influência pH na bioadsorção de lantânio pelo *Sargassum fluitans* e constataram que

em valores de pH menores que 5,0 havia uma redução da capacidade de remoção do lantânio. Ledin (2000) afirma que pH baixos também afetam a dissociação de grupos funcionais como grupo carboxílico não permitindo que os sítios ativos fiquem livres para interação com o metal.

Figura 1 - Diagrama de especiação do lantânio em função do pH a 30°C



Fonte: (<http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php?lang=>)

Tabela 3 - Comparativo de tecnologias de remoção de metais de sistemas aquosos.

Tecnologia	Características				
	pH	Seletividade metálica	Influência de sólidos em suspensão	Tolerância a moléculas orgânicas	Conc. (mg.L ⁻¹)
Carvão ativo	Tolerância limitada	Moderada	Diminui a eficiência por acúmulo	Pode envenenar	<10
Eletroquímica	Tolerante	Moderada	Pode ser projetado para tolerar	Pode ser projetado para tolerar	>10
Troca iônica	Tolerância limitada	Resinas podem ser seletivas	Diminui a eficiência por acúmulo	Pode envenenar	<100
Membrana	Tolerância limitada	Moderada	Diminui a eficiência por acúmulo	Intolerante	>10
Precipitação Hidróxido	Tolerante	Não seletivo	Tolerante	Tolerante	>10
Precipitação Sulfídrica	Tolerância limitada	Seletividade limitada pelo pH	Tolerante	Tolerante	>10
Extração com solvente	Alguns sistemas são tolerantes ao pH	O solvente é seletivo ao metal	Diminui a eficiência por acúmulo	Intolerante	>100

Fonte: ECCLES, 1995.

A necessidade por métodos econômicos e efetivos para remoção metálica de sistemas aquosos, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias de concentração e separação. Águas residuárias industriais são consideradas as maiores fontes da contaminação por metais; mesmo em baixas concentrações, podendo causar danos aos seres vivos e ao meio ambiente.

Volesky (2004) afirma que o processo de bioissorção não envolve energia metabólica, ocorre de forma passiva por interações físico-químicas entre íons e grupos funcionais na camada externa da biomassa. Os mecanismos são complexos, pois dependem da espécie metálica, do tipo de biomassa utilizada, da forma de preparo e de suas propriedades específicas. Tais quais:

- Complexação – Formação de espécies devido à associação de duas ou mais espécies. Quando uma delas é um íon metálico, o produto resultante é conhecido como um complexo metálico.
- Coordenação – Quando o átomo central de um complexo está unido a outros átomos por ligações covalentes, formadas como resultado da aceitação de um par de elétrons de um átomo não metálico.
- Quelação – Os quelatos são complexos onde há uma substância orgânica unida ao metal em pelo menos dois sítios disponíveis. Nem todos os complexos são quelatos.
- Troca iônica – é um intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas. Estudos demonstraram que a troca iônica é o processo que predomina na bioissorção de metais por algas.
- Adsorção – É o processo no qual as moléculas aderem-se a uma superfície sólida através de cargas eletrostáticas.
- Microprecipitação inorgânica – Ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície da biomassa, gerando variação do pH que leva a precipitação do metal.

Recentemente, Zouboulis *et al.* (2004) focou no estudo da bioissorção de metais terras-raras, com finalidades ambientais e tecnológicas de concentração e separação dos mesmos. E salientou os seguintes aspectos: (a) o risco ambiental, baseado num grupo de fatores (usos tecnológicos, valor agregado); e (b) a taxa de esgotamento das reservas do metal, que é usada como um indicador de uma provável variação no preço de mercado do metal.

Além da concentração do metal pela biomassa, há interesse no processo de dessorção do metal, cujo objetivo é enfraquecer a ligação metal-biomassa, de maneira que o dessorvente possua uma afinidade com o metal maior que a do bioissorvente de acordo com Modak e Natarajan (1995).

De acordo com Volesky *et al.* (2003), a partir da dessorção do metal, outro aspecto muito importante é a capacidade de reutilização do bioissorvente para vários ciclos bioissorção-dessorção, de acordo com o balanço “custo-benefício” entre a perda da capacidade de bioissorção durante as etapas de dessorção – devido à agressão da estrutura da biomassa – e o rendimento operacional de recuperação do metal. As perdas no desempenho de adsorção durante vários ciclos podem ser causadas por modificações na química estrutural do bioissorvente, tão bem como pelas mudanças nas condições de vazão e transferência de massa.

1.4 Algas marrons

Existem basicamente dois tipos de fontes de biomassas disponíveis para serem usadas em grande escala e com baixo custo: biomassa gerada a partir de resíduos industriais e de algas.

As características principais necessárias para um bioissorventes são:

- Possuir uma alta capacidade de remoção metálica sob condições de equilíbrio;
- Devem ser hidrófilas e possuírem elevada porosidade;
- O escoamento do reator deve ser razoavelmente suave, ou seja, isso impede a utilização de partículas muito pequenas ou muito grande em sistema contínuo;
- Ser regenerável, reutilizável e de fácil separação da solução tratada;
- A relação custo benefício também é um importante critério. (Volesky, 2003).

A bioissorção utilizando algas é atribuída principalmente pela parede celular onde ocorrem as atrações eletrostáticas e complexação com os íons metálicos. É importante saber as características dos diferentes grupos presentes nas paredes das algas para auxiliar a escolha da biomassa em relação ao metal a ser absorvido.

As algas são organismos fotossintéticos capazes de converter energia luminosa em energia química, sendo divididas em três grupos de algas (verde, vermelha e marron), tendo como base características como tipo de pigmento presente, produto de armazenamento e composição da parede celular (Tabela 4). Para a aplicação na remoção metálica a alga deve estar morta e metabolicamente

inativa. Devem ser facilmente coletadas e ser gerada em grandes quantidades no oceano.

Tabela 4 - Características individuais das algas verdes, vermelhas e marrons.

Divisão	Nome comum	Pigmentos	Produto de armazenamento	Parede celular
<i>Chlorophyta</i>	Algas verdes	Clorofila <i>a</i> , <i>b</i> ; α , β -carotenos e diversas xantofilas	Amido (amilose e amilopectina): formado na geralmente óleo,	Celulose em muitas (β -1,4-glicopiranosídeo): geralmente como óleo
<i>Phaeophyta</i>	Algas marrons	Clorofila <i>a</i> , <i>c</i> ; β -caroteno, fucoxantina e diversas xantofilas	Laminarana (β -1,3-gilcopiranosídeo, (predominantemente); manitol	Celulose, ácido algínico e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoidana)
<i>Rhodophyta</i>	Algas vermelhas	Clorofila <i>a</i> (<i>b</i> em algumas (Florideophyceae); R- e C-ficocianina, aloficocianina; R- e B- ficoeritrina; α , β -carotenos e diversas xantofilas	Amido florideano (tipo amilopectina)	Celulose, xilanas, vários polissacarídeos sulfatados (galactanas), calcificação em algumas; alginato em Corallinaceae

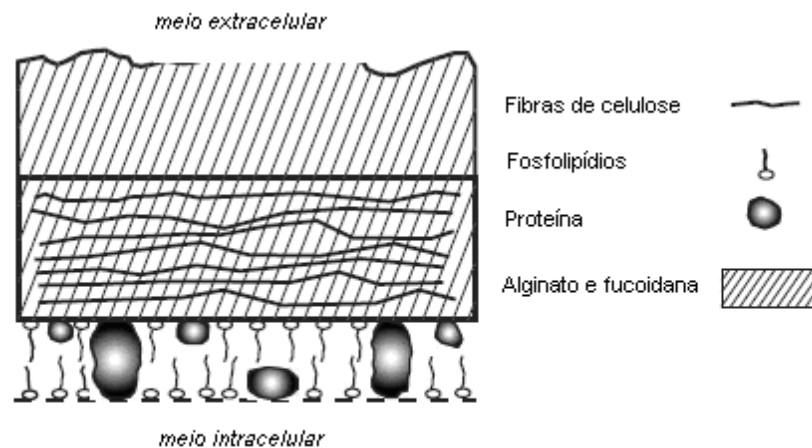
Fonte: DAVIS *et al.*, 2003.

Geralmente, as paredes celulares de *Phaeophyta*, *Rhodophyta* e em alguns casos de *Chlorophyta* são constituídas de uma camada fibrilar e uma mais externa, que se mantêm unidas via interações de pontes de hidrogênio.

Em algas *Phaeophyta* a camada mais externa é predominantemente formada por ácido algínico ou alginato, com uma pequena porção de polissacarídeos sulfatados (fucoidana). O alginato contribui para a resistência da parede celular, mantendo a celulose como principal componente estrutural.

A parede celular de uma alga marrom é composta de uma primeira camada de celulose, que é apontado como o polissacarídeo mais comum entre as algas, uma camada mais externa de matriz de ácido algínico e também por polissacarídeos sulfatados (Figura 2). Os dois últimos apresentam papéis fundamentais no processo de bioacumulação (Davis *et al.*, 2003).

Figura 2 - Estrutura da parede celular na alga marrom



Fonte: Adaptado de Schiewer e Volesky, 2002.

Crini (2005) e Luna *et al.* (2007) em seus estudos salientam que os grupos ácidos responsáveis pela ligação do metal às algas são os carboxílicos, ácidos urônicos (gulurônico, manurônico e glurônico) que são os grupamentos funcionais ácidos mais abundantes nas paredes celulares das algas marrons, onde a capacidade de adsorção dessas algas está vinculada à presença desses sítios no polímero de alginato.

Para Crini (2005), o segundo grupo funcional mais importante nas algas marrons é o ácido sulfônico da fucoidana, uma matriz polissacarídica ramificada, o qual representa uma via secundária da bioadsorção, exceto quando o processo é conduzido a baixos valores de pH, onde a ligação dos metais a esses sítios não acontece.

Draget *et al.* (2005) e Volesky (2004) afirmam que as hidroxilas estão presentes em todos os polissacarídeos, se tornando negativos apenas em $\text{pH} > 10$, para valores de pH menores, seu papel é secundário. O ácido algínico ocorre em todas as algas marrons. Ele pode estar presente tanto na matriz amorfa da parede celular como no material intracelular e constitui, geralmente, pelo menos 40% do peso seco da alga marrom.

As algas marrons ou pardas vivem fixadas a um substrato ou flutuando, formando uma verdadeira vegetação submersa ou flutuante, crescendo próximo a corais e rochas. As espécies de *Sargassum* são encontradas em áreas tropicais,

crescendo próximo a corais e rochas na região próxima às ilhas dos Açores e das Bahamas, o que torna o local conhecido por “mar de sargaço” além de países como Cuba, Austrália e Estados Unidos. No Brasil, a alga *Sargassum* sp. é bastante abundante e pode ser encontrada em grande quantidade na região nordeste.

Os bancos de *Sargassum* possuem importância ecológica por abrigarem grande riqueza de espécies da fauna e flora marinha e, mesmo constituindo biomassa morta em material arribado, são importantes para alimentação de aves marinhas devido à presença de peixes, que se encontram associados a massas de *Sargassum* (Kirkman e Kebrdrici, 1997). A Figura 3 mostra uma foto de ramos de *Sargassum*.

Figura 3 - Macro Alga *Sargassum*



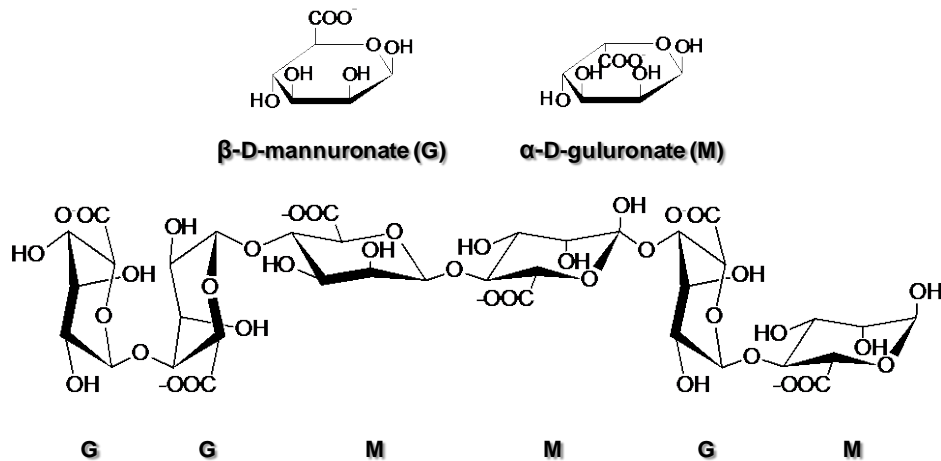
Fonte: <http://www.algaebase.org/>

Do ponto de vista da constituição polissacarídica, os alginatos, principais polissacarídeos estruturais da *Sargassum* sp. são extraídos de todas as algas marinhas da classe *Phaeophyceae*. É constituído principalmente pelo sal sódico do ácido algínico (alginato), principais estruturas acumuladoras de metais (Volesky, 2004) (Figura 4). Algas marrons têm de 10 a 40% de sua constituição como ácido algínico de acordo com Davis *et al.*(2003) e Draget *et al.*(2005).

O alginato é da família dos polissacarídeos constituído pelos monômeros β -D-manuronato (M) e α -L-guluronato (G) ligados através da ligação β (1 \rightarrow 4). Os monômeros são dispostos de maneira não regular (amorfo) em blocos discretos

ordenados em cadeia como $(-M-)_n$, $(-G-)_n$, e $(-MG-)_n$ em quatro tipos possíveis de ligações glicosídicas: diequatorial (MM), diaxial (GG), equatorial-axial (MG) e axial-equatorial (GM).

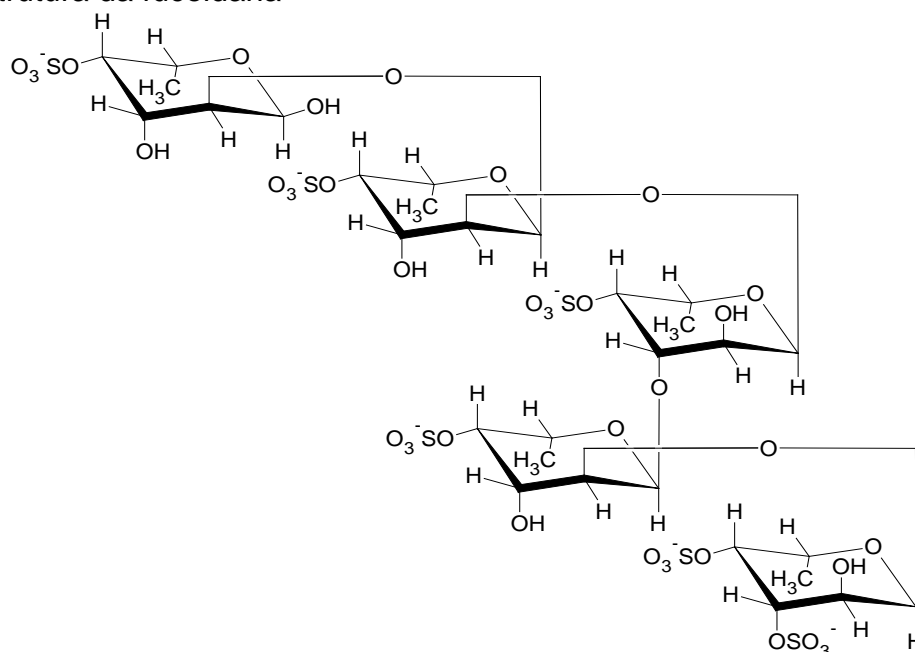
Figura 4: Estrutura do monômero e polímero de alginato.



