# UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" INSTITUTO DE QUÍMICA – CAMPUS DE ARARAQUARA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA



# ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS LANTÂNIO E NEODÍMIO POR BIOSSORÇÃO EM COLUNA COM A BIOMASSA *Sargassum* sp.

# **ROBSON CALDAS DE OLIVEIRA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 2007

# **ROBSON CALDAS DE OLIVEIRA**

# ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS LANTÂNIO E NEODÍMIO POR BIOSSORÇÃO EM COLUNA COM A BIOMASSA *Sargassum* sp.

# ORIENTADOR. PROF. DR. OSWALDO GARCIA JÚNIOR

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia

Araraquara 2007 "A realidade objetiva, a realidade no duro, é a resultante da superposição de todas as vontades: animais, vegetais, minerais e objetos manufaturados. Tudo tem alma. Até esse fósforo que acabei de acender. Vamos falar de universo: cada ser é um universo. Dizem que existem infinitos universos. Eu não consigo conceber o conceito de infinito. Então, da origem de qual deles vamos falar?" **Cesare Mansueto Giulio Lattes** 

"Comigo as coisas não tem hoje e ant'ontem amanhã: é sempre. (...) O senhor por ora mal me entende, se é que no fim me entenderá. Mas a vida não é entendível." **João Guimarães Rosa (Grande Sertão: Veredas)** 

> "Em contraste saliente com a majestade de uma natureza sempre nova, com exuberância de uma flora sempre verde, com variedade de uma fauna das mais ricas, encontrareis uma população de definhados, de anêmicos e de caquéticos, homens sem energia produtiva, numa condição de quase incapacidade vital que farão apelo aos vossos sentimentos de altruísmo."

Carlos Justiniano Ribeiro Chagas

Dedicatória

Dedico esta Dissertação aos meus pais, por sempre me providenciarem ensinamentos, apoio e afeto; necessários para minha formação como homem e profissional.

#### AGRADECIMENTOS

A orientação e amizade do Prof. Oswaldo Garcia Júnior que, com paciência e boa vontade, soube dar norte ao meu trabalho, proporcionando compartilhar a sua experiência.

Aos companheiros de grupo presentes e passados: Gustavo, Macaco, Waldenir, Juliana, Wilmo, Ana Paula, Denise, Heloísa, Teresa, Alexandra, Pricila, Fabiana, Gui, Lesado, Marcelo; seja pela amizade, pelas risadas, pelo auxílio, pelas dicas no trabalho, enfim por todo nosso convívio diário.

Aos irmãos da República de Rio pela vivência nesses memoráveis anos (02/2001 à 01/2007) de alegrias e tristezas: Batata, Caracol, Ditinho, D. Mary, Zoinho, Batatinha, Troll, Escuridão, Zed, Zulu, Duende, Doly, Capivara, Cebo, Chasco, Meio-quilo, Saporra, Samambaia e a todos ex-moradores conhecidos no churrasco anual de ex-moradores.

Aos familiares queridos cuja distância física é superada pela proximidade do coração: Alessandra, Felipe, Jack, Lílian, Matheus, Vinícius, tio Luís, tio Francisco, tia Mimi, tio Manelim, tia Sila, Jordânio, Coro, Nóia e Sil.

Aos amigos de turma, de IQ, de UNESP, de Araraquara, de vida: Rodrigo, Nina, Montanha, Bode, Xurisso, Jéssica, Quembers, Regiane, Inara, Paulinho, Kazuko, Prof. Beatrice, Puff, Quick, Tonholi, Massaro, Inna, Maíra, Juliana (Doly), Patrícia (Capivara), Milena, Kinder, Jorginho das Candongas, Dú, Moskito, Flavinha (Moskito), Juliano, Prexeca, Jataí, Fanta, Manchinha, ET, Oreia, Homer, Fabrícia, Jeane, Medíocre, Vampeta (Farmácia), Ari, Diego, Flavinha, Madu, Pedrão, Verena, Miltinho, Larica, Mofo, Araketu, Crusca, Juquinha, Tarcísio, Camila e Carla.

A CAPES pela bolsa concedida.

# SUMÁRIO

ATIVIDADES ACADÊMICAS	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	х
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 – Biossorção de metais	1
I.2 – Metais terras-raras	3
I.3 – Mecanismos envolvidos na modelagem matemática	7
I.4 – Condições operacionais do processo	11
I.5 – Colunas de troca-iônica e curvas de ruptura	12
I.6 – Biomassas utilizadas para biossorção e algas marrons	15
II. OBJETIVO	23
III. MATERIAIS E MÉTODOS	24
III.1 – Pré tratamento da biomassa Sargassum sp	24
III.2 – Soluções de terras-raras e determinação da concentração metálica	24
III.3 – Cinéticas de biossorção	25
III.4 – Isotermas de biossorção	26
III.5 – Preparo da coluna, ensaios de biossorção e dessorção em coluna e reciclos	
biossorção-dessorção	27
III.6 – Curvas de ruptura	29
IV. RESULTADOS E DISCUSSAO	31
IV.1 – Cinéticas de biossorção	31
IV.2 – Isotermas de biossorção	32
IV.3 – Biossorção e dessorção de lantânio e neodímio em coluna: ensaio A	36
IV.4 – Biossorção e dessorção de lantânio e neodímio em coluna: ensaio B	40
IV.5 – Reciclos biossorção-dessorção com o neodímio	46
IV.6 – Curvas de ruptura	47
V. CONCLUSOES	50
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS	53
VII. REFERENCIAS	55
ANEXU I – CINETICAS DE BIOSSORÇAO: CAPACIDADE DE BIOSSORÇAO PARA	~~
Sargassum sp. EM FUNÇAO DO TEMPO DE ENSAIO.	60
ANEXU II – ISUTERMAS DE BIOSSORÇAO: CAPACIDADE DE BIOSSORÇAO PAR/	A
Sargassum sp. EM FUNÇAO DA CONCENTRAÇÃO DE EQUILIBRIO DE LANTANIO	F

# ATIVIDADES ACADÊMICAS

# Disciplinas de pós-graduação cursadas:

Durante este período foram integralizados os créditos exigidos pelo programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, de acordo com os dados da tabela abaixo:

Disciplina	Ano	Créditos	Freqüência	Conceito
Tópicos em Biotecnologia (AC)	2005	6	89	Α
Estágio Docência (DC) *	2005	3		
Tópicos em Biohidrometalurgia (DC)	2005	6	92	Α
Engenharia Bioquímica (AC)	2005	8	92	Α
Tópicos Especiais: Mineralogia de	2006	4	100	Α
Processos de Biooxidação e Biolixiviação				
de Sulfetos Metálicos				
Biotecnologia Ambiental (AC)	2006	5	100	Α

\*O Estágio Docência foi realizado na disciplina Bioquímica para o curso de Odontologia, disciplina ministrada pela Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Sandra Regina Pombeiro Sponchiado. Para deferimento do conceito falta apresentar o relatório sobre o estágio, o qual logo será providenciado ainda no presente semestre.

# Disciplinas de graduação cursadas:

Foram cursadas disciplinas referentes ao 3º e 4º anos do curso de graduação em Licenciatura em Química:

Disciplina	Ano	Créditos	Freqüência	Nota
Estrutura e Funcionamento do	2005	6	98	8,0
Ensino Fundamental e Médio				
Historia e Filosofia da Ciência	2005	4	100	8,5
Psicologia da Educação	2005	6	96	9,0
Didática	2006	6	88	7,5
Introdução a Biologia	2006	4	94	8,0
Prática de Ensino I	2006	4	88	8,4

# Descrição das atividades profissionais, científicas e acadêmicas desenvolvidas pelo aluno, após a conclusão da graduação:

Durante o Estágio Docência da disciplina Bioquímica para o curso de Odontologia da UNESP (relatório a ser entregue até o final do Mestrado), sob orientação da Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Sandra Pombeiro Sponchiado no ano de 2005, o candidato foi

responsável por elaboração de aulas em formato Powerpoint para a disciplina. Foram um total de 8 aulas abordando temas bioquímicos relacionados com o dente, a saliva, a película adquirida, a placa bacteriana, os agentes profiláticos, etc. Para tanto, o candidato necessitou aprender a bioquímica e a microbiologia bucal, além de buscar bibliografias, figuras e tabelas, a fim de ilustrar as apresentações. A partir do conhecimento formado, o candidato proferiu a seguinte palestra:

**1. Microbiologia bucal**, para alunos do 3º ano do curso de Ciências Biológicas, Centro Universitário de Araraquara (UNIARA), Araraquara, 2005.

Concluída a iniciação científica nesse mesmo grupo de pesquisa, o candidato titulou-se com a monografia "Estudo da biossorção em coluna de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de bário", da qual foi apresentado trabalho na forma de pôster durante o XXIII Congresso Brasileiro de Microbiologia (CBM):

2. Estudo da biossorção de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de bário, de autoria de Robson Caldas de Oliveira e Oswaldo Garcia Júnior, XXIII CBM, Sociedade Brasileira de Microbiologia (SBM), Santos, 2005.

Após conclusão do bacharelado, o candidato se submeteu ao vestibular nessa universidade e ingressou na graduação em Licenciatura em Química. O interesse foi decorrente do laboratório de ensino realizado no bacharelado, via extensão universitária de 2003 a 2005, onde lecionava Matemática em curso pré-vestibular do projeto Curso Unificado do Campus de Araraquara (CUCA)/ Prefeitura de Araraquara. O aprendizado com a experiência de sala de aula, fez o candidato realizar uma série de cursos, palestras e oficinas em educação. Destas, grande parte está associada à abordagem da temática étnico-racial e foram realizadas junto à Organização Não-Governamental Frente Organizada para Temática Étnica (ONG FONTE), da qual é professor voluntário (4h/sem) de Química e Matemática, desde 2003. O curso pré-vestibular da ONG FONTE é destinado a alunos afrodescendentes e carentes e é oferecido em parceria com o Projeto Inovadores de Curso (PIC), do Programa Diversidade na Universidade MEC-SECAD/UNESCO, palestras, capacitações, cursos e atividades para professores e alunos relacionadas à temática étnico-racial; o atual laboratório de ensino do candidato. A citar:

3. Oficina pedagógica: Racismo e educação, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

**4.** Oficina: **A temática indígena na sala de aula**, ministrada pelo Prof. Dr. Marivaldo Aparecido de Carvalho, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

**5.** Participação na oficina: **Capoeira no Brasil**, ministrada pelo Prof. Ronildo Soares dos Santos, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

**6.** Participação na oficina: **História da África**, ministrada pelo Prof. Ms. Nico Antonio Bolamas, especialista em História da África pela Universidade de Dakar, Senegal, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

**7.** Participação na oficina: **O hip-hop como ferramenta de transmutação**, ministrada pelo Prof. Sérgio Cláudio dos Santos, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

 Participação na oficina: Política de identidade e políticas públicas educacionais, ministrada pela Prof.<sup>a</sup> Ms. Alessandra Nascimento, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

**9.** Participação da oficina: **Experimentos com materiais alternativos**, ministrada pelo Prof. Daniel Dias Souza, III Evento de Educação em Química; IQ/UNESP, Araraquara, 2005.

**10.** Participação no curso: **Jogos e atividades lúdicas aplicados ao ensino de Química**, ministrada pelo Prof. Dr. Marlon Soares Barbosa, III Evento de Educação em Química, IQ/UNESP, Araraquara, 2005.

Através do conhecimento bibliográfico adquirido pelo candidato do tema biossorção de metais pesados e compostos orgânicos como ferramenta biotecnológica aplicada à questão ambiental, o candidato proferiu a palestra:

**11. Biossorção de metais pesados e de compostos orgânicos**, para alunos do 1º ano do curso de Engenharia de Controle e Automação, Campus Experimental de Sorocaba, UNESP, Sorocaba, 2006.

Participação em Workshop:

**12. l Workshop "Pós-graduação em Química: formação de recursos humanos e transferência de tecnologia**, UNESP/SBQ, IQ/UNESP, Araraquara, 2006.

Em breve será submetido artigo à revista *Process Biochemistry* (Elsevier) e apresentação de trabalho na forma de pôster na XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular (SBBq) com o título "Study of accumulation and recuperation of lanthanum and neodymium ions by column biosorption with *Sargassum* sp. biomass", cujo resumo já foi inscrito.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva típica da isoterma de Langmuir	.10
Figura 2 – Curva de ruptura	.14
Figura 3 – Estrutura da parede celular nas algas marrons	.19
Figura 4 – Estrutura monomérica e polimérica do alginato	.20
Figura 5 – Representação esquemática da formação dos leitos de alginato de metal	
divalente	.21
Figura 6 – Coluna com a macroalga Sargassum sp. empacotada	.27
Figura 7 – Cinéticas de biossorção de lantânio e neodímio para a macroalga	
Sargassum sp	31
Figura 8 – Isoterma de biossorção de lantânio para a macroalga Sargassum sp	.33
Figura 9 – Isoterma de biossorção de neodímio para a macroalga Sargassum sp	.34
Figura 10 – Ensaio A: Biossorção de lantânio e neodímio pela macroalga Sargassum	
sp. em coluna	.37
Figura 11 – Ensaio A: Dessorção de lantânio e neodímio pela macroalga Sargassum	sp.
em coluna por HCl 0,24 mol L <sup>-1</sup>	.39
Figura 12 – Ensaio B: Biossorção de lantânio e neodímio pela macroalga Sargassum	
sp. em coluna	.41
Figura 13 – Ensaio B: Dessorção de lantânio e neodímio pela macroalga Sargassum	sp.
em coluna por HCl 0,24 mol L <sup>-1</sup>	.44
Figura 14 – Reciclos biossorção-dessorção de neodímio pela macroalga Sargassum	sp.
em coluna	.46
Figura 15 – Curvas de ruptura para a biossorção de lantânio e neodímio em coluna p	ela
macroalga <i>Sargassum</i> sp	.48