Fonte: Oliveira et al., 2014.

O segundo grupo funcional mais importante presente nas algas marrons é a fucoidana, uma matriz polissacarídica ramificada. Constitui-se de blocos de ester sulfato com L-fucose, sendo presente nas algas entre 5 e 20% de sua constituição (Figura 5). Tem importância secundária, em comparação com os alginatos, correspondendo ao total de 10% dos sítios ligantes na biomassa.

Figura 5: Estrutura da fucoidana



Fonte: Oliveira et al., 2014.

As macroalgas marrons do gênero *Sargassum* sp. apresentam morfologia plástica, sujeitas a fatores ambientais e temporais que criam variedades entre populações da mesma espécie. Muitas descrições na literatura não são completas ou são baseadas, unicamente, nas características de tamanho e forma de folhas e talos, o que torna difícil determinar a espécie em questão. Existem 1.500 espécies de algas marrons (ou pardas) encontradas exclusivamente nos ambientes marinhos. Essas algas apresentam clorofilas a e c, bem como carotenos e xantofilas e sua parede celular são compostas de celulose associada à alginatos (principal polissacarídeo estrutural), segundo Volesky (2004).

Sua cor característica vem da presença do pigmento carotenóide fucoxantina, presente nos cloroplastos, bem como devido à presença de certos taninos. A Divisão *Phaeophyta* é subdividida em ordens, que subseqüentemente se repartem em famílias até as espécies conhecidas. Há 13 ordens na Divisão *Phaeophyta*, sendo apenas duas de relevância para estudos de biofixação de metais: a *Fucales* e a *Laminariales*.

A proliferação de algumas macroalgas nas praias são a causa de problemas na indústria do turismo por “atrapalhar” o banho de mar além da “poluição visual” em alguns pontos turísticos. Logo, há regiões em que grandes quantidades de algas que chegam a costa são retiradas da praia e consideradas mais um resíduo. No entanto,

muitas dessas algas apresentam um excelente potencial de bioissorção de metais e entre elas está a *Sargassum* sp..

A biomassa utilizada neste trabalho foi à macroalga marinha *Sargassum* sp., cuja escolha baseou-se em na sua alta capacidade de absorção metálica, na sua ampla distribuição na maioria dos países tropicais, que estão disponíveis em grandes quantidades, coleta e secagem de baixo custo (da Costa et al., 2001), além de seu cultivo em grande escala ser fácil e barato. Assim como de estudos anteriores, como o de Diniz e Volesky (2005) que utilizaram a macroalga *Sargassum polycystum* e obtiveram uma capacidade de remoção dos íons lantânio (III) de $138,9 \text{ mg.g}^{-1}$ (1 mmol.g^{-1}) e o de Oliveira e Garcia (2009) que utilizaram a macroalga *Sargassum* sp. na bioissorção de alguns metais Terras raras (La, Nd, Eu, Gd) e obtiveram uma capacidade de remoção dos íons de La (III) de $91,7 \text{ mg.g}^{-1}$ ($0,66 \text{ mmol.g}^{-1}$) que destacaram o excelente potencial da biomassa como resina biológica para captação de terras raras.

1.5 Processo Em Batelada

Os primeiros estudos têm o objetivo do conhecimento da cinética de bioissorção e do equilíbrio para a identificação de parâmetros que influenciam no processo. Esses estudos são realizados realizados em batelada para posteriormente ser aplicado de forma contínua. O processo em batelada tem algumas vantagens como apresentar uma modelagem mais fácil assim como ser mais simples para controlar o processo descontínuo.

Com a biomassa totalmente livre, e sob agitação, a interação entre as fase sólida (biosorvente) e líquida (solução contendo íons metálicos) é facilitada pois todos os sítios ativos se encontram disponíveis para a interação metálica, ou seja, o efeito da taxa de difusão na bioissorção pode ser assumido como não significativo. (Aksu, 2001).

Inúmeros artigos são publicados a partir da bioissorção em processos por batelada. (Palmieri et al., 2002; Vijayaraghavan et al., 2009; Oliveira et al., 2011 ; Xu et al., 2011).

1.6 Cinética da biossorção

Segundo Ho e Mckay (1999) os estudos de cinética constituem o primeiro passo para compreender o processo de biossorção. Ela descreve a velocidade de remoção do metal da solução, que por sua vez controla o tempo de residência para acumulação do metal na interface sólido-líquido. Dessa forma é possível prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para desenvolver sistemas de tratamento adequado.

Através das informações obtidas nesse estudo é possível obter mais precisas sobre as taxas de captação de biossorventes que são sabem ser inerentemente muito rápido para as reações de sorção e de difícil estudo

1.7 Estudo do Equilíbrio

O estudo do equilíbrio tem a finalidade de tentar explicar o mecanismo de captação dos íons metálicos. O mecanismo de adsorção resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície de um sólido, possibilitando a interação entre a substância adsorvida e a superfície do adsorvente. O adsorvente é a substância que serve de suporte para a adsorção (sólido), sendo classificada em adsorção física, também denominada de físissorção ou adsorção química (quimissorção). O adsorbato é a substância que se adsorve nos centros ativos da superfície do adsorvente.

As isotermas de adsorção são relacionadas com a quantidade da substância adsorvida por unidade de massa de sólido à temperatura constante e diferentes concentrações de equilíbrio, no caso de líquidos, e pressões relativas, no caso de gases. Os modelos de adsorção foram inicialmente desenvolvidos para adsorção de um gás em um sólido, e foram estendidos para serem utilizados em sistemas com uma fase líquida e uma fase sólida. Em biossorção os dados da isoterma são comumente tratados por modelos de adsorção tais como Langmuir e Freundlich, no qual serão mais bem explicados na metodologia.

1.8 Sistema Contínuo em Leito Fixo

Segundo Rhodia (2006), os sistemas contínuos mais eficientes para a separação e purificação de metais possuem um grande número de equilíbrios e transferências de fases. A extração de TR a partir de seus minérios é realizada por processos físicos como granulometria, flotação e separação magnética e a de solventes é realizada por baterias, onde a mistura de TR é introduzida num “sistema em contracorrente”, resultado de duas zonas de separação em ambos os lados da alimentação: extração e lavagem, envolvendo diversas repetições para cada extrator específico dependendo do número de estágios e do fator de separação dos metais.

O coeficiente de partição aumenta com o decréscimo do raio iônico do metal. Em alguns casos, há a presença de um modificador na fase orgânica (álcoois pesados: C8-C12), que melhora a hidrodinâmica do sistema. Para Alex et al(1998), os coeficientes de separação para os extratores de maior seletividade possuem fatores de separação que variam de 2,3 a 2,7 vezes e coeficientes de partição que variam de 106 a 107 unidades entre os extremos dos metais TR, responsáveis pela alta seletividade.

As separações por troca-iônica requerem dois passos: (i) adsorção do metal: um volume relativamente grande de solução de amostra é percolado pela coluna, formando uma zona mista de íons metálicos que se estende a uma distância ao longo da coluna; e (ii) eluição deslocadora: após a adsorção metálica aplica-se o eluente, que continuamente irá deslocar os metais dos sítios de ligação da coluna até o final da zona mista da amostra. Os íons deslocados passam pela totalidade da zona mista e são conduzidos ao menor limite entre essa zona e o restante da coluna.

Segundo Fritz (2004) nesse processo, a zona mista é composta por uma série de equilíbrios entre os íons deslocados e os íons retidos na coluna, movendo-se ao longo da coluna sem alterar seu volume. Depois que a zona mista é deslocada a uma distância suficiente ao longo da coluna, é atingido um equilíbrio no qual os componentes da amostra são resolvidos em zonas distintas, cada uma contendo os íons separados. Cada fração de eluato coletada é rica em uma espécie metálica.

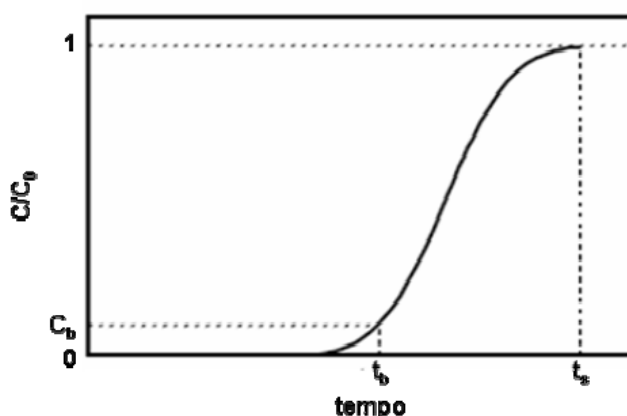
Kentish et al. (2001) argumentaram que para o tratamento de corpos d'água com baixas concentrações de metais, a troca-iônica é mais efetiva quando comparada a extração de solventes, devido a necessidade de grandes quantidades

de volume de extratores orgânicos. Geralmente, a extração é realizada em concentrações de trabalho na faixa de 100 a 200 ppm, enquanto que as operações em colunas de troca-iônica podem reduzir essa faixa de 10 a 50 ppm dependendo do sistema.

Nas isotermas de bioadsorção, os perfis de concentração nas fases sólida e líquida variam no espaço e no tempo. Como resultado, o desenvolvimento e a otimização das colunas de leito fixo são difíceis de alcançar sem uma modelagem quantitativa aproximada. A partir da perspectiva dessa modelagem, o comportamento de uma coluna de leito fixo é descrito em termos de um perfil da concentração do efluente, isto é pela curva de ruptura (Figura 4).

De acordo com Chu (2003), o formato da curva de ruptura é influenciado pelos processos de transporte e pela natureza do adsorvente. Um desempenho de adsorção mais eficiente será obtido quanto maior for a inclinação da curva, ou seja, quanto menor for o intervalo entre os pontos t_b (tempo de ruptura) que é o instante no qual efetivamente o metal está saindo no eluato e o adsorvente atingiu a capacidade de reter metais até uma determinada concentração, e t_s (tempo de saturação) que é o instante no qual a concentração do eluato está próxima da concentração do eluente, onde o agente de bioadsorção ou de adsorção se torna completamente saturado; nesse ponto não há mais adsorção do íon metálico pelo adsorvente. (Figura 6)

Figura 6- Curva de ruptura.



Fonte: CHU, 2003.

De acordo com Chu (2003) a variação de t_b e t_s ao longo do tempo depende da quantidade de metal aplicado à coluna. Modak e Natarajan *et al.* (1995)

salientaram que o intervalo entre t_b e t_s obedece à duração da zona de transferência de massa no leito. Qualquer sistema otimizado em colunas é baseado no tempo de ruptura sob dadas condições específicas de operação.

Segundo Naja e Volesky (2006) quanto maior a zona de transferência de massa, maior o tempo é necessário para a saturação da coluna. Quando a concentração no eluato atinge um nível pré-definido, a operação da coluna é finalizada; neste ponto o processo de regeneração pode ser realizado a fim de “ativar” a coluna para um próximo ciclo de operação.

O processo de adsorção em leito fixo é um dos mais empregados entre os sistemas contínuos por apresentar vantagens como [...] (a) o pequeno espaço, (b) a simples operação, (c) a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e (d) variações na concentração de metais na alimentação, (e) fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial [...]. (VALDMAN, 2001).

Num sistema de biossorção com emprego de leito fixo, deve-se considerar o equilíbrio entre as espécies, a transferência de massa e o escoamento do fluido ao longo do leito. A combinação destes fatores irá estabelecer o desempenho global da coluna, até a ruptura do sistema, quando o elemento alimentado é detectado na saída. Quando a zona de transferência chega ao final da coluna, a mesma começa a saturar; o ponto de ruptura ocorre indicando o tempo de serviço da coluna. Estes aspectos devem ser considerados, uma vez que afetam diretamente a potencialidade e economia de aplicação do processo.

A captação do lantânio (III) não fica restrita à adsorção clássica, mesmo sendo os fenômenos físicos a melhor forma de representar esse tipo de processo. Além disso, observa-se que as diferenças no modo de operação do sistema, batelada e contínuo, levam a certas dificuldades de se obter parâmetros num tipo de operação que possam servir diretamente para o outro.

2 METODOLOGIA

Biomassa

A biomassa utilizada foi a macroalga marrom *Sargassum* sp. coletada na Região do Nordeste do Brasil. Os dois únicos tratamentos a qual foi submetida foram a lavagem em água corrente para a remoção de resíduos e a secagem em estufa a 60°C durante 24 horas. A biomassa foi utilizada na sua forma original, ou seja, sem a necessidade de fragmentação ou seleção de alguma parte específica da macroalga.

Para os ensaios em fluxo contínuo a biomassa sofreu o mesmo tratamento com exceção de que a biomassa foi quebrada em pedaços ~ 1 centímetro, em seguida, inserido na coluna de um de cada vez.

Essa biomassa já foi previamente testado e apresentou bom potencial para emprego como elemento bioissorvedor de íons metálicos. (Silva *et al.*, 2002; Palmieri *et al.*, 2002; Vieira *et al.*, 2007; Luna *et al.*, 2007; Vijayaraghavana *et al.*, 2009; Luna *et al.*, 2010)

Soluções de lantânio

As soluções de lantânio utilizadas nos experimentos em batelada foram preparadas a partir da dissolução de uma massa adequada de nitrato de lantânio hexa-hidratado P.A, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC, Brasil) em água deionizada com balão volumétrico de vidro Pyrex, classe A. Foi preparado uma solução-estoque de lantânio (III) $14,1\text{mmol.L}^{-1}$. Foram feitas diluições posteriores para os ensaios cinético, de equilíbrio em batelada e ensaios do sistema contínuo.

Para as soluções de lantânio utilizadas nos experimentos contínuos, a água utilizada foi a de abastecimento e o pH das soluções preparadas foi medido. Não foi necessário o ajuste o pH das soluções, visto que as mesmas já apresentaram valores iguais a 5,0.

Muitos estudos avaliaram o efeito dos ânions na remoção de íons metálicos de soluções aquosas, assim como Diniz e Volesky (2005) compararam a bioissorção com o *Sargassum polycystum* utilizando nitrato de lantânio, cloreto de lantânio e

sulfato de lantânio e concluíram que o nitrato e o cloreto de lantânio apresentam comportamentos similares já a presença do ânion sulfato inibe a remoção do metal.