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos convencionais de tecnologias de remoção de metais de sistemas	S
aquosos	2
Tabela 2 – Abundância de algumas terras-raras na crosta terrestre	3
Tabela 3 – Consumo de terras-raras por diferentes setores industriais	4
Tabela 4 – Reserva mundial dos metais terras-raras	6
Tabela 5 – Composição dos minérios e concentrados comerciais de terras-raras	6
Tabela 6 – Grupos funcionais responsáveis pela biossorção de metais em	
revestimentos celulares	8
Tabela 7 – Exemplos de modelos físico-químicos de adsorção	9
Tabela 8 – Exemplos de modelos físico-químicos multicomponentes de adsorção	.11
Tabela 9 – Biossorcão de algumas terras raras por diversas biomassas	16
Tabela 10 – Os tipos de algas e características significantes	18
Tabela 11 – Resultados obtidos da regressão linear de $1/q = f(1/C_{FO})$	35
Tabela 12 – Faixas de concentração de trabalho para as tecnologias de	
separacão	40
Tabela 13 – Biossorcão de lantânio e neodímio em coluna: concentracão de	
saturação, volume percolado de saturação, massa adsorvida e capacidade	
máxima de biossorcão	42
Tabela 14 – Dessorcão de lantânio e neodímio: volume de recuperação, massa	de
metal dessorvida, porcentagem de recuperação do metal a partir da biomassa e	
seu fator de concentração no dessorvente.	.45
Tabela 15 – Rendimento dos reciclos biossorcão-dessorcão para o neodímio	.47
Tabela 16 – Tempos de ruptura e saturação para os sistemas biossortivos	
estudados	49

#### RESUMO

O processo de biossorção tem sido reconhecido como alternativa potencial na concentração de metais pesados e radioisótopos a partir de corpos d'água que recebem ação antropogênica (indústria, mineração, etc.). A biossorção é um processo que se baseia na remoção de íons metálicos de uma solução, a partir de interações entre o metal e determinados sítios ativos presentes em revestimentos celulares, provenientes de biomassas como algas, bactérias e fungos. Em geral utiliza-se a biomassa inativa ("morta"), pois se eliminam problemas de toxicidade dos metais na biomassa viva e custos com nutrientes. Há também na literatura crescente interesse na concentração, recuperação e separação de metais de grande interesse tecnológico, como as terras-raras (TR). Os metais de elementos TR são essenciais para fabricação de produtos de alta tecnologia tais como laseres, supercondutores, catalisadores para craqueamento de petróleo, equipamentos miniaturizados, lâmpadas fluorescentes, satélites, fósforos, absorvedores de radiação ultravioleta, magnetos permanentes e armazenadores de informação. Apesar de apresentarem maior disponibilidade na natureza que metais como zinco e cobre, possuem alto valor agregado devido aos dispendiosos e complexos processos de separação e purificação de misturas de TR, resultado da alta similaridade química entre os elementos do grupo, envolvendo inúmeros passos de extração com solventes e/ou resinas de troca-iônica. Poucos países detêm processos de separação de TR e, dessa forma, o domínio dessa tecnologia determina uma importância considerável nos aspectos geopolíticos, estratégicos e econômicos, visto a extensão de investimentos em P&D envolvidos e as descobertas geológicas das últimas décadas das jazidas chinesas, grande mercado a ser explorado, que abrangem 80% das reservas mundiais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de biossorção na concentração e separação de TR a partir de soluções sintéticas. Os resultados obtidos para a biossorção de lantânio e neodímio em colunas com a biomassa Sargassum sp. foram satisfatórios para as condições experimentais utilizadas, os quais reveleram que (a) os valores de capacidade máxima de biossorção (q<sub>MAX</sub>) para lantânio e neodímio foram similares nos ensaios em frascos e em colunas, indicando que a mudança do sistema operacional de frascos para colunas

não afetou a capacidade de biossorção da biomassa; (b) os ensaios de dessorção indicaram percentuais de recuperação diferenciados para o lantânio (≈ 100%) e neodímio (≈ 80%), resultado esse indicativo de uma possível partição entre as duas TR; (c) os fatores de concentração dos metais no processo de dessorção foram expressivos: 18 e 23 vezes, respectivamente para lantânio e neodímio; e (d) as curvas de ruptura mostraram que efetivamente ocorre uma eluição diferencial entre os dois metais, indicando uma real possibilidade de separação.

Palavras-chave: biossorção de metais, colunas de troca-iônica, metais terrasraras, *Sargassum* sp.

### ABSTRACT

The biosorption process has been recognized as a potential alternative for heavy metals and radioisotopes uptake from wastewaters produced by anthropogenic action (industry, mining, etc.). The biosorption is a process based on metallic ions removal of aqueous solutions due to interactions between the metals and several active sites present on cellular envelope (walls and membranes) from algae, bacterial, or fungal biomasses. Generally the inactive biomass ("dead") is utilized, to avoid heavy metals toxicity problems with live biomass and nutrients costs. There is a crescent interest in concentration, recovery, and separation of high technological relevance metals, such as rare earth metals (RE). The RE are essentials for manufacturing of lasers, superconductors, cracking catalysts for petroleum, miniaturized equipment, fluorescents lamps, satellites, phosphorus, ultraviolet radiation absorbers, permanent magnets, and electronic information storage. Although RE metals are more available than other metals as zinc and copper, they present high market values due to expensive and complexes processes of separation and purification from mixtures due to its chemical similarities; the processes involve several steps of solvent extraction and/or ion-exchange resins. Only a few countries have the technology for separation process of the RE, which present a considerable importance, in both geopolitic and economic aspects due to the extensive R&D investments and the significant geological discoveries of RE ores deposits on last decades in China, which has 80% of the global reserves. The aim of this work was to evaluate the biosorption process in RE removal and separation from synthetic solutions. The results obtained in the work for lanthanum and neodymium biosorption in columns with Sargassum sp. biomass were satisfactory on the experimental conditions utilized. The results showed that: (a) the maximum biosorption capacity  $(q_{MAX})$  values for lanthanum and neodymium were similar on batch and columns experiments, indicating that the operational process change did not affect the biosorption capacity, even considering intrinsic limitations of column process; (b) the results of desorption assays showed differential recuperation percentage for lanthanum ( $\approx$  100%) and neodymium ( $\approx$  80%), indicating a possible partition between both RE; (c) the concentration factors of the metals studied on desorption process were expressive:

18 and 23 times, respectively for lanthanum and neodymium; and (d) the breakthrough curves showed that occur effectively a differential elution between the two metals, showing a real possibility of separation.

Keywords: metals biosorption, rare earth metals, ion-exchange columns, *Sargassum* sp.

## I. INTRODUÇÃO

#### I.1 – Biossorção de metais

A questão ambiental vem ganhando, nas últimas décadas, grande destaque nas políticas públicas de várias nações mundiais, resultado das pressões dos órgãos de mídia, da grande divulgação dos impactos ambientais pelo meio científico e a uma maior conscientização da sociedade civil sobre a relevância do tema [1]. Tais pressões intensificaram a criação, por parte dos governos, de marcos regulatórios de monitoramento ambiental, dentre os quais estão o controle e o manejo de corpos d'água provenientes das atividades antropogênicas. A biossorção é uma das ferramentas emergentes na biorremediação desses efluentes que está ganhando atenção na comunidade científica [2].

Águas residuárias da mineração e da metalurgia são consideradas as maiores fontes da contaminação por metais pesados (Cd, Hg, Zn, Pb e Cr); mesmo em baixas concentrações, podem ser nocivos aos seres vivos. A necessidade por métodos econômicos e efetivos para remoção de metais pesados de sistemas aquosos, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias de concentração e separação [3,4]. A biossorção, em grande parte da literatura, tem sido estudada na remoção desses metais, uma vez que essas espécies metálicas ao se incorporarem num ecossistema são de difícil remoção, por se acumularem e se mobilizarem entre diversos níveis tróficos [1].

A biossorção é uma alternativa biotecnológica, sendo promissora a sua utilização para a substituição das clássicas técnicas físico-químicas aplicadas: precipitação química, separação eletroquímica, separações por membrana, osmose reversa, resinas de troca-iônica ou resinas de adsorção [5-7]. Os métodos convencionais (**Tabela 1**) ou envolvem altos custos de capital e operacional ou podem ser associados à produção de resíduos secundários que apresentam problemas de tratamento [8]. Os primeiros incentivos para o desenvolvimento da biossorção dentro de um processo industrial completo em escala são os baixos custos dos biossorventes e a alta eficiência na remoção dos metais de soluções contendo baixas concentrações [9,10].

Método	Desvantagens	Vantagens						
Precipitação Química	(a) Difícil separação; (b) Resulta em resíduos tóxicos; (c) Não é muito eficaz.	(a) Simples; (b) Relativamente barata.						
Tratamento	(a) Aplicável em altas concentrações de metais;							
Eletroquímico	(b) Sensível a condições específicas, tais como a presença de certos interferentes.	(a) Recuperação do metal.						
Osmose reversa	<ul><li>(a) Aplicação de altas pressões;</li></ul>							
	(b) Membranas que podem sujar	(a) Efluente puro, disponível						
	ou descamar;	para reciclagem.						
	(c) Alto custo.							
Troca-iônica	(a) Sensível a presença	(a) Eficaz;						
	de partículas;	(b) Possível recuperação						
	(b) Resinas de alto custo.	do metal.						
Adsorção	(a) Não muito efetiva para certos metais.	(a) Adsorventes convencionais.						
Fonte: ZOUBOU	Fonte: ZOUBOULIS et al., 2004 [7].							

Tabela 1 – Métodos convencionais de tecnologias de remoção de metais de sistemas aquosos.

Recentemente, uma série de trabalhos vem enfocando o estudo da biossorção de metais terras-raras (TR) e outros metais de alta demanda e/ou alto valor agregado, com finalidades de concentração e separação desses. Quando se selecionam metais de interesse na ordem de examinar as opções de remoção – sejam elas ambientais ou tecnológicas, devem-se tomar as seguintes considerações: (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 [7].

Além da concentração do metal pela biomassa, há o interesse na recuperação do metal a partir da mesma. Para tanto, realiza-se o processo de dessorção do metal, cujo objetivo é enfraquecer a ligação metal-biomassa, de maneira que o dessorvente deve possuir uma afinidade com o metal maior que a do biossorvente [11]. Geralmente, podem ser utilizados como dessorventes ácidos minerais diluídos e agentes complexantes. Tanto melhor será a dessorção quanto maiores forem a capacidade de remoção da biomassa (quantidade de metal adsorvido na biomassa removido a partir de grandes volumes de solução metálica) e a concentração do metal no dessorvente (isto é, num menor volume de solução). Uma variedade de resinas orgânicas sintéticas exibe altos fatores de concentração, como a estudada por Agrawal et al., obtida da síntese de ácidos poliestireno-*p*-hidroxiamínicos, que apresentou, após percolação de

HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, um fator de 100 vezes de concentração a partir de soluções de TR a 3,0 ppm [12].

A partir da dessorção do metal, outro aspecto muito importante é a capacidade de reutilização do biossorvente para vários reciclos biossorção-dessorção, de acordo com o balanço "custo-benefício" entre a perda da capacidade de biossorção 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 reciclos podem ter inúmeros de motivos. Podem ser causadas por modificações na química e na estrutura do biossorvente, tão bem como pelas mudanças nas condições de vazão e transferência de massa. Contaminantes-traço na água de lavagem e no dessorvente podem acumular na biomassa e bloquear os sítios de ligação ou afetar a estabilidade dessas moléculas [13].

## I.2 – Metais terras-raras

A expressão "terras-raras" é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão "terras" não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão "raras" também não está de acordo, pois são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio e lutécio, as TR menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [14]. Esses metais são componentes de um grupo formado por 17 elementos, que compreende o escândio, o ítrio e os lantanídeos (lantânio ao lutécio). A **Tabela 2** fornece a abundância de algumas TR na crosta terrestre.

Elemento	Abundância (ppm)	Elemento	Abundância (ppm)	Elemento	Abundância (ppm)
Се	60	Sm	6,0	Eu	1,2
Y	33	Gd	5,4	Но	1,2
La	30	Yb	3,4	Tb	0,9
Nd	28	Dy	3,0	Tm	0,5
Pr	8,2	Er	2,8	Lu	0,5

Tabela 2 – Abundância de algumas terras-raras na crosta terrestre.

Fonte: HEDRICK, 1999 [15].

O campo de aplicações das TR é amplo, apresentando muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas dia a dia nos países industrializados, decorrentes de suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e as magnéticas [14]. Dentre essas áreas pode-se enfatizar: química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, aplicações industriais, biologia e medicina. Laseres, fósforos, lentes de vidro, absorvedores de ultravioleta, magnetos permanentes, microondas, sensores, polimento de vidro, corantes de vidro, descorantes de vidro, revestimentos de proteção, armazenadores de informação, condutores eletrônicos, catalisadores de craqueamento e de oxidação constituem algumas aplicações destes elementos [16-18]. Os principais setores consumidores de TR estão representados na **Tabela 3**.

Setor industrial	Consumo (%)
Catalisadores/ reagentes químicos	39,0
Metalurgia	30,0
Vidros/ cerâmicas	25,0
Fósforos/ eletrônicos	6,0

Fonte: RAO e KALA, 2004 [18].

As propriedades químicas e físicas dos lantanídeos são muito semelhantes; conseqüência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem a configuração  $6s^2$  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. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração  $4f^n$  (n = 1–14). A configuração dos elementos pode ser resumida em: [Xe]  $4f^n$   $5s^2$   $5p^6$   $5d^{1-10}$   $6s^2$  e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 6s [14].

O estado trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de TR, sendo o mais estável termodinamicamente. O estado divalente é encontrado em haletos binários, contudo em solução e em complexos é pouco comum por ser facilmente oxidado para o estado trivalente. Para o estado tetravalente somente cério é suficientemente estável em solução [14]. Uma importante característica dos

elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição no tamanho atômico e iônico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Por exemplo, como conseqüência dessa contração, a basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série [14].

Monazita, bastnasita e xenotímio são as mais importantes fontes desses elementos, já que em torno de 95% das reservas mundiais conhecidas são formadas por esses minerais [19]. A estabilidade das TR na crosta terrestre é devido a sua configuração eletrônica, ao tamanho atômico e a estrutura do mineral em que elas estão formadas. Geoquimicamente classificados com litófilos, as TR se combinam com compostos oxigenados. O enriquecimento de metais TR na crosta foi realizado pelo derretimento parcial do manto, de maneira que eles não foram alocados em uma fase mineral comum durante a formação das rochas, devido a seus elevados raio e carga iônicos. Os depósitos economicamente disponíveis estão agrupados em dois tipos de ambientes geológicos, enumerando (a) rochas alcalinas e carbonatitas e (b) regiões próximas de rios e mares [18].