Solução Combinada de Cério e Lantânio

A solução de cério com lantânio foi preparada a partir da dissolução de uma massa adequada de nitrato de cério hexa-hidratado P.A, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC, Brasil) juntamente com uma massa adequada de nitrato de lantânio hexa-hidratado P.A, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC, Brasil) em água de abastecimento, e ajustado para pH 5,0. A concentração das soluções de Ce(III) e La(III) foi mantida em $1,41 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Determinação da concentração de Lantânio (III)

As determinações analíticas das concentrações de lantânio (III) da solução estoque e das amostras foram feitas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo ICAP 6000 Series, ThermoScientific, USA, no Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UERJ. As condições de análise foram vazão do gás argônio de $0,5 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, vazão do gás no nebulizador de $0,4 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ e uma pressão de $6 \text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.1 Ensaios em Batelada

Os estudos em sistema de batelada foram divididos em duas partes: a cinética e o estudo do equilíbrio de bioadsorção. O estudo da cinética foi realizado para determinar o tempo mínimo necessário para que ocorra a saturação da biomassa em uma determinada temperatura, ou seja, o tempo necessário para a biomassa entrar em equilíbrio com a solução do metal. Enquanto que o estudo do equilíbrio foi feito para determinar a captação máxima do(s) elemento(s) no tempo estabelecido a partir do estudo cinético e tentar explicar o mecanismo de bioadsorção que há entre a biomassa e o metal.

2.2 Estudo da cinética de bioadsorção

Para o estudo cinético, 50 mL de solução de lantânio (III) em frascos de polipropileno, foram colocados em contato com a biomassa de *Sargassum* sp. nas

concentrações de 0,072 mmol de La (III). L⁻¹ e 0,72 mmol de La (III) L⁻¹, correspondentes a 10 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, respectivamente. Foram testados os intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos visando estabelecer o tempo mínimo necessário para se atingir equilíbrio entre a fase sólida e o íon lantânio (III) presente na solução. A concentração da biomassa *Sargassum sp.* também variou de 2,0 gL⁻¹ para 10,0 gL⁻¹, nos testes em baixa e alta concentração do elemento. Essas duas concentrações (2,0 e 10 g L⁻¹) foram testadas para determinar o efeito da quantidade de biomassa na capacidade de remoção do metal (q).

Todos os frascos foram mantidos em um agitador rotatório, modelo tep 420Tecnal, Brasil com 180 rotações por minuto na temperatura ajustada para 30°C. Esses ensaios foram feitos em triplicata.

Ao fim de cada intervalo de tempo, os frascos correspondentes a cada tempo, eram retirados do agitador rotatório, sendo a solução filtrada em papel de filtro, para determinação da concentração residual de lantânio (III) por ICP-OES, conforme anteriormente descrito. O mesmo procedimento foi utilizado, também, para a determinação das concentrações de lantânio (III) nas soluções, antes da adição da biomassa.

Com a determinação da concentração de lantânio (III) nas soluções, a capacidade de remoção do íon metálico pela massa de adsorvente (q) foi calculada segundo a equação (1).

$$q = \frac{(C_0 - C) * V}{w} \quad (1)$$

Onde q é a capacidade de bioissorção em mmol g⁻¹; C₀ e C são, respectivamente, a concentração inicial de metal antes da bioissorção e a concentração, num instante t (min), expressas em mmol L⁻¹; w é a massa da biomassa utilizada; e V, o volume de solução no frasco em litro.

2.3 Estudo de Equilíbrio de Bioissorção

Após os ensaios de equilíbrio sólido/ líquido em diferentes concentrações de metal e a uma temperatura constante, foi construído uma isoterma correlacionando a

captação do metal pelo bioissorvente com a concentração de equilíbrio do íon metálico (concentração residual).

Os ensaios de equilíbrio foram conduzidos nas mesmas condições operacionais dos ensaios de cinética, no que se referem à preparação das misturas nos frascos, à agitação, a temperatura e a filtração.

Nesse ensaio foi variada a concentração inicial do íon lantânio (III). As concentrações utilizadas foram 0,05, 0,12, 0,30, 0,67, 1,16, 3,24, 6,47 mmol.L⁻¹. O tempo de contato foi de 60 minutos e a concentração de biomassa foi de 2,0g. L⁻¹ tendo sido esses dados definidos anteriormente através dos testes cinéticos.

Os modelos de isotermas que foram previamente estudados e desenvolvidos são capazes de fornecer parâmetros como: o rendimento do adsorvente, a capacidade máxima de adsorção do metal pela adsorvente, a afinidade entre os íons metálicos e os sítios ativos da biomassa permitindo então a comparação entre diferentes tipos de bioissorção (Kratochvil e Volesky, 2000). As isotermas mais utilizadas e que serão abordadas nesse trabalho são Langmuir e Freundlich.

2.3.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido pelo químico Irving Langmuir em 1916 para descrever a adsorção gás/sólido, no entanto é utilizado também para modelagem de equilíbrio líquido/sólido.

Tem aplicabilidade em vários processos de sorção de poluentes em catalisadores e na técnica de bioissorção, para quantificar e comparar o desempenho de diferentes bioissorventes (Volesky, 2004). As hipóteses do modelo de Langmuir são:

- 1) A superfície de um sólido contém um número definido, Z_m , de sítios X de adsorção para a molécula A;
- 2) Cada sítio X pode adsorver somente uma molécula de A;
- 3) Todos os sítios são igualmente ativos e, portanto, possuem a mesma entalpia de adsorção, ΔH_{ads} ;
- 4) A energia liberada por um sítio não é perturbada caso os sítios vizinhos já estejam ocupados, isto é, $\Delta H_{ads} = \text{constante}$.

A adsorção e dessorção simples ocorrem segundo a reação 2:



A fração de sítios X ocupados por A, a uma dada temperatura e pressão, será:

$$\theta_A = z_A / z_m \quad (3)$$

Esse modelo, que é descrito na equação 4, considera que as moléculas são adsorvidas e fixadas à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea. Havendo então a formação de monocamadas na superfície da biomassa e sem interações entre as moléculas adsorvidas (Selatina et al.,2004)

$$q = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

q = quantidade de metal retido pelo bioissorvente no equilíbrio (mmol.g^{-1})

q_{max} = capacidade máxima de acumulação (mmol.g^{-1})

C_e = concentração final do metal em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1})

k_L = constante indicativa da afinidade entre biomassa e metal

Os valores de k_L e q_{max} podem ser determinados linearizando a equação anterior:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

Com isso, podemos calcular q_{max} através do coeficiente angular. O q_{max} é a capacidade de adsorção máxima e, a partir desse valor, através do coeficiente linear, pode-se calcular o valor de k_L . Valores elevados de k indicam maior afinidade da biomassa pelo metal.

2.3.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi desenvolvido em 1907, esse foi um dos primeiros a apresentar uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Este modelo empírico pode ser estendido a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada, ou seja, não se prevê a saturação da biomassa. A equação 6 representa este modelo:

$$q = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

k_f = constante que representa a capacidade de ligação a metais

n = constante que representa a intensidade de ligação a metais

C_e = concentração do metal em equilíbrio

A isoterma de Freundlich é obtida através da construção do gráfico dos dados de q em função de C_e . Linearizando e aplicando logaritmos na expressão acima é possível calcular n e k_f através dos coeficientes angular e linear, respectivamente (Equação 11). O valor de n deve ser superior a 1, indicando uma adsorção favorável. Por outro lado, a constante k_f obtida é uma indicação da capacidade de adsorção da biomassa frente o metal em solução. Volesky (2004) salienta que esse modelo não tem uma capacidade de bioadsorção finita.

$$\log q = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

2.4 **Avaliação dos Modelos aplicados a Cinética e das Isothermas aplicados ao Equilíbrio**

A modelagem cinética e do equilíbrio foram realizadas através do programa computacional Origin versão 8, Origin LabCorp., USA usando-se o modelo de regressões lineares simples. A análise da regressão permitiu a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio e se utilizou como ferramenta de diagnóstico do modelo: o coeficiente de determinação (R^2) e gráfico dos resíduos.

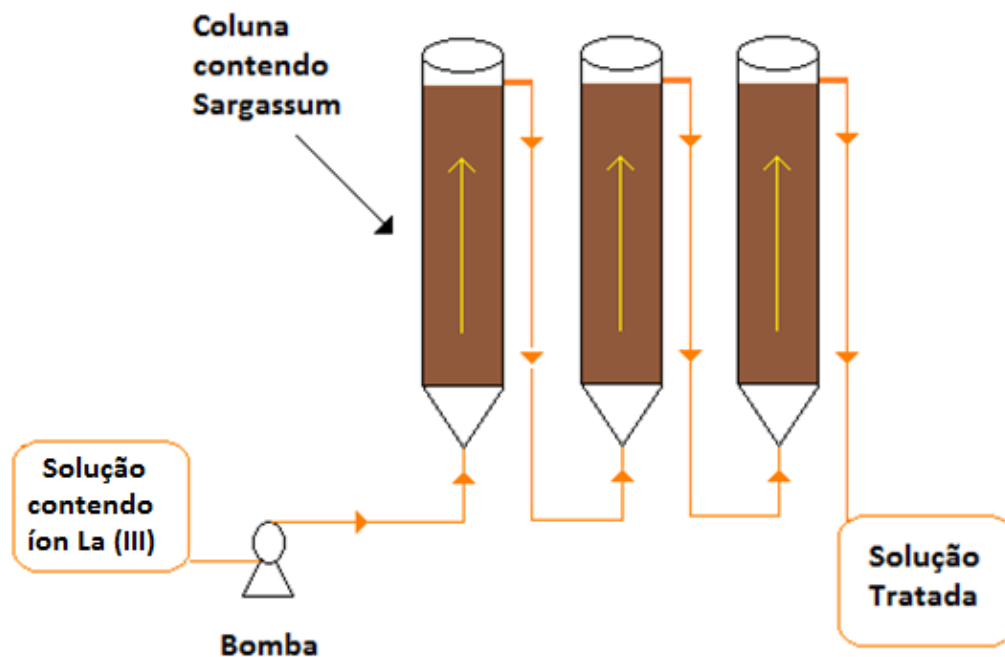
A comparação entre os modelos não deve levar em conta somente o coeficiente de determinação, mas também o gráfico dos resíduos. O uso do R^2 é muito difundido no meio acadêmico para julgar se um modelo de regressão é adequado, mas ele deve ser usado com cautela, pois é sempre possível obter um R^2 pela simples adição de poucos termos para a formação do modelo. Ou seja, o R^2 pode ser muito próximo ou igual a 1, mas isso não significa que o modelo de regressão irá fornecer previsões precisas em observações futuras.

A análise de resíduos é uma ferramenta que auxilia a observar se os valores dos erros são distribuídos com variância constante, além de notar se os termos adicionados são úteis para o modelo. Portanto, permite notar se há pontos que apresentam erros muito elevados para uma posterior análise da retirada desse termo do modelo. O gráfico dos resíduos ideal é aquele em que a variância não apresenta tendências ao longo de um eixo y (Montgomery, 1992).

2.5 Estudos em Regime Contínuo

O sistema contínuo foi constituído com três reatores idênticos de leito fixo ligados entre si através de mangueiras e conectado de forma ascendente à uma bomba dosadora peristáltica (Millan, BP-601). Os três reatores têm 45,0 cm de altura (com uma saída lateral em 35,0 cm de altura) e 4,5 cm de diâmetro interno. A cada saída do reator havia uma válvula no formato T que permite amostragem sem a necessidade de interromper o regime contínuo (Figura 7).

Figura 7 - Sistema contínuo de biossorção utilizando três reatores de leito fixo.



Esse processo foi inicialmente testado, fazendo-se a circulação de água ao longo dos três reatores vazios durante 5 horas com vazão de 50 mL min^{-1} , para a verificação da estabilidade do sistema. Isto permitiu avaliar possíveis vazamentos a fim de evitar uma interrupção durante o bombeamento do efluente sintético. Foi realizado também outro teste nas mesmas condições, entretanto com os reatores recheados de *Sargassum* sp.

A quantidade de biomassa utilizada para recheiar cada coluna foi de 20 gramas. Esse valor (20g) foi estipulado através do preenchimento completo do reator sem muita compactação, para que não houvesse a formação de caminhos preferências, e preenchido com água deixando por 24 horas e em seguida foi bombeado nas vazões que seriam utilizadas.

No sistema contínuo foram realizados dois experimentos. No primeiro experimento, denominado como **ensaio 1**, havendo somente o íon lantânio, o objetivo foi avaliar o rendimento do processo operacional através da saturação da coluna e da curva de ruptura. No **ensaio 2**, a intenção foi analisar o comportamento da biomassa perante dois lantanídeos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes: o lantânio e o cério.

- *Sistema Monometálico (Ensaio 1)*

A concentração inicial de lantânio foi de 1,41 mmol L⁻¹. Esse valor foi calculado a partir dos resultados de captação máxima (mmol.g⁻¹) obtidos no teste do equilíbrio multiplicado pela quantidade de *Sargassum* sp. empregada. A quantidade de biomassa foi de 20 gramas para cada reator, sendo três reatores contabilizou um total de 60 gramas em todo o processo. Devido a problemas técnicos, não foi possível utilizar a maior concentração de lantânio encontrada no valor máximo de captação no ensaio de equilíbrio. A vazão de alimentação desse sistema foi 50 mL.min⁻¹ e o tempo total de operação foi de 8 horas, realizando-se amostragens a cada 30 minutos na saída de cada reator para levantamento das respectivas curvas de ruptura. Esse procedimento foi realizado à temperatura ambiente.

Conhecendo a altura e o raio dos reatores e fixando-se os parâmetros de vazão e tempo de operação, pode-se calcular a quantidade de efluente necessária para esse experimento. (Tabela 5)

Tabela 5 - Parâmetros do sistema contínuo em solução de Lantânio

Parâmetros do Sistema Contínuo em Solução de Lantânio	
Altura do Reator*(H)	35 cm
Raio do Reator (R)	2,25 cm
Tempo de Operação (T)	480 min
Vazão (F)	50 min. mL ⁻¹

*Altura preenchida pelo líquido com o reator cheio.

Como o reator tem o formato de um cilindro, aplicou-se a equação 8 para o cálculo do volume do reator.

$$V_r = \pi . H . R^2 \quad (8)$$

onde V_r é o volume do reator calculado em cm³, H é a altura do reator (cm) e R é o raio do reator (cm). Esse valor foi multiplicado pelo número de reatores utilizados, neste caso três, para calcular o volume necessário para encher todos os reatores.

Como o tempo de análise foi de 480 minutos em uma vazão de 50 mL.min⁻¹ é possível calcular o volume que será bombeado ao longo do processo através da equação 9.

$$V_b = T \cdot F \quad (9)$$

onde V_b é o volume a ser bombeado para o sistema, T é o tempo de operação e F é a vazão empregada.

O volume total foi de 28 litros calculados através do somatório de V_b e V_r incluindo um acréscimo de 2 litros para não haver a sucção de ar pela mangueira.

- *Sistema Bimetálico (Ensaio 2)*

Em muitas áreas é requerida uma separação mútua das terras raras por causa das propriedades físicas, químicas e nucleares peculiares desses metais e dos seus compostos e por eles coexistirem (Vijayaraghavan *et al.*, 2011). Diante dos resultados preliminares, o ensaio 2 foi composto por uma solução binária de nitrato de cério (III) e nitrato de lantânio (III), na concentração 1,41mmol. L⁻¹ para cada elemento, na qual foi bombeada para um único reator nas mesmas características do sistema monometálico preenchida com 20 g de biomassa *Sargassum* sp. com uma vazão de 25 mL.min⁻¹. Alíquotas foram retiradas a cada intervalo de 30 minutos durante 8 horas.

O volume utilizado também foi calculado através das equações 12 e 13 empregando-se a mesma metodologia usada anteriormente para um reator e a uma nova vazão. O volume total foi de 14 litros, considerando o mesmo acréscimo de 2 litros para não haver sucção de ar pela mangueira.

2.6 Modelagem do Sistema Contínuo

A fim de superar essas dificuldades, faz-se necessário utilizar dados adicionais em regime contínuo a fim de se fazer uma nova estimativa de parâmetros isotérmicos. Após saturação do leito, a concentração metálica no fluxo do sistema

pode ser relacionada com a quantidade total retida no leito. Este valor pode ser determinado por um simples balanço de massa no leito usando-se a Equação 10:

$$q = \frac{Q \cdot C_a}{1000 \cdot V \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_{ad}} \int_0^t \left(1 - \frac{C_s}{C_a}\right) dt \quad (10)$$

q = quantidade de metal removida por grama de adsorvente ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_s = concentração de lantânio (III) na saída da coluna ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_a = concentração da solução que foi alimentada à coluna ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Q = vazão volumétrica ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

V = volume do leito fixo (L)

ρ_{ad} = densidade do material adsorvente ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

ε = porosidade do meio (adimensional)

t = tempo (min)

A partir dos dados experimentais da curva de ruptura pode-se calcular a quantidade de metal removida (Equação 10), sendo a integral desta equação resolvida numericamente.

A modelagem no sistema contínuo é feita devida a grande importância na transição de um experimento feito em escala laboratorial para a escala industrial. Com essa ferramenta é possível analisar e explicar resultados experimentais, identificar mecanismos do processo e prever respostas diante de mudanças operacionais ou de otimização de processos (da Silva *et al.*, 2002).

Existem inúmeros modelos matemáticos que já foram testados para colunas de leito fixo em presença de íons metálicos diferentes. No entanto, neste trabalho a modelagem não pode ser realizada, pois ela só é possível quando se atinge a curva de ruptura, ou seja, o momento em que a concentração de saída do reator é igual à concentração de entrada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Experimentos em regime de batelada

3.1.1 Ensaio Cinéticos

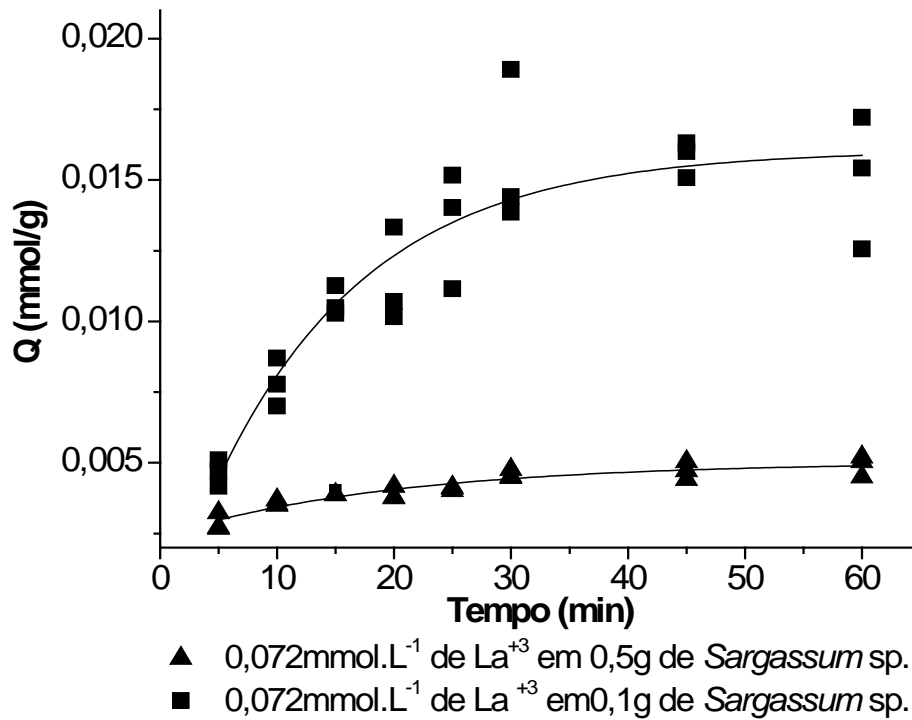
Através dos experimentos cinéticos foi possível estimar o tempo ideal mínimo de contato entre o metal e a biomassa para que se estabeleça o equilíbrio.

Na Figura 8 são apresentados os dados experimentais da cinética de bioadsorção para uma concentração inicial de íon lantânio (III) de $0,072 \text{ mmol.L}^{-1}$, contendo 2g.L^{-1} e 10g.L^{-1} de *Sargassum* sp., respectivamente. A taxa de captação de lantânio em presença de 2g.L^{-1} de *Sargassum* sp. foi alta até 25 minutos. A partir desse ponto a curva começou a estabilizar, atingindo o equilíbrio aos 45 minutos com um valor de Q igual a $0,016 \text{ mmol/g}$. Quando a concentração de biomassa foi 5 vezes superior, essa mesma taxa de captação também foi alta até 30 minutos. Após isso a curva começou a apresentar uma tendência à estabilização, atingindo o equilíbrio após 45 minutos com um valor de Q igual a $0,0047 \text{ mmol/g}$.

O perfil de captação de íons lantânio para as dosagens de 2g.L^{-1} e 10g.L^{-1} de *Sargassum* sp. foram similares por apresentarem altas taxas de adsorção nos primeiros 30 minutos e após isso essas taxas diminuírem até se estabilizarem no momento em que há a saturação da biomassa.

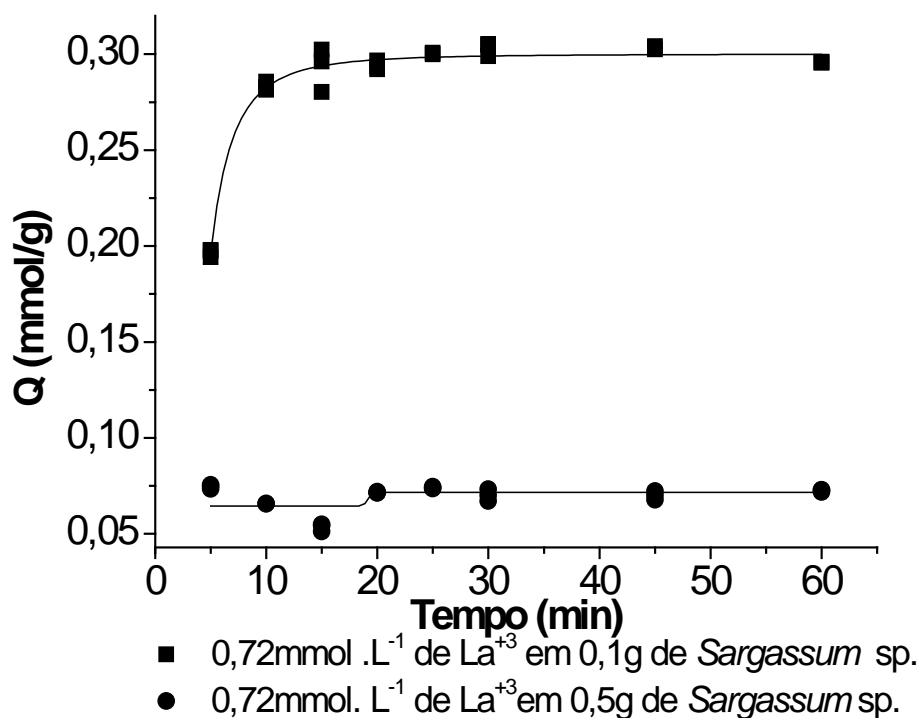
Segundo Puranik *et al* (1999) a bioadsorção de metais envolvendo biomassa morta como a *Sargassum* sp. é normalmente um processo rápido por ser limitada a transferência de massa entre as partículas. Além disso, esse rápido acúmulo do metal na biomassa nos primeiros 30 minutos deve-se ao grande número de sítios ativos livres no estágio inicial e que com o passar do tempo vai havendo um acúmulo do íon lantânio (III) nesses sítios. Conseqüentemente há uma diminuição na taxa de captação por não haver mais tantos sítios disponíveis até o momento em que a biomassa entra em equilíbrio com a solução metálica e a captação do metal é interrompida.

Figura 8 - Cinética de biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072 mmol.L⁻¹; Biomassa: 2 g.L⁻¹ e 10g. L⁻¹).



Nos experimentos com a concentração inicial de La(III) 0,72mmol. L⁻¹ (Figura 9), foi observado que quando a dosagem de *Sargassum* sp. foi de 0,1g a remoção metálica também foi crescente ocorrendo a saturação da biomassa aos 15 minutos com um valor de Q igual a 0,301mmol/g. Quando a dosagem de biomassa foi 0,5g, notou-se que a captação do íon lantânio foi estável ao longo dos 60 minutos indicando que o equilíbrio foi praticamente instantâneo com um valor de Q aproximadamente de à 0,072 mmol/g.

Figura 9 - Cinética de bioissorção de La(III) (Conc. La(III): 0,72 mmol.L⁻¹; Conc. de biomassa:2 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹).



A cinética de captação de íons lantânio com diferentes dosagens de *Sargassum* sp. (0,1g e 0,5g de biomassa) em diferentes concentrações (0,072 mmol.L⁻¹ e 0,72mmol. L⁻¹) apresentaram diferentes perfis em relação ao tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. Para a concentração inicial de lantânio (III) 0,072mmol. L⁻¹, o equilíbrio entre a biomassa e o metal ocorreu aos 45 minutos. Quando a concentração inicial de lantânio (III) foi aumentada para 0,72 mmol.L⁻¹, a saturação ocorreu após 15 minutos no experimento contendo a menor quantidade de *Sargassums* sp. e foi praticamente instantânea no experimento com a massa quintuplicada de *Sargassum* sp.

Palmieri *et al.* em 2002 estudaram a captação de lantânio pelo *Sargassum fluitans*. Foi observado que, nos primeiros 25 minutos, ocorreu uma rápida acumulação do metal alcançando o equilíbrio aos 40 minutos com um valor de Q igual a 0,24mmol/g. Oliveira (2007) realizou um estudo de cinética da bioissorção de *Sargassum* sp. com o íon lantânio (III), no qual o equilíbrio foi atingido antes dos 100 minutos com um Q igual a 0,28mmol/g. Diniz e Volesky (2005) quando avaliaram a bioissorção do La, Eu e Yb usando a biomassa *Sargassum* afirmaram que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio pode ser de 10 minutos a uma hora e meia

dependendo do tamanho médio da partícula e da concentração do metal em solução.

Diante dos resultados descritos, para a próxima etapa do trabalho (estudo de equilíbrio de bioissorção) foi estabelecido um período 60 minutos de contanto, tempo este que garante que o equilíbrio irá ocorrer independentemente da concentração inicial.

A influência da concentração de biomassa na bioissorção do íon lantânio (III) também pôde ser observada nos Gráficos 1 e 2. Quando a concentração foi de $0,072\text{mmol.L}^{-1}$ a quantidade de íons lantânio (III) removido no equilíbrio diminuiu com o aumento concentração de biomassa (o valor de Q foi de $0,016\text{mmol/g}$ para 2g.L^{-1} de *Sargassum* sp. para $0,0047\text{mmol/g}$ com 10g.L^{-1} de *Sargassum* sp.). Esse mesmo comportamento foi observado quando a concentração foi de $0,72\text{mmol.L}^{-1}$ (o valor de Q foi de $0,301\text{mmol/g}$ para 2g.L^{-1} de *Sargassum* sp. para $0,0716\text{mmol/g}$ com 10g.L^{-1} de *Sargassum* sp.). Isso provavelmente acontece devido a concentração da biomassa ser inversamente proporcional ao valor de Q. Mas também pode estar associado devido à forte inibição da mobilidade do íon lantânio no meio, deixando assim alguns sítios ativos livres.

Ibrahim (2011) estudou a bioissorção de íons metálicos como cobalto, cádmio, cromo e chumbo com algas vermelhas como *Corallina mediterranea*, *Galaxaura oblongata*, *Jania rubens* and *Pterocladia capilácea*. Neste trabalho foi avaliado diferentes dosagens dessas biomassas e se observou que a eficiência de bioissorção varia com quantidade de biomassa até uma determinada concentração (10g.L^{-1}), porém a partir desse valor a eficiência foi muito parecida. Isso pode ser explicado pela agregação parcial da biomassa, ou seja, ocorre uma redução da área superficial efetiva impedindo o acesso aos sítios ativos.

A eficiência de remoção na solução com $0,72\text{mmol.L}^{-1}$ de La(III) foi muito parecida para ambas as concentrações de *Sargassum* sp. (próximo dos 92%), e pensando em conversão para uma escala maior, a quantidade de *Sargassum* sp. para a próxima etapa deste trabalho foi fixada em 2g.L^{-1} .

3.1.2 Modelagem cinética

Os resultados obtidos no estudo de cinética de captação de lantânio por *Sargassum* sp. foram modelados de acordo com o modelo de pseudo-primeira

ordem (Lagergren) e o de segunda ordem. Como em concentração de La (III) de $0,72\text{mmol. L}^{-1}$ o equilíbrio se estabeleceu rapidamente, não houve a formação de uma curva cinética característica. Então só foi possível aplicar a modelagem para os ensaios em baixa concentração metálica ($0,072\text{mmol. L}^{-1}$ La (III)) com 2g.L^{-1} e 10g.L^{-1} de *Sargassum sp.*.

Nas Figuras 10 ao 13 são apresentados os resultados dessa modelagem aplicada aos dados cinéticos.

Figura 10 - Modelagem Cinética Pseudo-primeira Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): $0,072\text{mmol. L}^{-1}$ com 2g.L^{-1} de *Sargassum sp.*).

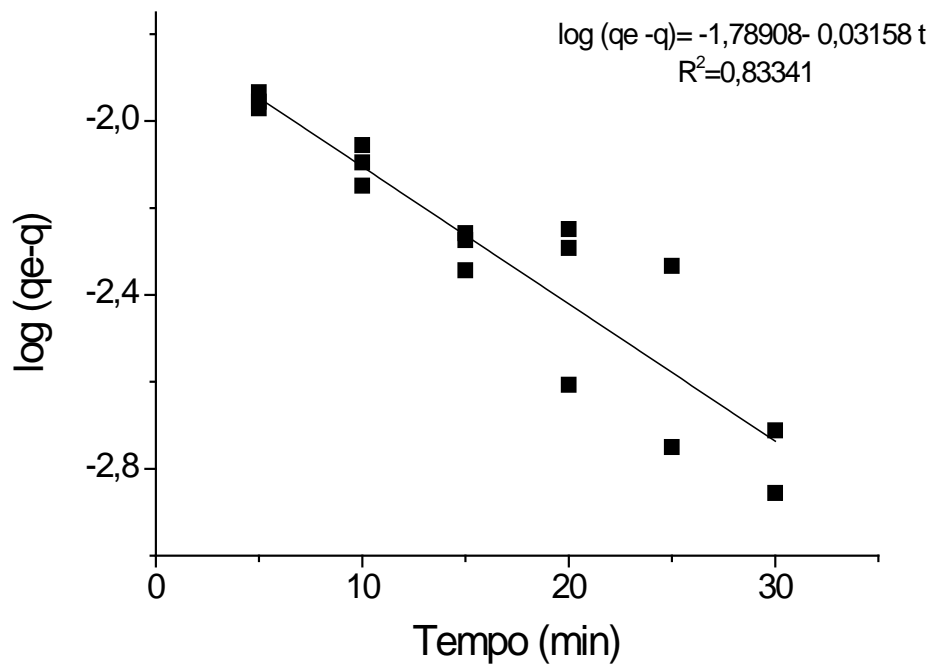


Figura 11- Modelagem Cinética Segunda Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072mmol. L⁻¹ com 2g.L⁻¹ de *Sargassum* sp.).