Estudos do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) / CNPq classificaram as reservas brasileiras de TR: (a) em produção: regiões marinhas no Rio de Janeiro e Bahia; (b) com viabilidade econômica de exploração: regiões fluviais de Pitinga (como subproduto de estanho, zircônio e tântalo-nióbio), Amazonas, e do Rio Sapucaí (como subproduto de zircônio, titânio e ouro), Minas Gerais, solos lateríticos de Tapira (subproduto de titânio), Minas Gerais, e regiões marinhas na Bahia, Ceará e Piauí (monazita como subproduto de ilmenita, zirconita e rutilo); (c) sem definição sobre extração econômica, com TR como produto principal: Córrego do Garimpo e Catalão, Goiás, Morro do Ferro, Poços de Caldas, "Área Zero" e Araxá, Minas Gerais, e Mato Preto, Paraná; (d) outras ocorrências, tendo TR como subprodutos que ainda foram não pesquisadas [20].

Os minérios mais comuns formam minerais como a bastnasita e a monazita. Bastnasita é um mineral de TR fluorcarbonatado, relativamente estável, principal componente da reservas de TR chinesas (80% das reservas mundiais), é rica em TR pesadas (ítricas). A monazita é um mineral composto de fosfato anidro de TR e tório, sendo um dos minerais de maiores estabilidades física e química conhecidos, sendo a fonte de TR mais abundante no Brasil e geralmente composta somente por TR leves (céricas) e traços de pesadas. [19,21]. Os tipos de minas em atividade e as reservas mundiais estão descritos nas **Tabelas 4** e **5**, respectivamente.

Tabela 4 – Reserva mundial dos metais terras-raras.

País	Reserva mundial (%)	País	Reserva mundial (%)
China	80,00	África do Sul	0,90
EUA	10,89	Canadá	0,40
Índia	4,93	Austrália	0,40
Rússia	1,11	Outros	1,36

Fonte: RAO e KALA, 2004 [14].

Tabela 5 – Composição dos minérios e concentrados comerciais de terras-raras. Valores médios expressados em porcentagem de massa do total de óxidos de terras-raras e pode variar de um depósito para outro.

Óxidos de TR					Minéri	ios				Con	centrado a p	os com partir d	nerciais a China	(óxido a	os)
		Monazita Bastnas		nasita	a Xenotímio		Loparita		Apatita Kola		Xunwu		Longnam		
Céricos	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,9	92,4	32	98,9	0,5	8,4	28	97,9	25,2	89,6	30	74,5	2,2	7,7
	CeO <sub>2</sub>	46		49		5		57,4		46,3		7		1	
	$Pr_6O_{11}$	5,1		4,4		0,7		3,7		3,9		7,5		1	
	$Nd_2O_3$	17,4		13,5		2,2		8,8		14,2		30		3,5	
Ítricos	$Sm_2O_3$	2,5	7,6	0,5	1,1	1,9	91,6	0,92	2,1	1,72	10,4	6	25	2,3	92,3
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05		0,1		0,2		0,13		0,53		0,5		0,2	
	$Gd_2O_3$	1,5		0,3		4		0,22		1,61		4		6	
	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,04		0,01		1		0,07		0,12		0,4		1,1	
	$Dy_2O_3$	0,69		0,03		8,7		0,09		1,15		2		7,5	
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05		0,01		2,1		0,03		0,11		0,4		1,7	
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2		0,01		5,4		0,07		0,15		1		4,5	
	$Tm_2O_3$	0,01		0,02		0,9		0,07		0,02		0,3		1	
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12		0,01		6,2		0,3		0,08		0,6		3,5	
	$Lu_2O_3$	0,04		0,01		0,4		0,05		0,01		0,3		0,5	
	$Y_2O_3$	2,4		0,1		60,8		0,15		4,9		10		64	
Radio	ThO <sub>2</sub>	6,7		0,35		0,8		0,65		25,2		30		2,2	
isótopos	$U_3O_8$	0,28		<0,05		1,2				46,3		7		1	

Fonte: http://www.rhodia.com/ [16].

Em formações minerais, as TR geralmente encontram-se como cátions trivalentes sob a forma de óxidos e sais de carbonato, fosfato e silicato [15]. As similaridades dos raios iônicos e estados de oxidação dos elementos TR os levam a

realizar livres substituições entre seus elementos nos retículos cristalinos de seus óxidos e sais. Essas substituições são responsáveis por sua ampla dispersão na crosta terrestre e a característica de múltipla ocorrência em um simples mineral [21]. Devido a tais características, o processo de separação das TR é complexo, compreendendo vários passos de extração com solventes orgânicos ou resinas de troca-iônica de custos elevados, fator que implica no alto valor de mercado desses metais [22]. Os preços das TR dependem de sua pureza e qualidade. Flutuações de preço são geralmente devido à oferta e a procura, legislações ambientais e custos energéticos [23]. Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China já dominam a tecnologia de separação desses elementos.

#### I.3 – Mecanismos envolvidos na modelagem matemática

As interações entre células e metais estão presentes desde o aparecimento dos seres vivos, ocorrendo de forma natural no meio ambiente. Essas interações realizamse tanto nos revestimentos celulares (paredes e membranas) quanto no interior das células. Baseiam-se na absorção ou adsorção do metal pela célula, que dependendo de suas necessidades, os utilizam para a produção de biomoléculas e em processos metabólicos vitais [20].

Alguns metais, como cálcio, cobalto, cobre, ferro, magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio e zinco, são requeridos como nutrientes essenciais para manutenção da vida. As principais funções dos metais são: a catálise de reações bioquímicas, a estabilização de estruturas protéicas e a manutenção do balanço osmótico celular. Metais de transição como ferro, cobre e níquel estão envolvidos em processos redox. Outros metais como manganês e zinco estabilizam várias enzimas e fitas de DNA por meio de interações eletrostáticas. Ferro, manganês, níquel e cobalto são componentes de moléculas complexas com uma variedade de funções. Sódio e potássio são requeridos para regulação da pressão osmótica intracelular [24].

A remoção de íons metálicos de uma solução aquosa por sistemas celulares acontece de forma passiva e/ou ativa [8,11]. Tanto células vivas como mortas realizam interações com espécies metálicas. O termo bioacumulação descreve um processo ativo, de tal forma que a remoção dos metais requer a atividade metabólica dos organismos. No processo ativo os organismos tendem a apresentar tolerância e/ou

resistência aos metais, quando estes estão a altas concentrações e/ou não fazem parte de sua nutrição [7].

Biossorção é um termo que descreve a remoção de metais pesados por sua ligação passiva em biomassas vivas e inativas ("mortas") a partir de soluções aquosas, num mecanismo que não é controlado metabolicamente, a partir da constatação de que a ligação do metal à biomassa é baseada nas propriedades químicas de seus revestimentos celulares e não em sua atividade biológica [1,25]. O processo ocorre através das interações entre o metal e determinados sítios ativos (grupos carboxila, amino, sulfato, etc.) presentes nos revestimentos celulares [22]. Alguns desses grupamentos estão descritos na **Tabela 6.** 

Tabela 6 – Grupos funcionais responsáveis pela biossorção de metais em revestimentos celulares.

Grupo	Local de ocorrência	pK <sub>a</sub>	Grupo	Local de ocorrência	рК <sub>а</sub>
Carboxila	Ácido urônico	3 – 4,4	Hidroxila	Tirosina-fenólica	9,5 – 10,5
Sulfato	Ácido cisteico	1,3	Amino	Citidina	4,1
Fosfato	Polissacarídeos	0,94 – 2,1	Imino	Peptídeos	13
Imidazol	Histidina	6 – 7	-	-	-
HAL ECCLES	1000 [06]				

Fonte: ECCLES, 1999 [26].

A vantagem na utilização de biomassas inativas está no fato de células vivas possuírem limitações de crescimento e manutenção da vida, oriundas da toxicidade que o metal apresenta às células em solução, das condições ambientais do efluente e da necessidade contínua de fornecimento de nutrientes [4,11].

Os mecanismos envolvidos na acumulação de metal nos sítios de biossorção são inúmeros e de difícil interpretação, visto a complexidade dos sistemas biológicos [20]. Entretanto, o processo é regido principalmente por mecanismos de adsorção e troca-iônica, onde inicialmente cátions presentes nos sítios de ligação são trocados pelos íons metálicos em solução; após a rápida troca-iônica os metais são complexados, adsorvidos ou precipitados sob a biomassa.

Modelos físico-químicos de adsorção são utilizados para o estudo do processo. Normalmente, testam-se vários modelos antes de se avaliar o processo; assim, este é descrito em função do melhor modelo ao qual se adequa. A **Tabela 7** ilustra alguns modelos de adsorção abordados na literatura.

Isoterma	Equação	Vantagens	Desvantagens	
Langmuir	$q = \frac{q_{MAX}bC_{EQ}}{1+bC_{EQ}}$	Parâmetros interpretáveis	Não é estruturada; Monocamada de adsorção	
Freundlich	$q = KC_{EQ}^{1/n}$	Expressão simples	Não é estruturada; Não ajustável	
Combinação Langmuir-Freundlich	$q = \frac{q_{MAX} b C_{EQ}}{1 + b C_{EQ}} \frac{1}{n}$	Combinação das equações acima	Desnecessariamente complicada	
Radke-Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{aC_{EQ}} + \frac{1}{bC_{EQ}}^{\beta}$	Expressão simples	Empírica, utiliza três parâmetros	
Reddlich-Peterson	$q = \frac{aC_{EQ}}{1 + bC_{EQ}^{n}}$	Aproximação de Freundlich para altas concentrações	Sem vantagens especiais	
Brunauer-Emmet- Teller (BET)	$q = \frac{BCQ^{\circ}}{(C_s - C)[1 + (B - 1)C/C_s]}$	Adsorção multicamadas; Ponto de inflexão	Sem equivalente para capacidade total de acúmulo	
Fonte: VOLESKY, 2006 [4].				

Tabela 7 – Exemplos de modelos físico-químicos de adsorção.

Estes modelos diferem quanto à quantidade de camadas adsorvidas, às interações entre os sítios de ligação e o metal (adsorvente-adsorbato, adsorbato-adsorbato, adsorvente-adsorvente) e à possibilidade da utilização das constantes de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. A modelagem matemática não descreve a forma como ocorrem os mecanismos de acúmulo do metal, devido à complexidade química da superfície celular; contudo, fornecem parâmetros que permitem avaliar tanto o rendimento da biomassa durante a biossorção, como a capacidade máxima de adsorção do metal pela biomassa e a afinidade entre os íons metálicos e os sítios de ligação [27].

Os modelos mais aplicados em biossorção são os modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Freundlich sugere uma monocamada de adsorção, onde ocorrem interações adjacentes entre moléculas que estão adsorvidas: a distribuição da energia dos sítios de adsorção é heterogênea, devido à diversidade dos sítios de ligação e a natureza dos íons metálicos adsorvidos, livres em solução ou em espécies hidrolisadas. O modelo de Langmuir sugere uma monocamada de adsorção com distribuição homogênea de sítios de adsorção e energias de adsorção, sem interações entre as moléculas adsorvidas [28]. Para esse estudo, as discussões serão baseadas no modelo de Langmuir, que é descrito pela equação (1) para sistemas monometálicos.

$$q = \frac{q_{MAX}bC_{EQ}}{1+bC_{EQ}} \tag{1},$$

no qual q é a capacidade de biossorção da biomassa num dado instante do ensaio, que representa a quantidade de metal em massa acumulada por unidade de massa de biomassa;  $q_{MAX}$  é a capacidade máxima de biossorção da biomassa, que é alcançada quando seus sítios de ligação estão saturados; b é uma constante que representa a afinidade entre o metal e a biomassa; e  $C_{EQ}$  é a concentração de equilíbrio do metal num dado instante do ensaio. A forma geral da curva  $q = f(C_{EQ})$  está ilustrada na **Figura 1**.



Figura 1 – Curva típica da isoterma de Langmuir.

Quando analisamos a variação de q com o tempo (t), obtemos a cinética de biossorção e sua curva característica (q = f(t)) possui o mesmo formato empírico de  $q = f(C_{EQ})$ ; representado na **Figura 1**.

Recentes avanços na biossorção têm incluído o estudo de sistemas de metais multicomponentes e a determinação de efeitos de competição entre cátions. No caso de sistemas com mais que uma espécie de metal, os modelos matemáticos devem ser modificados de modo a levar em conta a competição dos metais pelos sítios de ligação. Algumas aproximações estão descritas na **Tabela 8**.

Isoterma	Equação	Vantagens	Desvantagens
Langmuir (multi-componente)	$q_{i} = \frac{q_{MAX,i}b_{i}C_{EQ,i}}{1 + \sum_{i=1}^{n}b_{i}C_{EQ,i}}$	As constantes têm significado físico; A isoterma é ajustável na saturação máxima	Não é estruturada; Não reflete bem o mecanismo
Combinação Langmuir-Freundlich	$q_{i} = \frac{a_{i}C_{EQ,i}}{1 + \sum_{i=1}^{n} b_{i}C_{EQ,i}}$	Flexível, melhor concordância com os dados experimentais	Parâmetro adicional é utilizado
SCM: Modelo de Superfície de Complexação	$q \sim f(C_{\scriptscriptstyle EQ})$ pode seguir por exemplo Langmuir	Modelos mais estruturados; Constantes de equilíbrio intrínsecas são utilizadas	As constantes de equilíbrio devem ser estabelecidas para diferentes tipos de ligação
Fonte: Vo	OLESKY, 2006 [4].		

Tabela 8 – Exemplos de modelos físico-químicos multicomponentes de adsorção.

Uma aproximação apropriada do modelo de Langmuir para um sistema multicomponente está representada na equação (2), e é graficamente representado em n-dimensões, onde uma das dimensões é a concentração de equilíbrio de metal e as demais são as capacidades de biossorção da biomassa para cada metal estudado.

$$q_{i} = \frac{q_{MAX,i}b_{i}C_{EQ,i}}{1 + \sum_{i=1}^{n}b_{i}C_{EQ,i}}$$
(2),

onde  $q_i$  é a capacidade de biossorção da espécie metálica *i*;  $q_{MAX,i}$  é a capacidade máxima de biossorção da espécie *i*;  $b_i$  é a constante de afinidade da espécie *i*;  $C_{EQ,i}$  é concentração de equilíbrio da espécie *i*; e  $\sum_{i=1}^{n} b_i C_{EQ,i}$  é o somatório do produto  $b_i C_{EQ,i}$  de todas as espécies metálicas envolvidas.