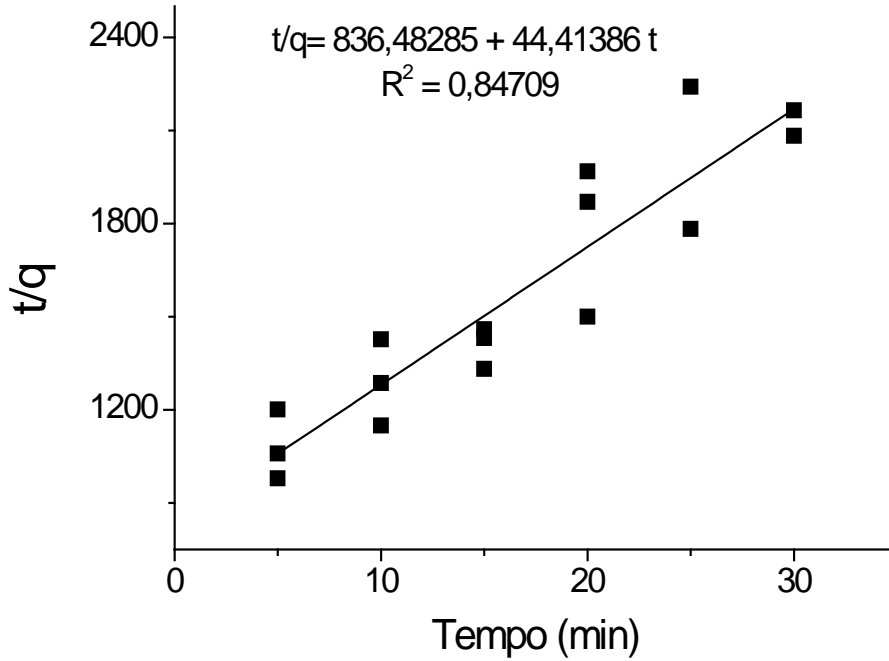


Figura 12 - Modelagem Cinética Pseudo-primeira Ordem da biossorção de La(III) (Conc. La(III): 0,072mmol. L⁻¹ com 10g.L⁻¹ de *Sargassum* sp.).

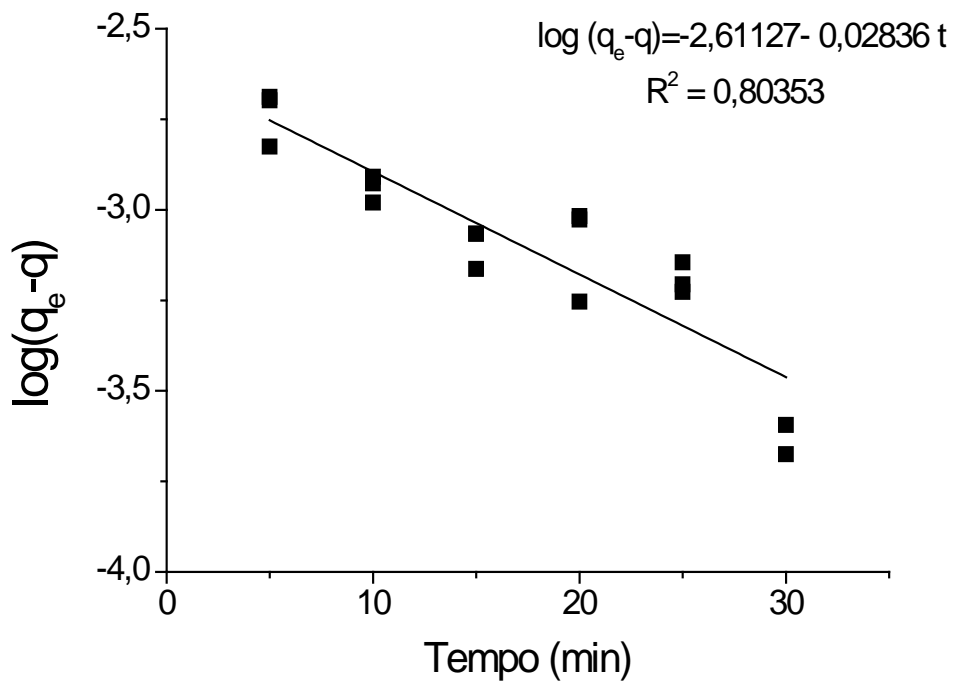
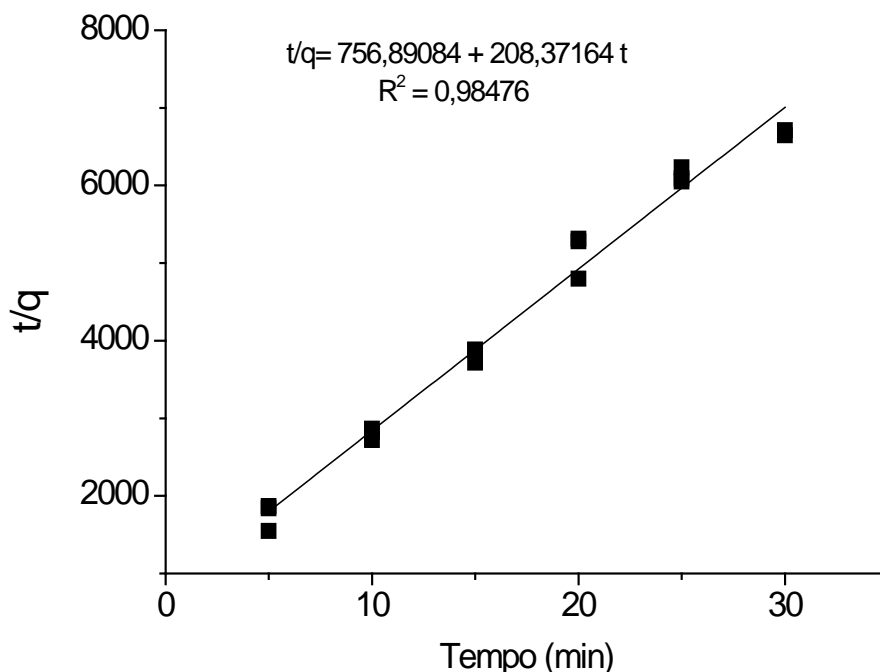


Figura 13 - Modelagem Cinética Segunda Ordem da biossorção de lantânio (Conc. La(III): 0,072mmol. L⁻¹ com 10g.L⁻¹ de *Sargassum* sp.).



A análise dos coeficientes de determinação quando que se utilizou 2g.L⁻¹ de *Sargassum* sp. com concentração de lantânio 0,072mmol. L⁻¹ (Figura 10 e 11) demonstram que o gráfico de dispersão dos modelos: pseudo-primeira ordem e o de segunda ordem mostraram uma grande variabilidade com uma variância explicada para os modelos próximo de 84%.

Para os resultados obtidos para o estudo cinético com 10g.L⁻¹ de *Sargassum* sp. e concentração de lantânio de 0,072mmol. L⁻¹ foi possível observar que os valores dos coeficientes de determinação foram bem diferentes, onde o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um valor igual a 0,804 enquanto que o de segunda ordem o valor foi de 0,985. Pode-se afirmar que os dados se ajustaram melhor ao modelo de segunda ordem, pois esse modelo explica 98% da variabilidade dos dados e somente 80% para o modelo de primeira ordem.

Através das equações obtidas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem é possível calcular aos valores de q_e ($q_{e,cal.}$) e comparar com os valores da capacidade de remoção de lantânio encontrados experimentalmente ($q_{e,exp.}$). As constantes de velocidade foram calculadas a partir das equações obtidas na modelagem dos dados experimentais e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos cinéticos nas duas concentrações de *Sargassum* sp. (Conc La(III):0,072mmol.L⁻¹)

Quantidade de <i>Sargassum</i> sp. (g)	$q_{e, \text{exp}}$ (mmol/g)	Modelo de pseudo-primeira ordem			Modelo de segunda ordem		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mmol/g)	k_2 (g/mmol*min)	R^2
2	0,0158	0,0163	0,073	0,833	0,0225	2,358	0,847
10	0,0047	0,0024	0,065	0,804	0,0048	57,365	0,985

Os valores de captação no equilíbrio q_e ($q_{e, \text{cal}}$) encontrados no experimento com 0,1g de *Sargassum* sp. para o modelo de pseudo-primeira ordem foi de 0,0163mmol/g, mais próximo do valor experimental de 0,0158 mmol/g, enquanto que para o modelo de segunda ordem foi de 0,0225mmol/g. Para o experimento com 0,5g de *Sargassum* sp., o valor teórico calculado pelo modelo de segunda ordem 0,0048 mmol/g foi muito próximo do valor experimental de 0,0047mmol/g, confirmando que este modelo se adequou melhor aos dados obtidos. Em geral, o modelo cinético de segunda ordem é o que melhor descreve a cinética dos adsorventes como o *Sargassum* sp..

A constante de velocidade para o modelo de pseudo primeira ordem em presença de 0,1g de *Sargassum* sp. foi de 0,073 min⁻¹ e para o modelo de segunda ordem foi de 2,358 g/mmol. min. Quando a quantidade de biomassa foi 5 vezes maior, a constante de velocidade para o modelo de pseudo primeira ordem foi de 0,065 min⁻¹ enquanto que para o modelo de pseudo segunda ordem foi de 57,365g/mmol. min.

Wu *et al.* (2010) analisou a adsorção de lantânio usando 0,05g de esferas de alginato de cálcio carregada com óxido de ferro na concentração de 1mmol. L⁻¹ de lantânio e apresentou uma constante de velocidade para o modelo de segunda ordem igual a 0,0851g.mmol⁻¹.min⁻¹ e o coeficiente de correlação igual 0,9991. Como a biossorção de lantânio com a *Sargassum* sp. obteve-se um valor da constante igual a 57,365, muito superior ao encontrado por Wu, demonstrando uma maior afinidade dessa biomassa em relação a alginato de cálcio carregado por óxido de ferro.

Oliveira *et al.*(2007) estudaram a cinética de biossorção de alguns metais de terras raras (La, Nd, Eu, Gd) pela *Sargassum* sp. e modelaram os dados utilizando

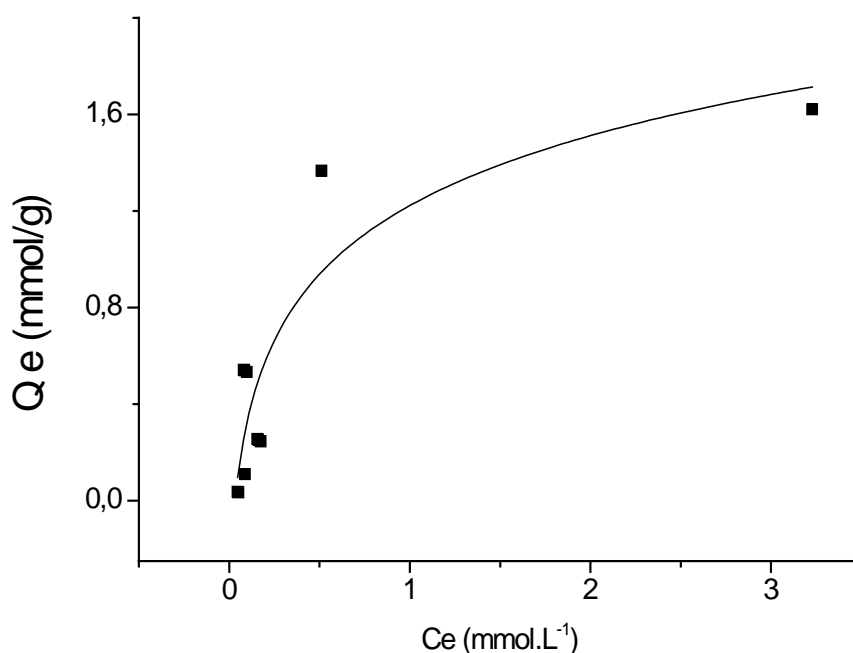
os modelos de primeira ordem e de pseudo segunda ordem e os melhores coeficientes de determinação (entre 0,959 e 0,994) para todos os metais foram o de segunda ordem. Assim como em 2011 Oliveira *et al.* também estudaram a cinética de bioissorção de Samário e Praseodímio pela macroalga *Sargassum* sp. e avaliou os mesmos dois modelos (primeira e pseudo segunda ordem).

Se a bioissorção envolve vários processos como 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 bioissorção (Aksu, 2005). Rao e Kalaet *al.* (2006) e Ho (1998) afirmam que ao assumir que o processo de bioissorção segue o modelo de segunda ordem significa dizer que a etapa determinante da velocidade de captação do metal está associada ao mecanismo de quimioissorção entre o adsorvente e o adsorbato.

3.1.3 Ensaio de equilíbrio sólido/líquido

Com os resultados de cinética foi possível fixar variáveis como a concentração de biomassa em 2g.L^{-1} e o tempo necessário em 60 minutos para o contato da solução metálica com o adsorvente. A partir disso, foi realizado o experimento em batelada em diferentes concentrações de lantânio em presença de 2g.L^{-1} de *Sargassum* sp. durante 60 minutos. Com o ensaio de equilíbrio foi avaliada a performance de *Sargassum* sp. e traçadas isotermas. Os resultados desses ensaios foram apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Isoterma de biossorção de lantânio (III) pelo *Sargassum* sp. em sistema em batelada



Os resultados da Figura 14 indicam um perfil crescente de captação de lantânio até um valor máximo de 1,74 mmol/g. Em concentrações iniciais entre 0,05 e 1,16 mmol.L⁻¹ a captação subiu de 20,9% para 0,05 mmol.L⁻¹ até 92,5% para 1,16 mmol.L⁻¹. Em concentrações maiores, como 3,24 e 6,47 mmol.L⁻¹ a captação sofreu uma queda para 84,3% e 50,1% respectivamente. Esse resultado indica que o aumento da eficiência da remoção não depende do aumento da concentração inicial de metal. Ou seja, em menores concentrações existiu uma resistência dos sítios ativos da biomassa na captura dos íons lantânio (III), porém com o aumento gradual da concentração isso foi mudando até atingir a máxima eficiência com 92,5% em 1,16mmol.L⁻¹ seguida de uma queda para 50,1% em 6,47mmol.L⁻¹. Com o aumento do número de íons lantânio tornou se mais fácil a ligação com a biomassa, no entanto com a crescente concentração metálica pode haver uma saturação dos sítios ocorrendo então a queda na eficiência de remoção.