#### I.4 – Condições operacionais do processo

A informação quantitativa chave da biossorção pode ser obtida a partir de estudos de equilíbrio em batelada (*batch*). Entretanto, o procedimento em coluna é geralmente o modo preferencial de aplicação para a ampliação do processo a um piloto industrial, uma vez que o processo pode ser conduzido de forma contínua [29]. O uso de colunas de leito fixo permite se evitar dificuldades de separação entre a biomassa e o efluente [30]. Esse procedimento experimental tem como etapa limitante a

transferência de massa do metal em solução para o biossorvente, já as reações de adsorção não limitam o processo, devido a sua rápida cinética [8,28,31].

O controle do desempenho da biossorção depende dos seguintes fatores físicoquímicos: (a) a natureza da biomassa: estrutura física (porosidade, área superficial, tamanho das partículas) e estrutura química (variedade e densidade de grupos funcionais); (b) a química e a disponibilidade do adsorbato; e (c) as condições da solução, tais como força iônica, pH, temperatura e concentração do adsorbato [31].

A cinética de adsorção é controlada principalmente por processos convectivos e difusivos: (a) transferência do metal em solução para os limites da superfície do adsorvente; (b) transferência do metal da superfície do adsorvente para sítios ativos intrapartículas; (c) remoção do íon metálico em solução pelos sítios ativos via complexação, adsorção e precipitação intrapartícula. Os passos (a) e (b) representam as resistências às transferências de massa convectiva e difusiva, e o (c) é rápido, sendo a fase não-limitante.

Condições de operação do processo biossortivo: (a) a temperatura não influencia a biossorção quando está no intervalo de 20 a 35 °C; (b) o pH é um dos fatores mais importantes no processo biossortivo: ele afeta a especiação química dos metais, a atividade dos grupos funcionais da biomassa e a competição entre íons metálicos pelos sítios de ligação; (c) em soluções metálicas diluídas, a concentração da biomassa influencia na capacidade de biossorção da própria: em valores mais baixos, há um aumento na capacidade de biossorção; e (d) em soluções com mais de uma espécie metálica há a competição desses pelos sítios de ligação [3].

#### I.5 – Colunas de troca-iônica e curvas de ruptura

As metodologias mais efetivas para a separação e purificação de metais são àquelas que possuem um grande número de equilíbrios e transferências de fases. Geralmente, separações líquido-líquido (extração com solventes) e sólido-líquido (colunas com resinas de troca-iônica). Preliminarmente, a extração de TR a partir de seus minérios é realizada por processos físicos como granulometria, flotação e separação magnética. O minério é pulverizado a grãos com dimensões na faixa de 1 a 50 mm e sua abertura é promovida com ácido ou base concentrada. Monazita e o xenotímio são atacados com soda; a bastnasita é calcinada e atacada com ácido

clorídrico; o ácido sulfúrico é utilizado para a bastnasita e a loparita. A cloração (gás cloro a altas temperaturas) também pode ser aplicada, a qual provém uma mistura de cloretos de TR (*mischmetal*) [16,32].

A extração com solventes é realizada em baterias de extração, 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 dezenas de repetições para cada extrator específico, de forma que a efetividade do processo depende do número de estágios e do fator de separação dos metais. O extrator comumente é uma fase orgânica, a partir de compostos viscosos ou sólidos, dissolvidos em diluentes orgânicos. 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. 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:  $C_8$ - $C_{12}$ ), que melhora a hidrodinâmica do sistema [16].

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. 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 [33].

Para o tratamento de corpos d'água com baixas concentrações de metais, a troca-iônica é preferencial em relação a extração de solventes, pois nessas condições a

extração necessita 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 [34].

Nas isotermas de biossorção, 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 (*breakthrough*), como a representada na **Figura 2**. O formato da curva é o de uma sigmóide e é determinada pela forma da isoterma de equilíbrio, ou seja, é influenciada pelos processos de transporte e pela natureza do adsorvente [2,10]. 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  $t_b$  e  $t_s$  (**Figura 2**), respectivamente, o tempo de ruptura e o tempo de saturação dos sítios de ligação [2].



Figura 2 – Curva de ruptura. Fonte: CHU, 2003 [2].

O tempo de ruptura ( $t_b$ ) é o instante no qual efetivamente o metal está saindo no eluato, de maneira que é definido por um valor de  $C/C_0$  arbitrário, o qual geralmente é 0,05. O tempo de saturação ( $t_s$ ) é o instante no qual a concentração do eluato está próxima da concentração do eluente, idealmente quando  $C/C_0 = 1,0$ ; comumente  $t_s$  é considerado em  $C/C_0 = 0,95$ . A variação de  $t_b$  e  $t_s$  ao longo do tempo depende da capacidade da coluna em referência a quantidade de metal aplicado à coluna [2]. O intervalo entre  $t_b$  e  $t_s$  corresponde à duração da zona de transferência de massa no leito [11]. Qualquer sistema otimizado em colunas é baseado na predição acurada do tempo de ruptura sob dadas condições específicas de operação. 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 [10].

#### I.6 – Biomassas utilizadas para biossorção e algas marrons

Entre as biomassas presentes na literatura há uma grande variedade de organismos estudados. Micro e macroalgas, fungos e bactérias são os principais biossorventes. O uso de biossorventes provenientes de biomassas inativas tem como atrativo o custo econômico, por utilizarem materiais mais baratos quando comparado às tecnologias convencionais. Outra vantagem econômica é a possibilidade da reutilização de biomassas provenientes de rejeitos industriais – cervejarias, laticínios, indústria farmacêutica – e domésticos – lodo ativado [22,35].

Há ampla literatura acerca da biossorção de metais pesados. Em relação à biossorção de metais TR as referências são mais limitadas e recentes; algumas ilustradas na **Tabela 9**.

Terra-rara	Biomassa	Referência
La	Sargassum fluitans	25
	Sargassum polycystum	23
	Pseudonomas aeruginosa	30,36
	Myxococcus xanthus	37
	Monoraphidium sp., Levedura-F, Sargassum sp. e Penicillium sp.	20
Nd	Pseudonomas aeruginosa	36
	Neurospora sp., Humicola sp., Penicillium sp., Rhizopus sp.,	20,22
	Ankistrodesmus gracilis, Ankistrodesmus densus,	
	Monoraphidium sp.,Chlorella minutíssima, Levedura-F,	
	levedura de panificação e linhagens de Saccharomyces	
Pr	Pseudonomas aeruginosa	36
Gd	Bacillus subtilis, Pseudonomas aeruginosa,	17
	Ralstonia metallidurans CH34, Acaligenes eutrophus CH34,	
	Mycobacterium smegmatis e Saccharomyces cerevisiae	
Yb	Sargassum polycystum	23
	Pseudonomas aeruginosa	30
	Monoraphidium sp., Levedura-F, Sargassum sp. e Penicillium sp.	20
Dy	Pseudonomas aeruginosa	36
Er	Monoraphidium sp., Levedura-F, Sargassum sp. e Penicillium sp.	20
Eu	Pseudonomas aeruginosa	30,36
	Sargassum polycystum	23

Tabela 9 – Biossorção de algumas terras-raras por diversas biomassas.

O uso de biossorventes oriundos de biomassas microbiais, em sua forma natural, apresenta uma série de problemas, a citar: a dificuldade de separação das células após a biossorção, a perda de massa durante a separação e a baixa resistência mecânica das células [3,38]. A imobilização possibilita a obtenção de um material de tamanho mais apropriado, com maior resistência mecânica e com porosidade necessária para a utilização em coluna. A imobilização ainda permite a recuperação do metal, a reativação da coluna e seu reuso [3]. Biomassas imobilizadas apresentam diminuição da capacidade de biossorção em relação a sua forma nativa: a biomassa *Monoraphidium* sp. apresentou capacidade máxima de biossorção em 1326,0 mg g<sup>-1</sup> para a biossorção de lantânio em frascos [20], quando imobilizada em alginato de bário atingiu valores em torno de 200,0 mg g<sup>-1</sup>; esta diminuição deve-se a menor superfície de contato entre a biomassa e a solução [39].

Dentre as formas de imobilização utilizadas para biossorventes a partir de microorganismos convém citar: (a) adsorção a suportes inertes: preparação de biofilmes sobre os suportes; (b) encapsulação em matrizes poliméricas: os polímeros mais utilizados são alginato de cálcio, poliacrilamida, polissulfona e polihidroxietilmetacrilato. Os materiais obtidos a partir da imobilização em alginato de cálcio e poliacrilamida

estão na forma de partículas em gel. Àqueles obtidos de polissulfona e polihidroxietilmetacrilato são mais rígidos; (c) ligação covalente a compostos vetores: o composto vetor (carreador) mais comum é a sílica gel; (d) ligação cruzada: a adição de reagentes formadores de ligações cruzadas leva a formação de agregados celulares estáveis. Os reagentes mais comuns são: formaldeído, glutaraldeído, divinilsulfona e mistura formaldeído-uréia [3].

Comercialmente. existem os seguintes processos biossortivos em funcionamento: (a) processo BIOCLAIM<sup>TM</sup>: emprega microorganismos, principalmente bactérias do gênero Bacillus, que são (i) tratadas com solução de ácido forte, para aumentar a acumulação de metais; (ii) lavadas com água para remover material residual; e (iii) imobilizadas em leitos extrudidos usando polietileneimina e glutaraldeído; (b) processo ALGASORB<sup>TM</sup>: família de produtos que consistem em vários tipos de algas mortas e várias matrizes poliméricas; (c) processo BIOFIX<sup>TM</sup>: biomassa, incluindo musgo de turfa, alga, levedura, bactéria e/ ou flora aquática, imobilizada em polissulfona; (d) biomassa Rhizopus arrhizus imobilizada: essa biomassa tem sido avaliada para a recuperação de urânio em solução de minério biolixiviado [3].

A biomassa *Sargassum* sp. estudada nesse trabalho pertence às algas *Phaeophyta* (marrons) e pode ser encontrada em várias costas oceânicas, como as de Brasil, Cuba, Austrália, parte dos Estados Unidos e Sudeste Asiático [25]. As algas apresentam-se como uma grande e diversa variedade de organismos que realizam fotossíntese. A maioria das algas é de tamanho microscópico, contudo diversas possuem forma macroscópica na morfologia. Essas formas macroscópicas são colônias e ocorrem como agregados de células, as quais apresentam funções e propriedades comuns, incluindo os produtos de armazenamento tão bem como as propriedades estruturais de suas paredes celulares [40]. Várias características são utilizadas para classificar as algas, tais como a natureza da clorofila, o produto de armazenamento e a composição da parede celular conforme **Tabela 10**.

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

Tabela 10 – Os tipos de algas e características significantes.

Fonte: DAVIS et al., 2003 [40].

Geralmente, as paredes celulares de *Phaeophyta, Rhodophyta* e em alguns casos de *Chlorophyta* são constituídas de um esqueleto fibrilar e uma matriz amorfa. Como observado na **Figura 3**, a parede celular é formada por duas camadas. A camada mais externa, a matriz amorfa, mantém-se unida à camada mais interna, o esqueleto fibrilar, via interações de pontes de hidrogênio. O esqueleto fibrilar mais comum é a celulose, contudo pode ser constituído de xilana em algumas *Rhodophyta* e *Chlorophyta* ou por xilana e manana em outras *Chlorophyta*. Em algas *Phaeophyta* a matriz amorfa é predominantemente formada por ácido algínico ou alginato, com uma pequena porção de polissacarídeos sulfatados, mais especificamente a fucoidana. O alginato contribui para a resistência da parede celular, aliada a uma flexibilidade da mesma. Mesmo se o alginato está presente na camada mais interna, a celulose permanece como principal componente estrutural. A fucoidana ocorre não somente na matriz, mas também no esqueleto fibrilar [40].



Figura 3 – Estrutura da parede celular nas algas marrons. Fonte: DAVIS et al., 2003 [40].

As carboxilas são os grupamentos funcionais ácidos mais abundantes nas paredes celulares das algas marrons. Eles constituem a maior quantidade de sítios tituláveis por base, em torno de 70% nessas biomassas. A capacidade de adsorção dessas algas está diretamente relacionada à presença desses sítios no polímero de alginato. O segundo grupo funcional das algas marrons é o ácido sulfônico da fucoidana, o qual representa uma via secundária da biossorção, exceto quando o processo é conduzido a baixos valores de pH, onde a ligação dos metais a esses sítios não acontece [40].

Polissacarídeos, polímeros estéreorregulares de monossacarídeos (açúcares), são abundantes em polímeros naturais (biopolímeros); possuem baixo custo; são amplamente disponíveis em diversos países; são fontes renováveis, estáveis e hidrofílicos. Eles também possuem propriedades biológicas e químicas como a nãotoxicidade, biocompatibilidade, alta reatividade, quiralidade e capacidades de adsorção e quelação. A adsorção eficiente de polissacarídeos é principalmente atribuída a (a) alta hidrofilicidade dos polímeros devido aos grupos hidroxílicos das unidades monoméricas; (b) presença de um grande número de grupos funcionais; (c) alta reatividade química dos grupos; e (d) estrutura flexível da cadeia polimérica [31].

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 (sem pré-tratamento). Sua abundância varia de acordo com espécie de alga, da localidade em que vive e das variações sazonais do clima. Ácido algínico ou alginato (**Figura 4**), o sal do ácido, é o nome dado a uma família de polissacarídeos lineares contendo resíduos 1,4-ligados dos ácidos  $\beta$ -D-manurônico (M) e  $\alpha$ -L-gulurônico (G), arranjados de maneira não-regular (amorfa), em blocos discretos ordenados ao longo da cadeia como (-M-)<sub>n</sub>, (-G-)<sub>n</sub> e (-MG-)<sub>n</sub>, os quais apresentam significantes diferenças estruturais e, suas proporções no alginato, determinam as propriedades físicas e a reatividade do polissacarídeo. As variações na razão M:G existem a partir de espécies diferentes. A variação na afinidade de diferentes metais cresce de acordo com uma maior proporção de resíduos G [40,41]. As constantes de dissociação das carboxilas (pK<sub>a</sub>) de M e G são, respectivamente, 3,38 e 3,65; com valores semelhantes quando alocadas no biopolímero [40,42].





β-D-manopiranuronato α-L-gulopiranuronato



polimanuronato



Figura 4 – Estrutura monomérica e polimérica do alginato. Fonte: NESTLÉ e KIMMICH, 1996 [43].