A concentração inicial de 6,47mmol.L⁻¹ apresentou ainda uma eficiência de 50% o que sugere que o equilíbrio sólido-líquido provavelmente se encontre em faixas de concentração ainda mais elevadas, o que demonstra que a biomassa *Sargassum* sp. é uma excelente alternativa na remoção de lantânio de soluções diluídas.

3.1.4 Modelagem de Equilíbrio

Os valores obtidos no ensaio de equilíbrio da bioadsorção do lantânio pela *Sargassum* sp. foram usados para ajustar aos modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 7 encontram-se os valores das constantes dos respectivos modelos.

Tabela 7 - Parâmetros dos Modelos Freundlich e Langmuir

Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
R ²	n	k _F (L ^(1/n) /(g*mmol ^[(1-n)/n])	R ²	Q _{max} (mmol/g)	k _L (L.mmol ⁻¹)
0,8387	1,02	1,47	0,9697	3,50	0,53

Através dos coeficientes angulares e lineares de cada modelo calculam-se os parâmetros das isothermas. A comparação dos modelos é feita avaliando os valores dos coeficientes de determinação e os gráficos dos resíduos. A máxima capacidade de adsorção, Q_{max}, prevista pelo modelo de Langmuir foi 3,50 mmol/g e a constante de adsorção (k_L), que está associada energia aparente na adsorção foi de 0,53L/mmol. Já no modelo de Freundlich, n e K_f foram calculadas. A constante k_F descreve a capacidade de ligação entre o metal e a biomassa e n é o representa a intensidade dessa ligação. Os valores desses parâmetros foram n igual a 1,02 e K_f 1,47(L^(1/n)/(g*mmol^[(1-n)/n]).

Dos modelos estudados o que melhor descreve a isoterma de sorção foi o modelo de Langmuir visto que apresentou um coeficiente de determinação mais próximo de 1 (R² = 0,9697) enquanto que o modelo de Freundlich teve R² de 0,8387. Esse modelo prevê a formação de uma monocamada na superfície da biomassa com a ocupação completa de todos os sítios disponíveis ao longo do tempo.

A constante k_L relata a afinidade entre o metal e a biomassa, Vijayaraghavan *et al.*(2009) reportaram a remoção de lantânio por partículas de casca de caranguejo que apresentou para a constante de Langmuir um valor de 0,208 L.mmol⁻¹ enquanto que no presente estudo foi de 0,53 L.mmol⁻¹. Sendo possível afirmar que *Sargassum* sp. apresenta uma grande afinidade pelo íon lantânio (III).

Alguns trabalhos já foram publicados evidenciando a importância da utilização da bio sorção pela *Sargassum* sp. como importante ferramenta para o tratamento e recuperação de metais. Sheng e Ting (2004) comparam a eficiência de bio sorção de íons metálicos níquel, chumbo, cádmio, cobre e zinco por algas como *Sargassum* sp., *Ulva* sp., *Gracillaria* sp. e *Padina* sp. e constataram que a *Sargassum* sp. e a *Padina* sp. foram as mais eficientes.

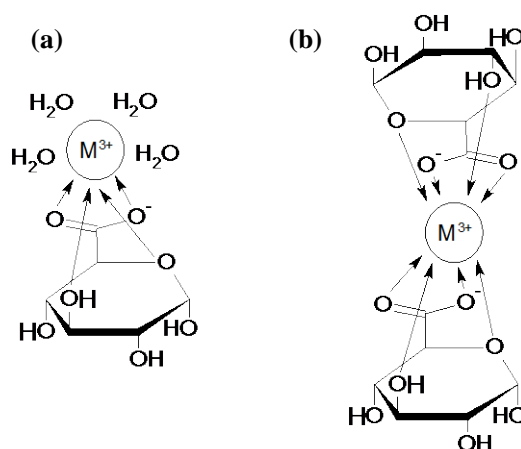
Em relação ao Q_{max} pode observar que Sert *et al.* (2008) reportou que a capacidade de bio sorção do lantânio pela folha de *Platanus orientalis* foi de 0,206 mmol/g, Shuxia *et al.*(2011) empregando *Agrobacterium* sp. HN1 na bio sorção de lantânio reportaram que a captação máxima foi de 0,247 mmol/g. Vijayaraghavan *et al.* (2010) com a macroalga marrom *Turbinaria conoides* encontraram um Q_{Max} de 1,084, Diniz e Volesky (2005) com a *Sargassum polycystum* obtiveram um Q_{Max} de 1,084 mmol/g.

O formato da curva no Figura 14 indica que a biomassa *Sargassum* sp. ainda não atingiu o valor de Q_{max} . Entretanto o valor encontrado na captação máxima foi de 1,74 mmol.g⁻¹ foi muito superior ao encontrado na literatura. Isso demonstra uma elevada capacidade de bio sorção da *Sargassum* sp. e demonstra o importante papel dessa biomassa nos processos de bio sorção.

A alta afinidade pela *Sargassum* com TRs foi observada por Oliveira *et al* (2011), em que asseguram que além do alginato outros grupos funcionais influenciam significativamente na bio sorção das TRs. Elementos trivalentes das TR se ligam a grupos carboxílicos de compostos à base de alginato através de um mecanismo de troca iônica, enquanto os outros componentes da parede celular pode contribuir para a sorção complementares (incluindo compostos fucoidano).

Íons trivalentes de TR tendem a reagir facilmente com o oxigênio, enxofre. Normalmente, os íons trivalentes de TR são coordenados por algumas moléculas de água. Em presença de átomos doadores de elétrons, estes TR cercados de água formam complexos de esfera interna (Figura 15 (a)). O contato entre o alginato e o lantânio apresenta o seguinte mecanismo: o metal hidratado é coordenado com dois átomos de oxigênio dos radicais carboxílicos (complexos bidentados), além de receber a contribuição de elétrons a partir de outros átomos de oxigênio no anel glicosídico; finalmente, a coordenação do metal resulta na perda parcial ou total de água solvatada. (Figura 15 (b)) (Choppin *et al.*, 1994).

Figura 15 – Representação da estrutura de complexos de ácido glicurônico coordenado com lantânio com perda (a) parcial e total (b) da água solvatada.



Oliveira *et al* (2014) avaliaram o comportamento da biomassa *Sargassum sp.* através de diferentes técnicas analíticas na qual avaliavam as novas ligações formadas na superfície da biomassa em questão. Esses autores afirmam que há três tipos de sítios podem ser envolvidos na bioissorção do La^{+3} :

(a) átomos de oxigênio do álcool e grupos éter de polissacarídeos (essencialmente a partir do alginato); (b) outros átomos de oxigênio de grupos carboxila de alginato; e (c) grupos de éster de sulfato de fucoidano, o que ajuda a explicar a elevada capacidade de remoção do lantânio da *Sargassum sp.*

Ainda sobre esse estudo, tudo indica que o coeficiente de afinidade de Langmuir comparado entre alguns elementos TRs variaram entre $183,1 \text{ g L}^{-1}$ e $837,3 \text{ g L}^{-1}$; isto significa que a afinidade desse bioissorvente depende significativamente do elemento TR.

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados obtidos para cada modelo, isto comprovado que das isotermas avaliadas a que apresentou resultados melhor foi o modelo de de Langmuir.

Figura 16 - Modelo da isoterma de Langmuir para biossorção de lântanio com a macroalga *Sargassum* sp.

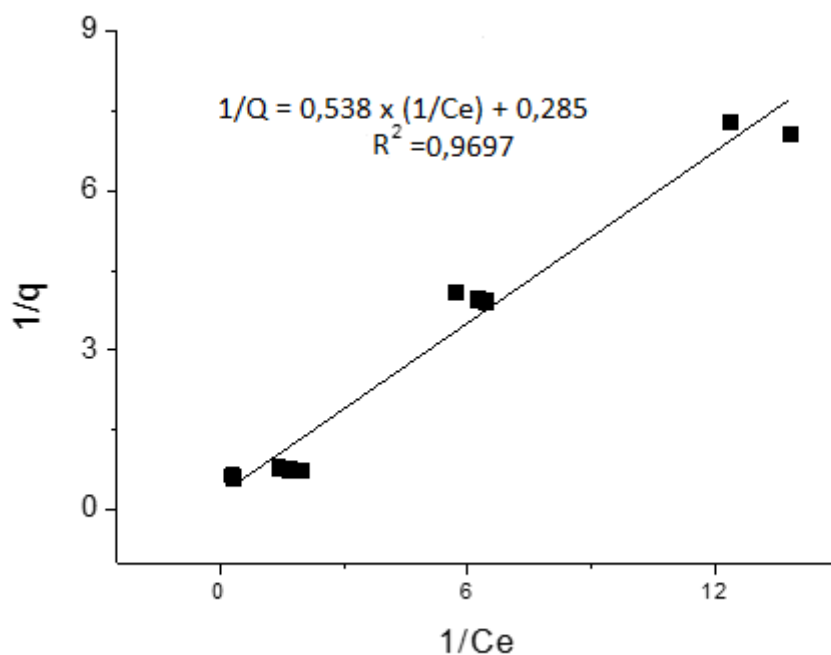
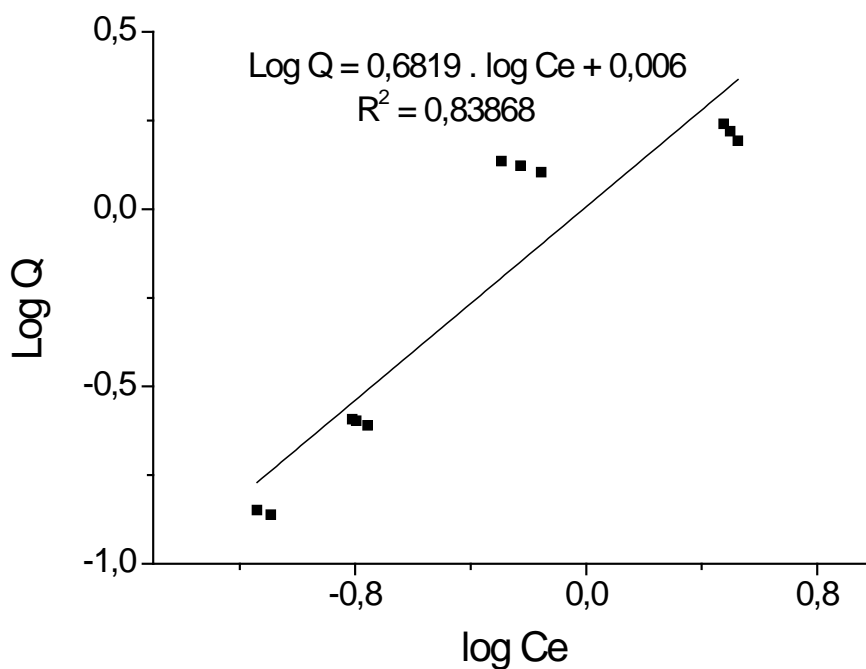


Figura 17 - Modelo da isoterma de Freundlich para biossorção de lântanio com a macroalga *Sargassum* sp.



Os gráficos de resíduo também corroboram com os resultados apresentados na Tabela 7. O gráfico dos resíduos do modelo de Freundlich demonstra, com

clareza, a inadequação do modelo, pois os resultados mostram uma tendência com formato de sino (Figura 19). Enquanto que a Figura 18 apresentou uma distribuição aleatória dos resultados. Vale ressaltar, que esses modelos teóricos são apenas para tentar descrever a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, explicar o fenômeno de bioadsorção que ocorre entre a biomassa e o metal.

Figura 18 - Análise de Resíduos para o modelo de Langmuir.

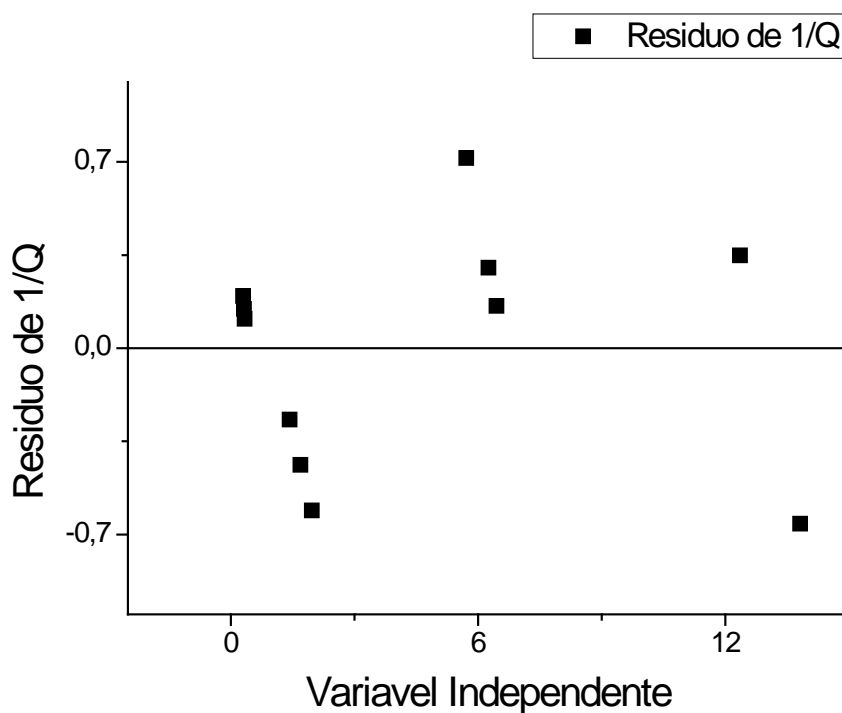
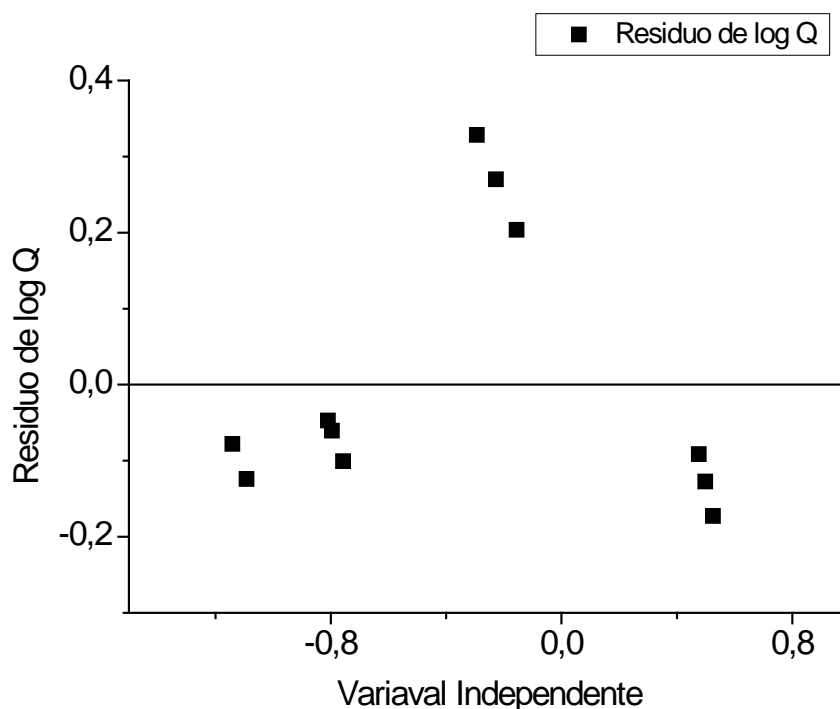


Figura 19- Análise de resíduos da isoterma de Freundlich



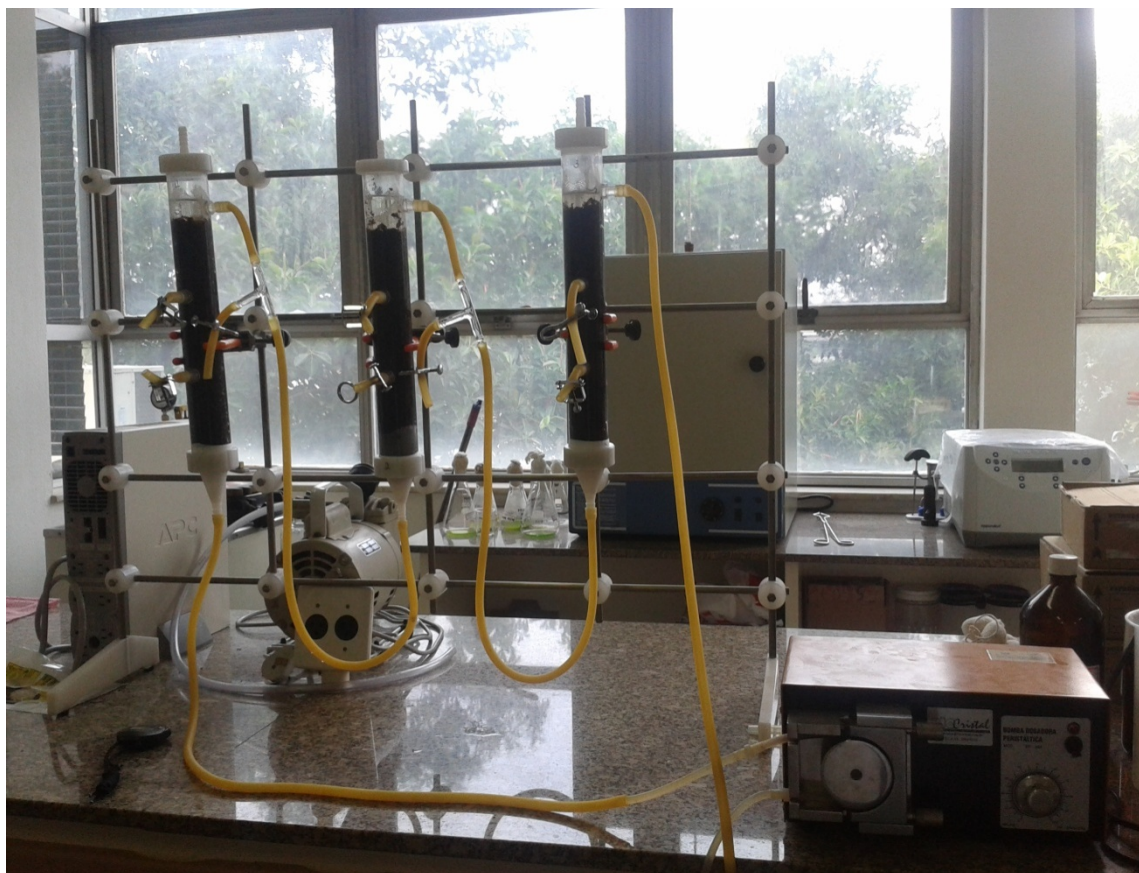
3.2 Experimentos em Regime Contínuo

No sistema contínuo do ensaio 1 (Figura 20), foram acopladas três colunas preenchidas recheadas com 20 g de *Sargassum* sp. cada e bombeada uma solução de lantânio com a concentração de $1,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ com vazão de 50 mL. min^{-1} e pH 5,0. A temperatura do sistema foi a ambiente visto que segundo Asku (2001) a faixa ideal está entre 25 e 35 °C. A operação durou 8 horas com amostragens no intervalo de 30 minutos em cada coluna para posterior determinação analítica da concentração do íon metálico por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Experimentos em coluna fornecem um método simples e reprodutível para ser utilizado para avaliar o desempenho de remoção de íons metálicos do material bioissorvente em sistema contínuo. Segundo Diniz *et al.* (2008) a aplicação de colunas de leito fixo para bioissorção metálica é o processo preferido devido a maior eficiência além de poder direcionar o processo até atingir níveis de concentração metálica desejado. Neste mesmo trabalho foi estudado a bioissorção de lantânio e európio pela *Sargassum polycystum* em ensaios em batelada e fluxo contínuo. Texier *et al.* (2002) realizou um trabalho similar, porém utilizando os

elementos lantânio, európio e itérbio pelas células de *Pseudomonas aeruginosa* em sistema contínuo.

Figura 20 - Sistema Contínuo contendo três colunas ligadas em série.



No Figura 21 são apresentados os resultados do ensaio contínuo de biossorção de lantânio pela macroalga *Sargassum* sp. usando a fração C/Ci versus tempo (min). Pode-se observar que nas horas iniciais a primeira coluna apresentou uma eficiência de captação do íon lantânio (III) de 92%. Após duas horas e meia (150 min) essa eficiência apresentou um ligeiro aumento para 97% seguido de um decaimento gradual depois de 5 horas (300 min) de operação atingindo 78% de eficiência ao fim das 8 horas.

Na segunda coluna assim como na terceira, a concentração de íons lantânio da solução que entrava nos primeiros 30 minutos era 13 e 12 vezes menor a que entrava na primeira coluna respectivamente, ou seja, enquanto que na primeira coluna a solução de entrada tinha uma concentração de $1,41 \text{ mmol.L}^{-1}$, na segunda e na terceira coluna entrava $0,11$ e $0,12 \text{ mmol.L}^{-1}$ respectivamente. A saturação da biomassa ocorre quando a concentração residual de lantânio se iguala ou se aproxima da concentração do eluente que entra na coluna. Isto significa que todos

os sítios ativos já estão preenchidos não ocorrendo mais troca iônica. Nota-se que a saturação por completo da primeira coluna não ocorreu, pois ao final de 8 horas de monitoramento a fração C/C_i ainda era de 0,191 longe da saturação e essa fração C/C_i precisa ser igual ou próxima de 1.

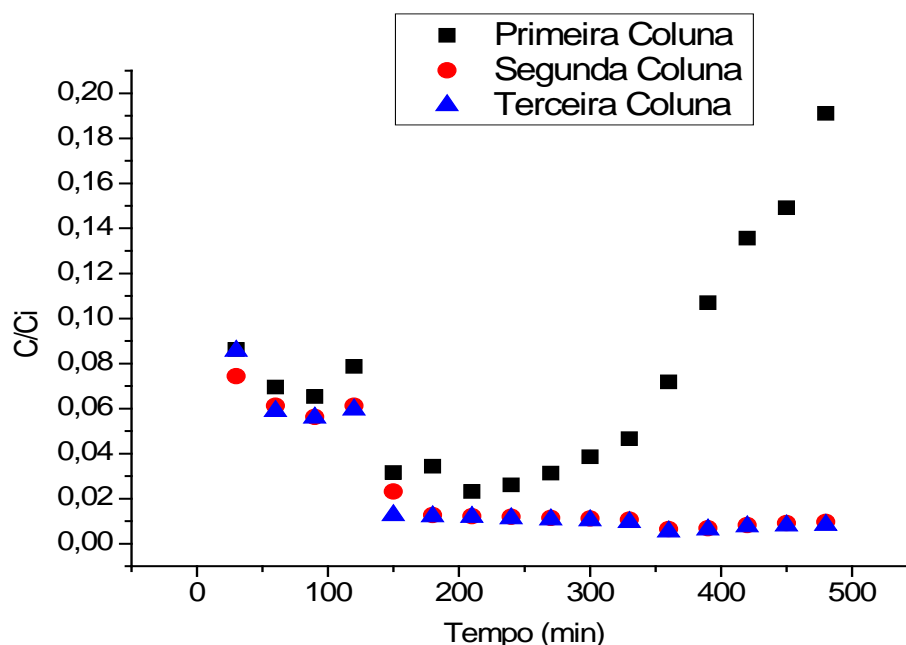
Como se trata de um sistema interligado, a carga de lantânio recebida pela segunda e terceira colunas era bem menor, pois a solução já havia sofrido um tratamento prévio realizado pela primeira coluna. Portanto já que a primeira coluna não saturou por completo, é evidente que a segunda e a terceira colunas também não, visto que recebiam soluções contendo muito menos metal.

É possível notar que como a curva de ruptura não foi alcançada em nenhuma coluna e a solução residual ao fim do ensaio contínuo na terceira coluna apresentava uma eficiência de remoção de 99% com uma concentração final de $0,013\text{mmol.L}^{-1}$. Isso significa que os sítios ativos presentes na superfície da biomassa ainda eram capazes de remover lantânio mesmo após 8 horas de operação. Pode-se afirmar então que esse ensaio contínuo foi capaz de tratar cerca de 26 litros contaminados com $1,41\text{mmol.L}^{-1}$ diminuindo o efluente contaminado para 60g de *Sargassum* sp. e um efluente com uma concentração final de $0,013\text{mmol.L}^{-1}$ ($1,81\text{ mg.L}^{-1}$). Isso demonstra o quão eficiente é esse sistema no tratamento de soluções contendo lantânio. Infelizmente ainda não há uma legislação vigente no Brasil que regularize a concentração mínima de um efluente

A maioria dos estudos de biossorção realizados em regime contínuo apresentam seus resultados através da curva de ruptura. A construção dessa curva só é possível quando se atinge a saturação completa da biomassa. Porém neste trabalho, infelizmente, essa curva não pode ser obtida devido a impossibilidade da permanência por um tempo superior as 8 horas no laboratório visto que havia a necessidade de um tempo adicional para que a concentração da solução final fosse igual a da solução inicial.

A incompleta saturação da biomassa em sistemas contínuos também foi citada por Diniz *et al.* (2008) ADUT Wber and Liu (1980) onde afirmam que isso ocorre devido a subestimação da capacidade da biomassa que é determinado pelas isotermas de equilíbrio.

Figura 21 - Concentração de Lantânio após passar por três colunas acopladas em série durante 8 horas.



Para a etapa posterior do trabalho foi realizado o ensaio 2 na qual foram retiradas as duas últimas colunas, visto que não haviam saturado, com uma vazão de $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ na mesma concentração anterior do íons lantânio ($1,41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Outra mudança importante foi a adição de outro elemento das terras raras, o cério. O objetivo da adição de outro metal foi analisar o comportamento da biomassa em presença de dois metais avaliando a bioissorção de lantânio.

Luna *et al.* (2010) investigaram a bioissorção competitiva de cádmio e zinco íons por *Sargassum filipendula* biomassa de sistemas únicos e binários. A biomassa provou ser um bioissorvente eficiente para a remoção de ambos os íons com os dados experimentais de equilíbrio bem representados pela isoterma de Langmuir e Langmuir-Freundlich. Os autores observaram que o zinco teve um efeito relevante sobre a bioissorção de cádmio, mas a interferência de cádmio na bioissorção de zinco foi marcadamente menos intensa.

Kleinubing *et al.* (2011), recentemente investigou o equilíbrio e bioissorção contínuo de cobre e níquel soluções únicas e binários por *Sargassum filipendula*. Eles também observaram a bioissorção preferencial de cobre, devido a uma ultrapassagem marcante sobre as curvas de ruptura.

Segundo Xu *et al.* (2011), a separação das terras raras normalmente é difícil pois esses elementos apresentam propriedades químicas similares, entretanto em

muitos casos é necessário a separação prévia desses metais. Vários autores já estudaram a competição que há entre os lantanídeos pelos sítios ativos do *Sargassum* além de avaliar a captação em sistema mono e multimetálico envolvendo outra biomassa como Diniz e Volesky (2005), Xu *et al.* (2011) e Sert *et al.* (2008).

Na Figura 22 são apresentados os resultados do ensaio contínuo de biossorção de lantânio pela macroalga *Sargassum* sp. do ensaio 2. Nesse ensaio se manteve a concentração de lantânio acrescido de cério na mesma concentração de lantânio com uma vazão de $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

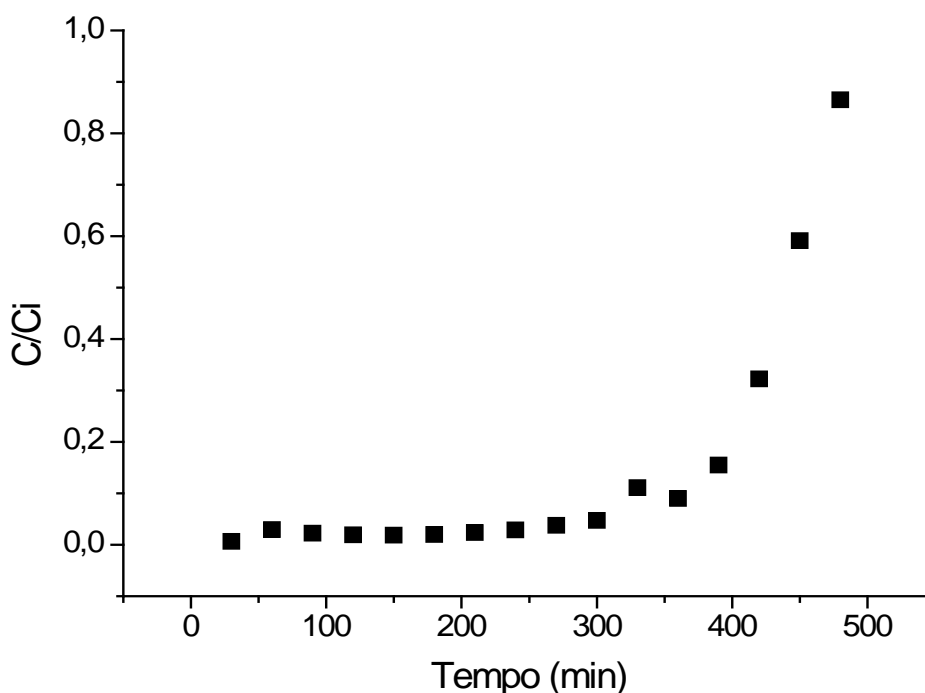
Notou-se que o *Sargassum* sp. foi capaz de captar bem o lantânio. Nos primeiros 30 minutos de bombeamento da solução houve uma eficiência de remoção de 99%, com uma concentração de efluente igual a $0,009\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,26\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Esse percentual se manteve em 97% durante os 300 minutos iniciais de análises, após esse período houve um decaimento gradual indo de 94% aos 360 minutos, 78% aos 420 minutos. Ao fim dos 480 minutos, a eficiência de captação de lantânio caiu para 40% e quase atingindo a curva de ruptura da coluna com uma fração C/C_i igual a 0,86.

A concentração do efluente de lantânio se manteve constante nas primeiras horas de operação, após isso houve um aumento, indicando uma redução da capacidade de remoção de metal, devido à saturação gradual da biomassa, o que aconteceu depois de 330 minutos de funcionamento da coluna. A fração C/C_i não atingiu o valor de 1,0, revelando que a biomassa não foi completamente saturada assim como no ensaio 1.