Os sais de alginato dissolvidos em água formam uma solução geleificada, principalmente devido ao alto peso molecular do polímero, e, como visto anteriormente, são excelentes matrizes para a imobilização de biomassas. Quando esse gel entra em contato com certos metais divalentes ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ ) forma uma estrutura mais rígida e apropriada para os fins da imobilização. Isso ocorre devido à quelação do metal divalente pelo ácido poligulurônico. A alta especificidade de resíduos de ácido poligulurônico por metais divalentes é explicada pela sua estrutura em ziguezague (**Figuras 4** e **5**), que acomoda o íon muito facilmente. A conformação das secções
poligulorônicas provém um meio multidentado para coordenação, resultado do alinhamento de duas cadeias em torno de sítios de coordenação, com "cavidades" disponíveis para os metais divalentes, devido à interação entre os elétrons dos átomos de oxigênio presentes no anel dos blocos G. As regiões de dimerização são finalizadas em seqüências polimanurônicas, pois essas regiões possuem baixa afinidade pelos metais por apresentar um meio monodentado. Tal modelo é descrito como *egg-box* (caixa de ovos) e é confirmado por análises de difração de raios-X e espectroscopia RMN [40,44].



Secção das cadeis de alginato dimerizadas, onde ocorre a quelação de M<sup>2\*</sup>.

Figura 5 – Representação esquemática da formação dos leitos de alginato de metal divalente. Fonte: DAVIS et al., 2003 [40]; IBAÑEZ e UMETSU, 2002 [44].

Os íons trivalentes de TR (ácidos duros de Pearson: íons metálicos alcalinos, alcalinos terrosos, íons de altos estados de oxidação, espécies com baixa eletronegatividade e tamanho pequeno) tendem a reagir prontamente com átomos de oxigênio, enxofre e fósforo (bases duras de Pearson: são espécies que doam elétrons, possuem alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade), tais como as carboxilas dos revestimentos celulares da alga, de modo que é importante estabelecer se existem

diferenças de afinidades entre os elementos selecionados para, então, providenciar uma base para a separação e purificação de lantanídeos através do processo de biossorção [14,23].

# II. OBJETIVO

Avaliar a potencialidade da biomassa *Sargassum* sp. para utilização no processo de biossorção de lantânio e neodímio em colunas para a remoção e separação de metais terras-raras.

# **Objetivos específicos:**

- (a) Determinar e avaliar as cinéticas de biossorção e as isotermas de equilíbrio: a partir do tempo de saturação e dos parâmetros de equilíbrio de lantânio e neodímio para a biomassa Sargassum sp.;
- (b) Estudar a acumulação dos metais à biomassa, bem como sua recuperação e seu fator de concentração em solução dessorvente;
- (c) Avaliar o comportamento da biomassa quando submetida a reciclos biossorção-dessorção e verificar seu rendimento em relação a massa acumulada e a massa recuperada;
- (d) Analisar o rendimento do processo operacional em leito fixo através da construção das curvas de ruptura para os experimentos de biossorção realizados.

# III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 – Pré tratamento da biomassa Sargassum sp.

Um lote da alga marinha *Sargassum* sp. foi utilizada nos ensaios, o qual foi coletado no litoral de Pernambuco e previamente lavado e picado, aos cuidados de Carolina Etiene de Rosália e Silva Santos, do Departamento Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), que cedeu gentilmente a biomassa para esse estudo.

Em nosso laboratório, a biomassa foi separada por granulometria e as partículas, com tamanho superior ou igual à malha de 0,50 mm, reservadas para pré-tratamento. Essa biomassa foi lavada em béquer sob agitação, com água destilada e deionizada por duas vezes. Em seguida, foram realizadas duas lavagens com HCl 0,12 mol L<sup>-1</sup> e lavagens com água destilada e deionizada até pH  $\approx$  3,0. Todas as lavagens foram realizadas em períodos de uma hora cada. Após o tratamento, a biomassa foi seca em estufa a 60 °C por 12 horas.

#### III.2 – Soluções de terras-raras e determinação da concentração metálica

As soluções de lantânio e neodímio para estoque e ensaios foram preparadas a partir dos óxidos de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e neodímio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – ambos Aldrich, 99,9%. Para a preparação das soluções-estoque de lantânio e neodímio, os óxidos foram calcinados a 900 °C por 2 horas. Os óxidos calcinados foram solubilizados com HCI concentrado sob aquecimento (aproximadamente 5,0 g L<sup>-1</sup>). Para os ensaios de biossorção as soluções utilizadas nos ensaios foram obtidas pela diluição das soluções-estoque, com ajuste para pH 5,00 ± 0,50 com HCI e NaOH (soluções a 0,001 mol L<sup>-1</sup>). A concentração de ambas as terras-raras (TR) nos padrões foram determinados por titulações complexométricas com soluções de Na<sub>2</sub>EDTA·H<sub>2</sub>O (Tec-Lab<sup>®</sup> - Hexis) a partir de solução-padrão 0,10 mol L<sup>-1</sup>. A determinação foi realizada com a adição de 12,50 mL de tampão acetato/ ácido acético (pH em torno de 6,00) e indicador alaranjado de xilenol às soluções contendo TR.

O indicador foi preparado na concentração 0,10% (m/m) em solução etanol-água (1:1); sua viragem ocorre quando a amostra passa da coloração rosa para a

amarelada. A solução tampão, foi obtida da mistura de 950 mL de solução de acetato de sódio 0,20 mol L<sup>-1</sup> e 50 mL de solução de ácido acético 0,20 mol L<sup>-1</sup>.

#### III.3 – Cinéticas de biossorção

As cinéticas e isotermas de biossorção realizadas nesse estudo foram baseadas no modelo físico-químico de Langmuir, que é descrito pela equação (1) para sistemas monometálicos. A cinética de biossorção foi utilizada com a finalidade de se determinar o tempo necessário para a saturação da biomassa pelo metal, isto é, o instante em que a capacidade de biossorção da biomassa é máxima, o que corresponde ao tempo de equilíbrio do metal nas fases sólida e líquida. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 125 mL pela adição de 0,10 g de biomassa em 50,0 mL de solução de TR com pH 5,0  $\pm$  0,50, na concentração de 0,0884 g L<sup>-1</sup>, para lantânio, e 0,0891 g L<sup>-1</sup>, para neodímio.

Foram realizadas em diferentes tempos de contato, para cada metal, duplicatas de bateladas. A mistura foi mantida sob agitação de 150 rpm e temperatura de 30 °C na mesa agitadora CONTROLLED ENVIRONMENT INCUBATOR (New Brunswick Scientific Co. Inc.). Foram retiradas da solução, após os intervalos de equilíbrio de 0, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 240 e 480 minutos, alíquotas para a análise da concentração de metal não adsorvido. A determinação da concentração de TR em todas as padronizações e amostragens foi realizada por média de triplicata de titulações complexométricas com EDTA.

Através da definição das concentrações de TR nos frascos, a capacidade de biossorção (*q*) da biomassa foi calculada e representada graficamente em função do tempo (q = f(t)); expressa pela massa de metal acumulada por unidade de massa de biomassa, segundo a equação (3).

$$q = \frac{\left(C_0 - C_{EQ}\right)}{M} V \tag{3},$$

onde q é a capacidade de biossorção em mg g<sup>-1</sup>;  $C_0$  e  $C_{EQ}$  são, respectivamente, a concentração inicial de metal no equilíbrio em solução no tempo zero e a concentração,

num instante *t* (min), expressas em mg L<sup>-1</sup>; *M* é a massa da biomassa utilizada; e *V*, o volume de solução de TR no frasco.

## III.4 – Isotermas de biossorção

O estudo da capacidade da biossorção (*q*) em função da concentração de metal em solução no equilíbrio após a biossorção ( $C_{EQ}$ ), foi realizado pela construção de isotermas de biossorção. Os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições operacionais dos ensaios de cinética, no que se refere à preparação das misturas nos frascos, à agitação e à determinação de concentração de metal. As isotermas foram construídas pela determinação da concentração de TR após a biossorção de soluções com diferentes concentrações iniciais em um tempo de contato de 3 horas; as concentrações utilizadas foram: 0,0124, 0,0357, 0,0623, 0,0884, 0,213 e 0,318 g L<sup>-1</sup>, para lantânio, e 0,0191, 0,0417, 0,0645, 0,0853, 0,208 e 0,312 g L<sup>-1</sup>, para neodímio; todas as soluções apresentaram um valor de pH inicial de 5,00 ± 0,50.

A partir das isotermas foram avaliados parâmetros como a afinidade da biomassa pelos metais (*b*) e a quantidade máxima de metal adsorvido ( $q_{MAX}$ ) segundo o modelo de Langmuir, cuja expressão matemática está representada em (1). A obtenção destes parâmetros foi realizada a partir da equação (4), resultante do duplo-recíproco de (1).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{MAX}} + \frac{1}{b \cdot q_{MAX}} \frac{1}{C_{EQ}}$$
(4),

onde 1/q (g mg<sup>-1</sup>) é o inverso da capacidade de biossorção e representa os valores da ordenada;  $1/q_{MAX}$  (g mg<sup>-1</sup>) é o inverso da capacidade máxima de biossorção e, o coeficiente linear da reta;  $1/(b q_{MAX})$  é o inverso do produto da capacidade máxima de biossorção e o parâmetro de afinidade b (L g<sup>-1</sup>) e, o coeficiente angular da reta; e  $1/C_{EQ}$  (L g<sup>-1</sup>) é inverso da concentração de equilíbrio de TR na solução e, os valores da abscissa. A partir destes os valores de 1/q e  $1/C_{EQ}$  foram calculados e representados graficamente por seus valores médios.

# III.5 – Preparo da coluna, ensaios de biossorção e dessorção em coluna e reciclos biossorção-dessorção

Em colunas de vidro com 2,50 cm de diâmetro e 45,0 cm de altura, foram adicionadas misturas de biomassa e pequenas pérolas de sílica (aproximadamente 2,0 mm de diâmetro). Para a mistura foram utilizadas 10,0 g da biomassa pré-tratada (aproximadamente 40,0 mL em proveta de 100 mL, incluindo-se os vazios) e um volume de 20,0 mL de pérolas de sílica (aferida da mesma maneira que a biomassa). A adição de pérolas de sílica foi realizada a fim de melhorar a percolação das soluções na coluna. Testes prévios sem a adição das pérolas revelaram a tendência da biomassa de empacotamento máximo, provocando uma baixa percolação, e mesmo entupimento total. Após o empacotamento a coluna apresentou altura de leito de 20,0 cm. Aplicou-se em todas as operações em coluna (lavagens, biossorção, dessorção) vazão constante de aproximadamente 1,0 mL min<sup>-1</sup> em alimentação ascendente, através de bomba peristáltica.



Figura 6 – Coluna com a macroalga Sargassum sp. empacotada.

Para os ensaios de biossorção, a coluna empacotada foi tratada com aproximadamente 3000 mL de água destilada e deionizada, 1500 mL de HCI 0,12 mol L<sup>-1</sup> e, novamente, com água destilada e deionizada até um valor de pH próximo de 5,00  $\pm$  0,50; atingida essa faixa de valores, a coluna passou a ser alimentada por solução de TR. Foram realizados dois ensaios: **ensaio A**, com alimentação com concentração próxima a **0,50 g L**<sup>-1</sup> (0,476 e 0,436 g L<sup>-1</sup>, para lantânio e neodímio, respectivamente) e **ensaio B**, a **0,050 g L**<sup>-1</sup> (0,0472 e 0,0427 g L<sup>-1</sup>, para lantânio e neodímio, respectivamente). Terminados os ensaios de biossorção, a coluna foi lavada com água destilada e deionizada pH 5,00  $\pm$  0,50, até que o pH do eluato atingisse este valor, e a concentração de terra-rara estar em torno de zero. Após a lavagem, realizouse a dessorção do metal. Para os ensaios de dessorção utilizou-se solução de HCl 0,24 mol L<sup>-1</sup>. Finalizado o processo, lavou-se a coluna com água destilada e deionizada até pH 5,00  $\pm$  0,50. Todos os procedimentos de pré-tratamento e de biossorção foram realizados na temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C).

Durante os procedimentos, foram retiradas alíquotas das soluções percoladas, utilizando-se um coletor de frações (RediFrac – Pharmacia Biotech) para análises de concentração de metal e pH. A partir destes valores, foram obtidas curvas de C = f(V) e pH = f(V), onde C é a concentração em g L<sup>-1</sup> do metal no eluato e V, o volume percolado cumulativo das alíquotas em mililitros até a concentração C.

A partir das curvas de biossorção, foram calculadas a quantidade de metal adsorvida durante o ensaio e a capacidade máxima de biossorção da biomassa em coluna. A quantidade de metal adsorvida ( $m_{ADS}$ ) foi obtida pela diferença entre a massa, total do eluente (calculada pelo produto entre o volume percolado total do experimento  $V_T$ , e a concentração do metal na alimentação,  $C_0$ ) e a integração da curva C = f(V), que representa o metal que está no eluato, isto é, o metal que não se adsorveu, de acordo com a equação (5).

$$m_{ADS} = C_0 \cdot V_T - \int C \cdot dV \tag{5}$$

Os valores da capacidade máxima de biossorção aparente,  $q_{MAX}$  – visto que não representa o parâmetro  $q_{MAX}$  nas condições ideais de biossorção (experimentos em

batelada), são conseguidos pelo quociente entre a massa adsorvida ( $m_{ADS}$ ) e a quantidade de massa de biomassa empacotada (M) na equação (6).

$$q_{MAX}' = \frac{m_{ADS}}{M} \tag{6}$$

Nas curvas de dessorção (C = f(V) e pH = f(V)), calculou-se a massa de metal recuperada ( $m_{DES}$ ) pela integração da curva C = f(V), conforme equação (7).

$$m_{DES} = \int C \cdot dV \tag{7}$$

Através da massa recuperada, a porcentagem de metal removido da biomassa (p) e o fator de concentração do metal no dessorvente (f) foram obtidos. A primeira grandeza é dada pela relação entre a massa dessorvida e a massa adsorvida, segundo equação (8), e a segunda, pela relação entre o volume percolado na biossorção  $(V_{BIOSSORÇÃO})$  e o volume percolado na dessorção  $(V_{DESSORÇÃO})$ , segundo equação (9).

$$p = \frac{m_{DES}}{m_{ADS}} \cdot 100\%$$
(8)

$$f = \frac{V_{BIOSSORÇÃO}}{V_{DESSORÇÃO}}$$
(9)

Foram realizados para a análise da biossorção em coluna de neodímio três reciclos biossorção-dessorção, isto é, a biossorção seguida da dessorção por três vezes, de modo a investigar o rendimento da coluna na recuperação metálica frente aos seguidos procedimentos de biossorção aplicados a uma mesma coluna.

### III.6 – Curvas de ruptura

Para os experimentos de biossorção em coluna foram construídas suas respectivas curvas de ruptura, do tipo  $C/C_0 = f(t)$ , onde  $C_0 \in C$  são, respectivamente, as concentrações de metal eluente e no eluato, e *t* é o tempo em minutos. Os valores de *t* foram acompanhados, segundo o instante a partir do início do ensaio, para cada fração

coletada nos ensaios de biossorção. Nas curvas foram obtidos os parâmetros tempo de ruptura ( $t_b$ ), determinado quando  $C/C_0 = 0.05$ , e tempo de saturação ( $t_s$ ), em  $C/C_0 \approx 0.95$ , bem como o intervalo entres eles ( $t_s$ - $t_b$ ). O tempo de ruptura indica quando o metal é efetivamente liberado no eluato; o tempo de saturação, quando o metal está praticamente saturado na biomassa; e  $t_s$  -  $t_b$ , a zona de transferência de massa de metal da biomassa para o eluato.

A partir dos dados experimentais foi realizado o ajuste dos pontos segundo a função sigmoidal de Boltzmann, segundo equação (10).

$$\frac{C}{C_0}(t) = \frac{C/C_0(t_b) - C/C_0(t_s)}{1 + \exp[(t - t_0)/(t_s - t_b)]} + C/C_0(t_s)$$
(10)

onde  $C/C_0(t_b)$  e  $C/C_0(t_s)$  são os valores de ruptura e saturação de  $C/C_0 = f(t)$ , respectivamente;  $t_0$  (min) é tempo médio, correspondente a  $\frac{C}{C_0}(t_0) = \frac{C/C_0(t_b) + C/C_0(t_s)}{2}$ .

Os valores dos termos para a projeção do ajuste foram estimados pelo software Microcal Origin 6.0.

# IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

# IV.1 – Cinéticas de biossorção

Os valores de *q* para lantânio e neodímio para *Sargassum* sp. em função do tempo estão dispostos no **ANEXO I** e representados na **Figura 7**.



Figura 7 – Cinéticas de biossorção de lantânio e neodímio para a macroalga *Sargassum* sp. (a) concentração inicial de lantânio de 0,0884 g  $L^{-1}$ ; (b) concentração inicial de lantânio de 0,0891 g  $L^{-1}$ .

Os resultados apresentados acima indicam que ambos os metais saturam os sítios de ligação da biomassa com velocidades muito semelhantes, pois os valores de q atingem seu valor máximo nos dois ensaios já na primeira hora. Paralelamente, os metais acumulam praticamente a mesma quantidade de metal, também por não haver diferenças significativas nos valores de q após os 480 minutos de ensaio. A partir desses dados não é possível verificar qual dos dois metais é acumulado mais rapidamente na biomassa.

## IV.2 – Isotermas de biossorção

Os valores de *q* para lantânio e neodímio em função da concentração de equilíbrio na solução, bem como seus inversos, estão dispostos no **ANEXO II**. As **Figuras 8** e **9** apresentam, as isotermas de biossorção e seus duplo-recíprocos para *Sargassum* sp., para lantânio e neodímio, respectivamente. A **Tabela 11**, os resultados dos parâmetros *b* e  $q_{MAX}$  obtidos pela regressão linear de  $1/q = f(1/C_{EQ})$ .



Figura 8 – Isoterma de biossorção de lantânio para a macroalga *Sargassum* sp. (a) capacidade de biossorção em função da concentração de equilíbrio; (b) inverso da capacidade de biossorção em função do inverso da concentração de equilíbrio.



(b)

Figura 9 – Isoterma de biossorção de neodímio para a macroalga *Sargassum* sp. (a) capacidade de biossorção em função da concentração de equilíbrio; (b) inverso da capacidade de biossorção em função do inverso da concentração de equilíbrio.

	1/q <sub>MAX</sub> (g mg <sup>-1</sup> )	Desvio	q <sub>MAX</sub> (mg g⁻¹)	Desvio	1/(b q <sub>мах</sub> )	Desvio	b (L g <sup>-1</sup> )	Desvio	R <sup>2</sup>	Desvio
La³⁺	0,01658	0,00110	60,58	4,02	3,28212 E-5	1,93280 E-6	505,11	3,96	0,99314	0,00211
Nd <sup>3+</sup>	0,01757	0,00113	57,15	3,66	3,65216 E-5	2,90017 E-6	481,80	7,18	0,98762	0,00210

Tabela 11 – Resultados obtidos da regressão linear de 1/q = f(1/C<sub>EQ</sub>).

O parâmetro *b* nos dois ensaios apresentou valores expressivos (505,11  $\pm$  3,96 e 481,80  $\pm$  7,18 L g<sup>-1</sup>), representando grande afinidade da biomassa pelas TR. Esses resultados são mais elevados, em média, que àqueles encontrados para metais pesados em diversas espécies de *Sargassum*, como as estudadas por Volesky e Zolan (1995), as quais apresentaram valores de *b* (L g<sup>-1</sup>) iguais a 209 para cádmio e 261 para chumbo em *Sargassum natans*. Para as algas *Sargassum fluitans, Sargassum fluitans* imobilizada em glutaraldeído e *Sargassum vulgare* imobilizada em formaldeído e HCl 214, 1282 e 93 para chumbo, respectivamente [45]. Os valores obtidos nos ensaios nas condições experimentais anteriormente descritas para *b* mostraram que o lantânio é removido da solução e adsorvido pela biomassa mais rapidamente que o neodímio. Entretanto, tais resultados são muito próximos (cuja diferença pode ser menor quando se consideram os desvios), de maneira que os resultados apresentados não são suficientes para inferir tal informação.

Em relação à  $q_{MAX}$ , pode-se observar que os resultados obtidos (60,58 ± 4,02 e 57,15 ± 3,66 mg g<sup>-1</sup>) são menores que os encontrados em trabalhos anteriores, tais como os relatados por Palmieri (2001) para a biossorção de lantânio, 71,0 mg g<sup>-1</sup>, e neodímio, 73,8 mg g<sup>-1</sup>, em *Sargassum* sp., e por Diniz e Volesky para lantânio, 0,8-0,9 mmol g<sup>-1</sup> (111,1-125,0 mg g<sup>-1</sup>), em *Sargassum polycystum* [20,23]. Contudo, os resultados apresentados estão numa mesma ordem de grandeza destes resultados e foram satisfatórios para o estudo. Neste ponto, ressalta-se que há pouca literatura a abordar a biossorção de metais TR e, portanto, a análise comparativa dos parâmetros *b* e  $q_{MAX}$  encontrados nesse trabalho com os demais publicados torna-se muito restrita. De forma análoga ao *b*, os dados do parâmetro  $q_{MAX}$  para os metais estudados, apesar de indicarem uma discreta variação no acúmulo (sendo maior para lantânio), não permitem esta conclusão.

As regressões lineares de  $1/q = f(1/C_{EQ})$  nas **Figuras 8b** e **9b** apresentaram boas aproximações, conforme pode ser observado em seus coeficientes de correlação, R<sup>2</sup>

(**Tabela 11**). Os valores apresentados para  $q_{MAX}$  e *b*, portanto, indicam que a biomassa possui para os metais estudados afinidades muito semelhantes, já que a diferença entre os valores dos parâmetros para os metais (discretamente maiores para lantânio) não foi significativa; concordante com as cinéticas, os valores apresentados para os parâmetros *b* e  $q_{MAX}$ , não são representativos o necessário para descrever a afinidade da biomassa pelos metais estudados.

## IV.3 – Biossorção e dessorção de lantânio e neodímio em coluna: ensaio A

A variação da capacidade de biossorção é função da variação de temperatura e pH do meio que está o biossorvente. Em valores ótimos dos mesmos, ocorrerá maior biossorção do metal em solução pela biomassa. Valores ótimos de temperatura encontram-se entre 25 e  $35^{\circ}$ C (temperatura ambiente) [8,20]. Quanto ao pH, a biossorção de cátions metálicos é ineficaz em valores muito baixos (1,00 a 2,00), pois a concentração hidrogeniônica é muito elevada, de maneira que os prótons competem com o metal em solução pelos sítios de ligação da biomassa. A remoção é mais efetiva com o aumento do pH (3,00 a 5,00), pois à medida que este aumenta mais ligantes com carga negativa são expostos, com conseqüente aumento da atração entre os ligantes e os íons metálicos positivamente carregados; o valor ótimo de pH é encontrado quando a recuperação do metal é máxima. Acima deste, a biossorção decresce, devido à diminuição da solubilidade e precipitação de bases metálicas [20]. Em função dessas considerações, os ensaios foram realizados à temperatura de cerca de  $30^{\circ}$ C e em pH 5,00 ± 0,50, valores ótimos para a macroalga *Sargassum* sp. [20].

A **Figura 10** mostra os resultados obtidos para a biossorção de lantânio e neodímio em coluna pela biomassa para o **ensaio A**.



(b)

Figura 10 – Ensaio A: Biossorção de lantânio e neodímio pela macroalga *Sargassum* sp. em coluna. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a) concentração da alimentação de lantânio de 0,476 g L<sup>-1</sup> a pH 4,56 e (b) concentração da alimentação de neodímio de 0,436 g L<sup>-1</sup> a pH 4,54. Símbolo s: ( $\Box$ ) concentração de La<sup>3+</sup> ou Nd<sup>3+</sup>, ( $\blacksquare$ ) pH.

O início do processo de biossorção é acompanhado por uma queda abrupta no valor do pH do eluente de 4,56 e 4,54 aos mínimos de 1,94 e 2,38, para lantânio e neodímio, respectivamente. Essa queda é proveniente da adsorção do metal trivalente à biomassa, nos seus sítios de ligação. Os sítios liberam para a solução percolada prótons provenientes, principalmente, dos resíduos M e G (**Figura 4**), assim aumentando a concentração hidrogeniônica do eluato e, conseqüentemente, diminuindo o pH. Depois de decair no início do processo, o pH tende a aumentar lentamente a partir dos valores mínimos. O lento aumento do pH pode ser explicado de duas maneiras: (a) efeito da diluição dos íons hidrogênio ainda presentes nos interstícios do biossorvente pelo eluente, determinando esse lento aumento do pH; e (b) a dificuldade do lantânio e neodímio percolados em entrar em contato com os sítios de ligação que ainda possuam hidrogênios ionizáveis após a rápida troca-iônica inicial.

A saturação do metal na coluna ocorre à medida que a concentração de lantânio e neodímio no eluato está próxima à concentração no eluente. Graficamente, está representada pelo patamar constante que a concentração atinge após um crescimento acentuado no início do processo. Após o patamar de saturação do metal na biomassa, a coluna foi lavada com água destilada e deionizada em pH 5,00 ± 0,50, com o objetivo de remover íons lantânio e neodímio não adsorvidos, mas ainda presentes nos interstícios do biossorvente, e corrigir o pH da solução contida na coluna a este valor.

A etapa de dessorção de metais objetiva a recuperação do metal de interesse a partir da biomassa, de maneira a concentrá-lo num volume menor de solução e regenerar o biossorvente para sua reutilização em novos ensaios de biossorção. A **Figura 11** mostra os resultados do estudo da dessorção de lantânio e neodímio com HCI 0,24 mol L<sup>-1</sup> para as colunas do **ensaio A**.



(b)

Figura 11 – Ensaio A: Dessorção de lantânio e neodímio pela macroalga *Sargassum* sp. em coluna por HCI 0,24 mol L<sup>-1</sup>. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a) coluna após a biossorção por alimentação com lantânio 0,476 g L<sup>-1</sup> e (b) coluna após a biossorção por alimentação com neodímio 0,436 g L<sup>-1</sup>. Símbolos: ( $\Box$ ) concentração de La<sup>3+</sup> ou Nd<sup>3+</sup>, ( $\blacksquare$ ) pH.

Pode-se observar que logo após o início da percolação do ácido ocorreu um rápido aumento na concentração de metal no eluato, e uma brusca diminuição do pH. O acentuado aumento inicial da concentração é proveniente da remoção de lantânio ou neodímio da biomassa, que são deslocados para a solução dessorvente.

A partir dos gráficos de biossorção e de dessorção (Figura 10 e 11) foram obtidos os parâmetros de equilíbrio abordados nos Materiais e Métodos. Essas variáveis serão discutidas no item a seguir, em comparação com o ensaio B.

## IV.4 – Biossorção e dessorção de lantânio e neodímio em coluna: ensaio B

O ensaio B foi conduzido a uma concentração dez vezes mais diluída que o ensaio A. As concentrações utilizadas para o ensaio A estão na mesma ordem de grandeza das resinas de troca-iônica convencionais, enquanto as do ensaio B na mesma ordem dos biossorventes, conforme Tabela 12.

Método	Concentração de trabalho (g L <sup>-1</sup> )
Extração com solventes	0,5 – 500
Membranas microporosas	0,01 – 10
Membranas líquidas emulsificadas ou suportadas	0,0001 – 10
Troca-iônica	0,000001 – 1
Biossorventes	0,000001 – 0,1
Fonte: KENTISH e STEVENS, 2001 [30].	

Tabela 12 – Faixas de concentração de trabalho para as tecnologias de separação.

Tanto melhor será o desempenho da biossorção, quanto maior for o volume tratado sem apresentar concentração de metal no eluato, de forma que todo metal percolado é adsorvido. A **Figura 12** apresenta a biossorção de lantânio e neodímio para o **ensaio B**.



(b)

Figura 12 – Ensaio B: Biossorção de lantânio e neodímio pela macroalga *Sargassum* sp. em coluna. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a) concentração da alimentação de lantânio de 0,0472 g L<sup>-1</sup> a pH 5,48 e (b) concentração da alimentação de neodímio de 0,0427 g L<sup>-1</sup> a pH 4,57. Símbolos: (□) concentração de La<sup>3+</sup> ou Nd<sup>3+</sup>, (■) pH.

O ensaio **B** foi realizado em decorrência do baixo desempenho operacional do ensaio **A**, quanto ao comportamento da curva C = f(V). É observável na Figura 10 que o íon metálico já é eluído nas primeiras frações de volume coletadas no ensaio **A** e, comparativamente, na Figura 12, há a ocorrência de um pronunciado patamar inicial no ensaio **B**, indicando um melhor rendimento operacional.