A vazão é uma importante variável de processo na concepção e operação de colunas de leito fixo para a remoção de lantânio pelo *Sargassum* sp. No entanto, a escolha da melhor vazão deve levar em consideração dois fatores: a transferência de massa e o tempo de residência. Pois quanto maior a vazão, menor será o tempo de residência do metal ao longo da coluna, porém, quando a vazão é elevada há um aumento na transferência de massa entre o metal e a biomassa.

Por haver uma diferença de vazão é natural que em fluxo menor recebe uma carga metálica menor, no entanto essa diferença é compensada pela adição do elemento cério na mesma concentração do lantânio do ensaio anterior.

Figura 22 - Sistema contínuo contendo uma coluna de leito fixo bombeando uma solução binária de Lantânio e Cério com $1,41 \text{ mmol.L}^{-1}$



O aumento da vazão favorece a taxa de transferência de massa entre o soluto e do bioissorvente. Ao mesmo tempo, a remoção de lantânio aumentou, revelando que a etapa crítica para a bioissorção de lantânio pelo *Sargassum* sp. é a transferência de massa, e não a cinética de sorção, o qual tem demonstrado ser relativamente rápida. Com base nos resultados e discussão deste trabalho, a taxa de fluxo de alimentação da coluna é uma importante variável a ser considerada no projeto e na operação do *Sargassum* sp. no processo de bioissorção, a fim de alcançar o efluente de lantânio na concentração desejável.

Esses resultados corroboram com os encontrados por Diniz *et al.* (2008) onde afirma que a transferência de massas é maior para metais com menor massa atômica, como é o caso entre os íons de lantânio(III) (massa atômica de 138,9u contra 140u para o Cério).

Diniz *et al.* (2008) compararam a bioissorção de *Sargassum polycystum* em soluções ternárias de lantânio com európio e os íons de H^+ em duas colunas, uma com comprimento de 25cm e outra com 50 cm. Os autores chegaram à conclusão de que nas duas colunas o európio teve uma maior afinidade pela biomassa, pois apresentou um coeficiente de transferência de massa maior.

Kleinübing *et al.* (2011) constataram em seu trabalho na biossorção de níquel e cobre em sistema contínuo com *Sargassum filipendula* que quanto mais acentuado for o aclave na curva de ruptura significa haver um aumento na força motriz de transferência de massa e maior será a eficiência de remoção. Comparando as soluções monometálica e binária, estas apresentaram formatos de curva de ruptura bastante diferentes ocorrendo uma competição entre os sítios ativos incluindo o deslocamento de íons de níquel já ligados à biomassa pelo cobre. Nessa solução binária equimolar, a remoção de cobre diminuiu cerca de 5% enquanto que a captação de níquel reduz cerca de 84%. Esse deslocamento de um metal por outro na biossorção envolvendo a biomassa *Sargassum* também foi observado por Figueira *et al.*(2000), assim como Kratochvil e Volesky(2000).

CONCLUSÕES

As cinéticas de bioissorção indicaram que o lantânio alcança a saturação na biomassa na primeira hora. Isso comprova que a bioissorção da *Sargassum* sp. pelo íon lantânio é um processo rápido. A cinética em baixa concentração de lantânio ($0,072\text{mmol.L}^{-1}$) com 2g.L^{-1} e 10g.L^{-1} de *Sargassum* sp. alcançaram o equilíbrio após 45 minutos. Em alta concentração ($0,72\text{mmol.L}^{-1}$) com 2g.L^{-1} de biomassa o equilíbrio foi atingido após 15 minutos e com 10g.L^{-1} de biomassa o equilíbrio foi instantâneo já com 5 minutos.

Dentre os modelos testados, o de segunda ordem foi o que demonstrou um melhor ajuste em relação aos valores do coeficiente de determinação para ambos os experimentos em baixa concentração. Entretanto em relação à comparação entre os valores de capacidade de retenção dos íons metálicos calculados ($q_{e, \text{cal}}$) e o encontrado experimentalmente ($q_{e, \text{exp}}$), no ensaio com 2g.L^{-1} de biomassa o valor da capacidade de remoção metálica calculada pelo modelo de pseudo-primeira ordem foi o que mais se aproximou do valor encontrado pelo experimento de equilíbrio. Ao contrário, no ensaio com dosagem de $0,5\text{g}$ de biomassa o valor da capacidade de remoção metálica calculada através do modelo de segunda ordem foi mais próximo do encontrado experimentalmente.

Em relação ao efeito da dosagem conclui-se que a melhor concentração de biomassa foi a de 2g.L^{-1} pois no equilíbrio em ambas as concentrações ($0,072$ e $0,72\text{mmol.L}^{-1}$) apresentaram um maior valor de remoção metálica.

A isoterma do processo de bioissorção do lantânio por *Sargassum* sp. demonstrou um perfil crescente alcançando uma remoção máxima de $1,74\text{mmol.g}^{-1}$ no entanto não foi possível, nas faixas de trabalho conduzidas, obter o momento de estabilização da curva de captação para a macroalga *Sargassum* sp.

O modelo que melhor descreveu a remoção do íon lantânio (III) foi o modelo de Langmuir, o que indica a formação de monocamada de adsorção do metal na superfície da parede celular da alga.

Neste sistema contendo três colunas em série, o percentual de remoção metálica foi 78% para a primeira coluna, 98,9% para a segunda e 99% para a terceira, após 8 horas de bombeamento de uma solução com $1,41\text{mmol.L}^{-1}$ de lantânio. Neste tratamento do efluente sintético realizado através do sistema monometálico a remoção do metal alcançou um alto percentual. Entretanto, ainda

não há na legislação brasileira nenhuma lei prevista pelo CONAMA que imponha limites máximos de concentração para a disposição de metais de TR na natureza.

No sistema contínuo bimetálico contendo somente uma coluna com a vazão reduzida, o percentual de remoção metálica foi de 40,9% após as 8 horas de bombeamento. O acréscimo do metal associado com a redução da vazão influenciou negativamente a captação dos íons de lantânio (III).

A biomassa *Sargassum* sp. foi eficiente na remoção de íons lantânio tanto nos ensaios em batelada, quanto nos ensaios contínuo. Esses resultados demonstram que essa biomassa apresenta um excelente potencial na captação de lantânio de soluções contaminadas em baixas concentrações, sendo uma interessante ferramenta para o tratamento de efluentes.

Essa biomassa demonstrou ser de fácil manuseio, uma vez que não houve a necessidade de seleção de partes específicas ou de fragmentação, assim como, não foi preciso realizar grandes tratamentos na biomassa.

SUGESTÕES FUTURAS

Em função dos resultados experimentais promissores para a biossorção de soluções de lantânio por *Sargassum* sp. em coluna, obtidos nesta dissertação, justifica-se o prosseguimento do trabalho através de um estudo nas mesmas condições do primeiro ensaio contínuo, porém em uma solução mais concentrada a fim de se construir as curvas de ruptura para a obtenção dos tempos de ruptura/saturação e da extensão da zona de transferência de massa.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, Y. K.; KAUR, H.; MENON, S. K. Poly (styrene-p-hydroxamic acids): synthesis, and ion exchange separation of rare earths. *Reactive & Functional Polymers*, v. 39, n. 2, p. 155-164, Fev. 1999.

AKSU, Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, vol. 21, n.3, p. 285-294, Jan.2001.

BALE, C. W.; BÉLISLE, E. Diagrama de Especificação. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php?lang=>>>. Acesso em: 7 jan. 2014.

BARBOSA, J. P.; LOUREIRO, P.F.E. Rare Earth in Brazil: deposits, identified resources and politics. *Rare Earth Minerals*, p. 7-9, 1993.

BARRY, M. J., MEEHAN, B. J., The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*, *Chemosphere*, v. 41, p. 1669-1674, Jan. 2000.

CENSI, P., TAMBURO, E., SPEZIALE, S., ZUDDAS, P., RANDAZZO, L. A., PUNTURRO, R., Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout, *Journal of Hazardous Material*, v. 186, p. 1103-1110, Dec. 2011.

CHOPPIN, G.R., RIZKALLA E.N., Solution chemistry of actinides and lanthanides, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 18, p. 559-590, Jun. 1994.

CHU, H.Y., ZHU, J.G., XIE, Z.B., ZENG, Q., LI, Z.G., CAO, Z.H., Availability and toxicity of exogenous lanthanum in a haplic acrisols, *Geoderma* v. 115, p.121-128, Jan. 2003.

CHU, K. H. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal*, v.97, n.2, p. 233-239, Fev. 2003.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v.30, n.1, p. 38-70, Apr. 2005.

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*, [S.l.], v. 91, p.249-257, Jun. 2004.

da COSTA, A.C.A., TAVARES, A.P.M., de FRANÇA, F.P. The release of light metals from a brown seaweed (*Sargassum* sp.) during zinc biosorption in a continuous system, *EJB Electronic Journal of Biotechnology*, v. 4, n.3, p. 1-5, Out. 2001.

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

de SOUZA, K. V., PERALTA-ZAMORA, P., ZAWADZKI, S. F., Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton, *Química Nova*, vol. 31, n. 5, p. 1145-1149, Jul. 2008.

DINIZ, V., VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Water Research* [S.I.], v. 39, n.1, p. 239-247, Set. 2005.

DINIZ, V., VOLESKY, B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research* [S.I.], v. 39, p. 2229-2236, Mar. 2005.

DINIZ, V., WEBER, M. E., VOLESKY, B., NAJA, G. Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*. *Water Research* [S.I.], v. 42, p. 363-371, Jul. 2008.

DRAGET, K. I.; SMIDSROD, O.; SKJAK-BRAEK, G. Alginates from algae. Polysaccharides and polyamides in the food industry. *Properties, production, and patents*, p. 1-29, 2005.

FIGUEIRA, M. M., VOLESKY, B., CIMINELLI, V.S.T., RODDICK, F.A., Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Res.*[S.I.], v. 34,n.1, p.196–204, Jan. 2000.

FRITZ, J. S. Early milestones in the development of ion-exchange chromatography: a personal account. *Journal of Chromatography A*, v. 1039, n. 1-2, p. 3-12, Jun. 2004.

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

IBRAHIM, W. M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 192, n.3, p. 1827-1835, Set. 2011.

KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, n. 2, p. 149-159, Out. 2001.

KIRKMAN, H.; KENDRICK, G.A. Ecological Significance and Commercial Harvesting of Drifting and Beach-cast Macro-algae and Seagrasses in Australia: a review. *Journal of Applied Phycology*, v. 9, p. 311-326, Jun. 1997.

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

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Tibtech*, v. 16, n. 7, p. 291-300, Jul. 1998.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Multicomponent biosorption in fixed beds. *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3186-3196, Aug. 2000.

LUNA, A.S., COSTA A.C.A., HENRIQUES, C.A., HERBST, M.H. Electron paramagnetic resonance and atomic absorption spectrometry as tools for the investigation of Cu(II) biosorption by *Sargassum filipendula*, *Hydrometallurgy*, v. 86, n. 1-2, p. 105–113, Apr. 2007.

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

MODAK, J. M.; NATARAJAN, K. A. Biosorption of metals using nonliving biomass: a review. *Mineral and Metallurgical Processing*, v. 12, n.4, p. 189-196, Jan.1995.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. *Introduction to linear regression analysis*. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, Inc., 1992.

NAJA, G., VOLESKY B., Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column *Colloids Surf A Physicochem Eng. Aspects*, [S.I.], v. 281, n. 1-3, pp. 194–201, Jun. 2006.

OLIVEIRA, R. C. *Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bioissorção em coluna com a biomassa Sargassum sp.* 2007. 77p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Campus de Araraquara. São Paulo. Programa de Pós- Graduação em Biotecnologia.

OLIVEIRA, R. C., HAMMER, P., GUIBAL, E., TAULEMESSE, J., GARCIA JR, O. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on *Sargassum* sp. Using SEM/ EDX, FTIR, and XPS: Preliminary. *Chemical Engineering Journal* [S.I.], v. 239, p. 381-391, Nov. 2014.

OLIVEIRA, R. C., JOUANNIN, C., GUIBAL, E., GARCIA JR., O. Asarium (III) and Praseodymium (III) Biosorption on *Sargassum* sp. Batch Study. *Process Biochemistry* [S.I.], v. 46, p. 736-744, Nov, 2011.

ORAL, R., BUSTAMANTE, P., WARNAU, M., D'AMBRA, A., GUIDA, M. Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos, *Chemosphere*, v. 81, p. 194-198, Aug. 2010.

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

QING, C. Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal. *Journal of rare earths* [S.I.], v. 28,n. 1, p. 125-131, Dec. 2010.

RAO, T. P.; KALA, R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides. *Talanta*, v. 63, p. 949-959, Jan. 2004.

RHODIA Electronics & Catalysis. *Production processes*. Disponível em: <http://www.rhodia-ec.com/site_ec_us/our_expertise/page_production.htm>. Acesso em: 12 set. 2014.

SERT, S., KUTAHYALI, C., INAM, S., TALIP, Z., CETINKAYA, B., ERAL, M. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy* [S.I.], v. 90, p. 13-18, Set. 2008.

SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G., FILHO, L. C., GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochemistry*, [S.I.], v. 38, p. 791-799, Aug. 2002.

SMIRNOV, J.I. Geology of mineral deposits. *Mir Publishers*, 1976.

TEXIER, A.C., ANDRES, Y., FAUR-BRASQUET, C., CLOIREC, P. Le, Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization *Chemosphere* v.47, p. 333–342, Jan. 2002.

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*, v.36, p.869-873, Mar. 2001.

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*, v. 10, n. 3, p. 368-375, Jul. 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K, SATHISHKUMAR, M., BALASUBRAMANIAN, R., Biosorption of lanthanum, cerium, europium, and ytterbium by a brown marine alga, *Turbinaria conoides*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.49, n.9, p. 4405–4411, Apr. 2010.

VIJAYARAGHAVANA, K, MAHADEVANB, A., JOSHI, U. M., BALASUBRAMANIANB, R. , An examination of the uptake of lanthanum from aqueous solution by crab shell particles, *Chemical Engineering Journal*, v. 152, p. 116–121, March 2009.

VIJAYARAGHAVANA, K., SATHISHKUMAR, M., BALASUBRAMANIAN, R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. *Desalination* [S.I.], v. 265, p. 54-59, July 2011.

VIJAYARAGHAVANA, K., TEO, T. T., BALASUBRAMANIANB, R., JOSHI, U. M. Application of *Sargassum* biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], vol. 164, p. 1019-1023, may, 2009.

VOLESKY B. Sorption and Biosorption, *BV Sorbex Inc.*, p.136, Montreal, 2003.

VOLESKY, B. Sorption and Biosorption, *BV-Sorbex, Inc.*, st. Lambert, Quebec, 2004.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, v. 37, n. 2, p. 297-306, Jan. 2003.

WU, D., ZHAO, J., ZHANG, L., WU, Q., YANG, Y. Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy* [S.I.], v. 101, p. 76-83, Sep. 2009.

XU, S., ZHANG, S., CHEN, K., HAN, J., LIU, H., WU, K. Biosorption of La^{+3} and Ce^{+3} by *Agrobacterium* sp. HN1. *Journal of rare earths* [S.I.], v. 29, n. 3, p. 265, Mar. 2011.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacterial strain isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 909-916, Apr. 2004.