A partir das **Figuras 10** e **12**, foi obtido graficamente o volume de saturação da biomassa pelo lantânio ou neodímio, e foram calculados os valores de massa adsorvida  $(m_{ADS})$  e capacidade máxima de biossorção aparente  $(q_{MAX})$  para ambos os procedimentos de biossorção, segundo as equações (5) e (6). Esses resultados estão representados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Biossorção de lantânio e neodímio em coluna: concentração de saturação, volumepercolado de saturação, massa adsorvida e capacidade máxima de biossorção aparente.

Alimentação	[M <sup>3+</sup> ] (g L <sup>-1</sup> )	Volume de saturação (mL)	m <sub>ADS</sub> (mg)	q <sub>MAX</sub> ' (mg g⁻¹)
La³⁺	0,476	1704	398,32	39,83
Nd <sup>3+</sup>	0,436	1958	436,93	43,69
La <sup>3+</sup>	0,0472	13872	406,82	40,68
Nd <sup>3+</sup>	0,0427	12530	363,64	36,36

Apesar de apresentarem baixo rendimento operacional, os procedimentos do **ensaio A** apresentam valores de  $q_{MAX}$ , para ambos os metais, muito semelhantes aos do **ensaio B**, mostrando que a mudança na concentração de alimentação, nas condições destes ensaios, não afetou a saturação da biomassa. Estes valores estão em torno de 40,0 mg g<sup>-1</sup>, e são inferiores aos resultados obtidos nas isotermas de biossorção (**Figuras 8** e **9** e **Tabela 11**), em torno de 60,0 mg g<sup>-1</sup>. Deve-se salientar que os resultados mostraram que a mudança de sistema de biossorção de frascos (agitados) para colunas (estáticas) limitou a capacidade máxima de biossorção, em uma diminuição aparente de aproximadamente 20 mg g<sup>-1</sup>, contudo foram satisfatórios para as condições dos experimentos, uma vez que a biossorção em batelada é considerada o procedimento ideal para a avaliação do processo, por minimizar as barreiras difusionais entre a transferência do metal da fase aquosa para a sólida. Assim como nos experimentos em batelada, a partir dos ensaios em colunas não é possível se verificar um maior acúmulo de um metal em relação ao outro.

Pode-se verificar durante a biossorção nos dois ensaios que, conforme a concentração do eluato se aproxima da concentração de saturação da biomassa, os valores de pH possuem a tendência de se estabilizarem em 3,71 ± 0,40, o que sugere um efeito tamponante determinado pelos grupamentos carboxílicos dos ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) presentes no *Sargassum* sp. Ambos são ácidos fracos que possuem valores de pK<sub>a</sub> de 3,38 e 3,65 (M e G, respectivamente), e valores semelhantes no biopolímero [40,42]. Observa-se para os ensaios que esses valores concordam com os resultados experimentais de pH obtidos nos experimentos. A **Figura 13** apresenta a dessorção de lantânio e neodímio para **ensaio B**.



(b)

Figura 13 – Ensaio B: Dessorção de lantânio e neodímio pela macroalga *Sargassum* sp. em coluna por HCI 0,24 mol L<sup>-1</sup>. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a) coluna após a biossorção por alimentação de concentração 0,0472 g L<sup>-1</sup> e (b) coluna após a biossorção por alimentação de 0,0427 g L<sup>-1</sup>. Símbolos: ( $\Box$ ) concentração de La<sup>3+</sup> ou Nd<sup>3+</sup>, (**=**) pH.

A partir da dessorção dos **ensaios A** e **B** (**Figuras 11** e **13**), foram calculadas a massa de metal dessorvida ( $m_{DES}$ ), a porcentagem de recuperação do metal (p) e o fator de concentração do metal no dessorvente (f) – a partir das equações (7), (8) e (9), além do volume de ácido necessário para remover a maior parte do metal acumulado. Esses resultados estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Dessorção de lantânio e neodímio: volume de recuperação, massa de metal dessorvida, porcentagem de recuperação do metal a partir da biomassa e seu fator de concentração no dessorvente.

Metal	[M <sup>3+</sup> ] (g L <sup>-1</sup> )	V <sub>RECUPERAÇÃO</sub> (mL)	m <sub>DES</sub> (mg)	p (%)	f
La <sup>3+</sup>	0,476	557	398,65	100,08	3,06
Nd <sup>3+</sup>	0,436	609	339,99	77,81	3,22
La³+	0,0472	682	398,81	98,03	18,53
Nd <sup>3+</sup>	0,0427	632	333,89	91,82	23,02

Observa-se que a porcentagem de recuperação de metal (*p*) é notadamente superior para o lantânio em relação ao neodímio, indicando que a dessorção com HCl 0,24 mol L<sup>-1</sup> foi mais eficiente para o lantânio, cuja recuperação foi total. Quanto ao fator de concentração (*f*), as colunas do **ensaio B** apresentam um fator de concentração maior em relação às do **ensaio A**, por possuírem maiores volumes percolados para sua saturação com os íons metálicos, para volumes de recuperação próximos. Nota-se pelos dados que o fator de concentração do neodímio em relação ao lantânio é maior quando se comparam os experimentos num mesmo ensaio. Os fatores de concentração obtidos para o **ensaio B** foram satisfatórios para o trabalho e podem ser melhorados por modificações futuras nas condições operacionais, tais como vazão de alimentação, concentração do dessorvente e tipos diferentes de dessorventes.

Ademais, de maneira análoga ao comportamento tamponante dos resíduos M e G durante a biossorção, observa-se a ocorrência desse mesmo comportamento nos gráficos de dessorção (**Figuras 11** e **13**). O perfil do pH nesses gráficos apresenta um patamar aproximadamente constante após uma queda inicial do pH, e este volta a decrescer com a supressão do efeito tamponante dos ácidos fracos. Esse patamar a partir desses gráficos ocorre em 3,28  $\pm$  0,33, concordantes com os valores de pK<sub>a</sub> dos monômeros M e G, apresentados anteriormente.

## IV.5 – Reciclos biossorção-dessorção com o neodímio

Para avaliar os reciclos biossorção-dessorção do neodímio, considerou-se a biossorção e a dessorção do neodímio para o **ensaio A** (**Figura 10b e 11b**), como o 1º ciclo. As curvas para a biossorção do segundo e do terceiro ciclo estão apresentadas na **Figura 14.** 



Figura 14 – Reciclos biossorção-dessorção de neodímio pela macroalga *Sargassum* sp. em coluna. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a)  $2^{\circ}$  ciclo: biossorção por alimentação de neodímio de concentração de 0,428 g L<sup>-1</sup> a pH 4,51 e (b)  $3^{\circ}$  ciclo: biossorção por alimentação de neodímio de concentração de 0,430 g L<sup>-1</sup> a pH 4,78. Símbolos: (a) concentração de Nd<sup>3+</sup>, (**n**) pH.

O rendimento de cada ciclo de biossorção-dessorção do neodímio em relação ao  $1^{\circ}$  ciclo, foi realizado em termos da massa adsorvida ( $m_{ADS}$ ) em cada ciclo, os quais estão apresentados na **Tabela 15**.

Alimentação	m <sub>ADS</sub> (mg)	Rendimento (%)
Nd <sup>3+</sup> - 1º ciclo	436,93	100,00
Nd <sup>3+</sup> - 2º ciclo	345,04	84,57
Nd <sup>3+</sup> - 3º ciclo	340,54	77,94

Tabela 15 – Rendimento dos reciclos biossorção-dessorção para o neodímio.

Pode-se observar na **Tabela 15** que ocorre uma diminuição no acúmulo de metal pela biomassa do 1º ao 3º ciclo (de 436,93 a 340,54 mg), notadamente relevante do 1º para o 2º ciclo (de 436,93 a 345,04 mg). Analisando os dados dos reciclos biossorção-dessorção, o rendimento da coluna para o 2º ciclo em relação ao 1º ciclo caiu em aproximadamente 15 % e do 3º em relação ao 1º, em 22%, essa queda provavelmente é devido aos ataques ácidos dos reciclos que destroem uma parcela dos sítios de ligação da biomassa e às espécies metálicas que se ligam fortemente a biomassa, assim, bloqueando outra parcela de tais sítios.

### IV.6 – Curvas de ruptura

Idealmente, as curvas de ruptura possuem a forma sigmoidal (obtida pela equação (9) e representadas, esquematicamente, pela **Figura 2**), a qual deve apresentar patamares constantes inicial e final, e tanto melhor seu ajuste quanto mais próximos são sua ruptura ( $t_b$ ) e sua saturação ( $t_s$ ), indicado por  $t_s - t_b$ . O patamar inicial está relacionado à transferência de massa de metal do eluente para a biomassa. O intervalo entre a ruptura e a saturação está relacionado à transferência de massa de metal da biomassa para o eluato até a saturação da biomassa, representada pelo patamar final. Grandes desvios dessa idealidade implicam num processo que não apresenta satisfatório rendimento operacional, o qual pode ser melhorado através da modificação de parâmetros operacionais, tais como massa de biossorvente, dimensões da coluna, altura do leito, vazão de alimentação, concentração metálica, etc.

Na ordem de se avaliar alternativas para a separação de espécies metálicas, o tempo de ruptura é um parâmetro crucial para o aumento de escala do processo, pois

indica o tempo de eluição da espécie na coluna, ponto onde efetivamente o metal está no eluato, de modo que quanto maior for o tempo de ruptura, maior é interação entre o metal e a biomassa. Foram construídas as curvas de ruptura ( $C/C_0 = f(t)$ ) para os experimentos de biossorção em colunas nos dois ensaios avaliados, as quais estão dispostas na **Figura 15**, para lantânio e neodímio.



Figura 15 – Curvas de ruptura para a biossorção de lantânio e neodímio em coluna pela macroalga *Sargassum* sp. Condições: vazão de alimentação de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, (a) biossorção de lantânio nos dois ensaios realizados, (b) biossorção de neodímio nos dois ensaios realizados. Símbolos: ( $\Box$ ) dados de C/C<sub>0</sub> experimentais para o ensaio A, ( $\blacksquare$ ) dados de C/C<sub>0</sub> experimentais para o ensaio B, ( $\longrightarrow$ ) ajuste dos dados experimentais para o modelo sigmoidal de Boltzmann.

A partir dos gráficos foram obtidos o tempo de ruptura ( $t_b$ ), o tempo de saturação ( $t_s$ ) e a diferença entre  $t_s$  e  $t_b$  ( $t_s$  -  $t_b$ ), conforme se verifica na **Tabela 16**.

	Alimentação	[M <sup>3+</sup> ] g L <sup>-1</sup>	t <sub>b</sub> (min)	t <sub>s</sub> (min)	t <sub>s</sub> - t <sub>b</sub> (min)
	La <sup>3+</sup>	0,476	255	1658	1403
	Nd <sup>3+</sup>	0,436	45	1767	1722
	La <sup>3+</sup>	0,0472	5130	12825	7625
_	Nd <sup>3+</sup>	0,0427	6300	14445	8145

Tabela 16 – Tempos de ruptura e saturação para os sistemas biossortivos estudados.

Como discutido anteriormente, idealmente, o esperado é que para os primeiros pontos da curva a relação  $C/C_0$  seja aproximadamente igual a zero, isto significa que toda a massa percolada é adsorvida à biomassa. A comparação de valores de ruptura entre lantânio e neodímio foi efetuada a partir do **ensaio B**. Os ensaios mais diluídos apresentam o patamar inicial da sigmóide definido e, por tal, foram comparados; em oposição ao **ensaio A**, cujo patamar inicial não ocorre.

Analisando-se os valores do parâmetro  $t_s - t_b$  para lantânio e neodímio, verifica-se que para um mesmo ensaio a variável apresenta menores valores para lantânio, de maneira que a transferência de massa desse metal da biomassa para o eluato ocorre a uma taxa maior em relação ao neodímio, resultado a evidenciar que o neodímio é adsorvido mais fortemente à biomassa e por tal, uma vez iniciada a sua transferência para o eluato, é eluído mais lentamente até a saturação.

Para o **ensaio B**, os valores de  $t_b$  indicam, preliminarmente, que o lantânio é efetivamente liberado no eluato antes do neodímio em aproximadamente 1170 min (19,5 h); um intervalo de tempo consideravelmente pronunciado, útil para os fins de separação, e ótimo para as condições desse estudo. Ambas as curvas de ruptura apresentaram boa aproximação com o modelo sigmoidal de Boltzmann.

A partir dos resultados de  $t_b$  e  $t_s$  -  $t_b$  apresentados pode-se verificar na biomassa uma maior afinidade pelo neodímio do que pelo lantânio. Aliado a essas considerações, quando analisamos a porcentagem de metal recuperado (**Tabela 15**), o lantânio é dessorvido em maior porcentagem que o neodímio por estar mais fragilmente ligado à biomassa.

# V. CONCLUSÕES

- (a) As cinéticas de biossorção indicaram que os dois metais atingem a saturação na biomassa de forma semelhante na primeira hora. As isotermas de biossorção, que não existe variação significativa nos parâmetros  $q_{MAX}$  e b, os quais foram 60,58 ± 4,02 mg g<sup>-1</sup> e 505,11 ± 3,96 para lantânio, e 57,15 ± 3,66 mg g<sup>-1</sup> e 481,80 ± 7,18, para o neodímio;
- (b) Para a biossorção em colunas de lantânio e neodímio nos **ensaios A** ( $\approx 0,50$  g L<sup>-1</sup>) e **B** ( $\approx 0,050$  g L<sup>-1</sup>), verifica-se que, assim como nos experimentos em frascos, não houve diferença significativa entre a adsorção de lantânio e de neodímio. Entretanto, a mudança do processo operacional de frascos para colunas foi avaliada positivamente por apresentar apenas uma pequena queda no valor de  $q_{MAX}$ , devido a limitações difusivas e convectivas do processo em colunas. Para o **ensaio A**: 39,83 e 43,63 mg g<sup>-1</sup>, para lantânio e neodímio, nessa ordem. Para o **ensaio B**: 40,68 e 36,36 mg g<sup>-1</sup>, para lantânio e neodímio, nessa ordem;
- (c) A partir das conclusões (a) e (b), no geral, pode-se dizer que os metais estudados em todos os ensaios de biossorção em frascos e em colunas possuem capacidade máxima de biossorção muito próximas, contudo não se pode inferir a partir desses resultados um maior acúmulo de lantânio ou neodímio pela biomassa;
- (d) Comparando-se os dois ensaios de biossorção observam-se melhores desempenhos nas colunas do ensaio B, a concentrações mais diluídas. Nestas o metal não é eluído nas primeiras frações coletadas como ocorre com o ensaio A;
- (e) Avaliando os reciclos de biossorção-dessorção do neodímio, as performances de biossorção mostram uma diminuição no acúmulo de metal da biomassa do

1º ao 3º ciclo apresentando uma queda de em 22% no total de massa adsorvida (de 436,93 a 340,54 mg). Contudo, observa-se que a diminuição no acúmulo é mais pronunciada do 1º para o 2º ciclo do que do 2º para o 3º ciclo;

- (f) Comparando-se a dessorção de lantânio com a de neodímio para os dois ensaios, observa-se que sua porcentagem de recuperação de metal é notadamente superior para o lantânio (de 98,03 e 100,08% e de 77,81 a 91,82% para o neodímio). Quanto ao fator de concentração, as colunas do ensaio B apresentaram fatores de concentração maiores em relação às do ensaio A por possuírem maiores volumes percolados para sua saturação com os íons metálicos para volumes de recuperação próximos. O fator de concentração para o ensaio B apresentou valores bastante satisfatórios para as condições dos experimentos: 18,53 vezes para o lantânio e 23,02 vezes para o neodímio;
- (g) No que se refere ao comportamento do pH, os procedimentos de biossorção e dessorção apresentaram, no geral, regiões tamponantes relacionadas aos ácidos fracos (ácidos manurônico e gulurônico) que compõem a parede celular da biomassa. Os valores de pH para essas regiões são concordantes com os valores de pK<sub>a</sub> desses ácidos fracos, conforme a literatura consultada - 3,38 (M) e 3,65 (G). Para os ensaios de biossorção, a região tamponante aparece à medida que se aproxima da concentração de saturação da biomassa, com valores na faixa de 3,71 ± 0,40. Para os de dessorção, aparece logo após uma queda do pH no início do processo, com valores em 3,28 ± 0,33;
- (h) Através das curvas de ruptura, observou-se a partir do ajuste da equação sigmoidal de Boltzmann que as colunas do ensaio B apresentaram melhor rendimento operacional em relação às colunas do ensaio A. A partir dos valores para t<sub>s</sub> - t<sub>b</sub> (7625 e 8145 mL, para lantânio e neodímio no ensaio B,

respectivamente) verificou-se que o lantânio é transferido da biomassa para o eluato mais facilmente que o neodímio, nestas condições;

- (i) Comparando-se os valores de t<sub>b</sub> obtidos através das curvas de ruptura para os procedimentos de biossorção do ensaio B, estes indicam, preliminarmente, que o lantânio está efetivamente no eluato antes do neodímio em aproximadamente 1170 min (19,5 h), um intervalo de tempo bastante elevado, interessante para um processo de separação;
- (i) Os resultados de t<sub>s</sub> t<sub>b</sub> e t<sub>b</sub> revelaram que os sítios de ligação da biomassa interagem melhor os íons neodímio do que com os íons lantânio, isto é, adsorve-se mais fortemente à biomassa. Concordantes com o explanado em (d), se conclui que o lantânio é dessorvido em maior porcentagem de recuperação que o neodímio por estar mais fragilmente ligado à biomassa e, portanto, mais passível de ser deslocado pelo ácido.

## VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

Em função dos resultados experimentais promissores para a biossorção de soluções de lantânio e neodímio por *Sargassum sp.* em coluna, obtidos nesta dissertação, justifica-se o prosseguimento do trabalho em nível de doutoramento nessa instituição. Para tanto, o planejamento pré-estabelecido tem como principal perspectiva uma real possibilidade de separação de metais terras-raras por biossorção, fundamentada nos percentuais de recuperação diferenciados para o lantânio (~ 100%) e neodímio (~ 80%), indicativo de uma possível partição entre as duas terras-raras, e nas curvas de ruptura que mostraram, efetivamente, que ocorre uma eluição diferencial entre os dois metais. Para a realização do trabalho futuro:

- (a) Determinação das isotermas e cinéticas de biossorção em frascos agitados: estudos preliminares sobre a adsorção de TR às biomassas Sargassum sp. e Monoraphidium sp., verificando sua aproximação com modelos físico-químicos de adsorção;
- (b) Ensaios de biossorção em colunas: (i) com soluções monometálicas avaliar a capacidade máxima de biossorção aparente (*q<sub>MAX</sub>*) de cada metal, através da comparação dos valores obtidos desse parâmetro com os obtidos nos experimentos em batelada e (ii) com misturas equimolares de TR analisar a concentração desses metais às biomassas e sua separação por eluição, pela constatação de que no eluato ocorrem frações ricas em apenas um íon metálico na composição;
- (c) Estudo do desempenho operacional do processo em colunas: construção de curvas de ruptura para a obtenção dos tempos de ruptura, da extensão da zona de transferência de massa e da aproximação da curva à função sigmoidal de Boltzmann;

- (d) Ensaios de dessorção em colunas: a fim de se verificar a porcentagem de recuperação dos metais adsorvidos, bem como seus fatores de concentração na solução dessorvente;
- (e) Reciclos biossorção-dessorção: analisar o comportamento da biomassa quando submetida aos reciclos biossorção-dessorção, verificando sua regenerabilidade;
- (f) Mecanismos de interação metal-biomassa: identificação, por diversas técnicas (titulométricas, espectroscópicas e microscópicas), dos sítios ligantes da biomassa que estão envolvidos na biossorção dos metais e as formas pelas quais a realizam.

# VII. REFERÊNCIAS

1 VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

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

3 VEGLIÒ, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metal by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.

4 VOLESKY, B. **Biosorption:** application aspects – process simulation tools (hydrometallurgy). Disponível em: <a href="http://biosorption.mcgill.ca/publication/index.htm">http://biosorption.mcgill.ca/publication/index.htm</a>. Acesso em: 20 set. 2006.

5 TIEN, C. J. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 605-613, 2002.

6 VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. **Hydrometallurgy**, v. 69, p. 43-57, 2002.

7 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, 2004.

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

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

10 VOLESKY, B.; NAJA, G. **Biosorption**: application strategies (IBS-2005, South Africa). Disponível em: <a href="http://biosorption.mcgill.ca/publication/index.htm">http://biosorption.mcgill.ca/publication/index.htm</a>. Acesso em: 20 set. 2006.

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

12 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, p. 155-164, 1999.

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

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

15 HEDRICK, J. B. Rare earths. **U. S. Geological survey minerals yearbook** [S.I.: s.n.], 1999. p. 61.1-61.12.

16 RHODIA Electronics & Catalysis. **Production processes**. Disponível em: <a href="http://www.rhodia-ec.com/site\_ec\_us/our\_expertise/page\_production.htm">http://www.rhodia-ec.com/site\_ec\_us/our\_expertise/page\_production.htm</a>>. Acesso em: 12 set. 2006.

17 ANDRÈS, Y.; THOUAND, G.; BOUALAM, M.; MERGEAY, M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 54, p. 262-267, 2000.

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

19 SENA, F. V.; SOUZA, J. S. S.; SANTOS, J. G.; AMORIM, L. L. C.; MARINHO, M. N.; PEREIRA, P. A. L.; MAGALHÃES, R. M. J. **Terras raras:** metalurgia extrativa geral. Belo Horizonte: UFMG, 2004.

20 PALMIERI, M. C. **Estudo da utilização de biomassas para biossorção de terrasraras**. 2001. 78 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

21 HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, p. 609-618, 1995.
22 PALMIERI, M. C.; GARCIA, O. J.; MELNIKOV, P. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 441-444, 2000.

23 DINIZ, V.; VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. **Water Research**, v. 39, p. 239-247, 2005.

24 BRUINS, M. R.; KAPIL, S.; OEHME, F. W. Microbial resistance to metals in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, p. 198-207, 2000.

25 PALMIERI, M. C.; VOLESKY, B.; GARCIA, O. J. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. **Hydrometallurgy**, v. 67, p. 31-36, 2002.

26 ECCLES, H. Treatment of metal-contamined wastes: why select a biological process? **TIBTECH**, v. 17, p. 462-465, 1999.

27 KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **TIBTECH**, v. 16, p. 291-300, 1998.

28 SELATNIA, A.; BOUKAZOULA, A.; KECHID, N.; BAKHTI, M. Z.; CHERGUI, A.; KERCHICH, Y. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 19, p. 127-135, 2004.

29 VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

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

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

32 ALEX, P.; SURI, A. K.; GUPTA, C. K. Processing of xenotime concentrate. **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 331-338, 1998.

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

34 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, p. 149-159, 2001.

35 PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used to heavy metal removal from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 54, p. 905-915, 2004.

36 PHILIP, L.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption of U, La, Pr, Nd, Eu and Dy by *Pseudonomas aeruginosa*. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 25, p. 1-7, 2000.

37 MERROUN, M. L.; CHEKRON, B.; ARIAS, J. M.; GONZÁLEZ-MUÑOZ. Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus*: cellular location and extracellular polysaccharide observation. **Chemosphere**, v. 52, p. 113-120, 2003.

38 ARICA, M.; BAYRAMOGLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAS, M.; GENÇ, O. Biosorption of Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, p. 191-199, 2004.

39 OLIVEIRA, R. C. Estudo da biossorção em coluna de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de bário. 2004. 47 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

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

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

42 ARICA, M. Y.; ARPA, Ç.; ERGENE, A.; BAYRAMOGLU, G.; GENÇ, O. Ca-alginate as a support for Pb (II) and Zn (II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 167-174, 2003.

43 NESTLE, N.; KIMMICH, R. Heavy metal uptake of alginate gels studied by NMR microscopy. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, v. 115, p. 141-147, 1996.

44 IBAÑEZ, J. P.; UMETSU, Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. **Hydrometallurgy**, v. 64, n. 2, p. 89-99, 2002.

45 VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metal. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 235-250, 1995.

	t (min)	q (mg g⁻¹)		Média	Desvio
Lantânio	0	0,00	0,00	0,00	0,000000
	2,5	6,87	6,23	6,55	0,455977
	5	12,59	8,66	10,62	2,774444
	10	23,58	20,41	21,99	2,241511
	15	25,63	25,75	25,69	0,081393
	20	32,65	31,18	31,92	1,043829
	25	32,65	30,06	31,36	1,835089
	30	33,38	32,21	32,79	0,830757
	45	35,85	37,23	36,54	0,978544
	60	39,16	40,40	39,78	0,873613
	120	41,69	40,62	41,15	0,760386
	240	41,76	42,35	42,05	0,415954
	480	40,17	41,29	40,73	0,791911
Neodímio	0	0,00	0,00	0,00	0,000000
	2,5	8,04	8,51	8,28	0,328891
	5	13,72	14,76	14,24	0,737809
	10	23,45	23,22	23,33	0,159027
	15	25,79	26,83	26,31	0,732293
	20	26,21	29,53	27,87	2,342332
	25	33,79	34,35	34,07	0,396082
	30	35,29	35,40	35,35	0,076893
	45	37,97	36,77	37,37	0,849568
	60	39,86	40,17	40,02	0,221560
	120	41,85	42,29	42,07	0,314784
	240	42,93	42,87	42,90	0,046113
	480	43,12	42,05	42,59	0,756865

## ANEXO I – CINÉTICAS DE BIOSSORÇÃO: CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO PARA Sargassum sp. EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO.

ANEXO II – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO: CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO PARA *Sargassum* sp. EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE LANTÂNIO E NEODÍMIO EM SOLUÇÃO, E SEUS RESPECTIVOS INVERSOS.

Lantânio	C <sub>EQ</sub> (g L <sup>-1</sup> )		Média	Desvio	1/ C <sub>EQ</sub> (L g <sup>-1</sup> )		Media	Desvio
	0,00074	0,00090	0,00028	0,000115	1349,79	1107,52	1228,66	171,311373
	0,00190	0,00148	0,00082	0,000295	526,75	674,90	600,82	104,756606
	0,00333	0,00403	0,00169	0,000491	299,95	248,24	274,10	36,568930
	0,09538	0,09376	0,00368	0,001146	10,48	10,67	10,57	0,128129
	0,21855	0,20628	0,09457	0,008676	4,58	4,85	4,71	0,192455
	0,39867	0,39960	0,21242	0,000655	2,51	2,50	2,51	0,004110
	q (mg g <sup>-1</sup> )		Média	Desvio	1/q (g mg <sup>-1</sup> )		Média	Desvio
	17,75	16,48	17,12	0,897339	0,05633	0,06067	0,05850	0,003067
	29,48	30,28	29,88	0,562029	0,03392	0,03303	0,03347	0,000630
	41,64	39,89	40,76	1,233893	0,02402	0,02507	0,02454	0,000743
	49,10	56,13	52,62	4,968235	0,02037	0,01782	0,01909	0,001803
	56,13	58,41	57,27	1,615433	0,01782	0,01712	0,01747	0,000493
	62,69	62,19	62,44	0,352028	0,01595	0,01608	0,01602	0,000090
Neodímio	C <sub>EQ</sub> (g L <sup>-1</sup> )		Média	Desvio	1/ C <sub>EQ</sub> (L g <sup>-1</sup> )		Média	Desvio
	0,00139	0,00111	0,00125	0,000204	717,20	904,29	810,74	132,295770
	0,00231	0,00245	0,00238	0,000102	433,31	407,82	420,56	18,023137
	0,00361	0,00356	0,00358	0,000034	277,32	281,06	279,19	2,649888
	0,10530	0,11106	0,10818	0,004080	9,50	9,00	9,25	0,348856
	0,19977	0,20097	0,20037	0,000850	5,01	4,98	4,99	0,021170
	0,29521	0,30002	0,29762	0,003400	3,39	3,33	3,36	0,038386
	q (mg g⁻¹)		Média	Desvio	1/q (g mg⁻¹)		Média	Desvio
	20,89	20,29	20,59	0,429446	0,04786	0,04929	0,04858	0,001013
	31,00	31,55	31,27	0,393645	0,03226	0,03169	0,03198	0,000403
	38,44	41,51	39,98	2,169877	0,02601	0,02409	0,02505	0,001360
	52,75	45,62	49,19	5,042036	0,01896	0,02192	0,02044	0,002095
	55,71	53,62	54,67	1,474884	0,01795	0,01865	0,01830	0,000494
	61,10	57,50	59,30	2,541054	0,01637	0,01739	0,01688	0,000723