

JAZMINA CAROLINA REYES ANDRADE

Comparação da biossorção de Ce^{3+} e La^{3+} pelos fungos pigmentados *Aspergillus nidulans* (mutante MEL1) e *Cladosporium sp.*: Efeito do pré-tratamento da biomassa.

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção de título de Doutor em Biotecnologia.

**Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Pombeiro
Sponchiado**

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

A553c Andrade, Jazmina Carolina Reyes
Comparação na bioadsorção de Ce^{3+} e La^{3+} pelos fungos pigmentados *Aspergillus nidulans* (mutante MEL1) e *Cladosporium sp.*: efeito do pré-tratamento da biomassa/
Jazmina Carolina Reyes Andrade. – Araraquara : [s.n.], 2018
190 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Sandra Regina Pombeiro Sponchiado

1. Adsorção. 2. Metais de terras raras. 3. Fungos filamentosos. 4. Melanina. 5. Recuperação e remediação ambiental. I. Título.


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Comparação da bioissorção de Ce^{+3} e La^{+3} pelos fungos pigmentados *Aspergillus nidulans* (mutante MEL1) e *Cladosporium sp.*: Efeito do pré-tratamento da biomassa"

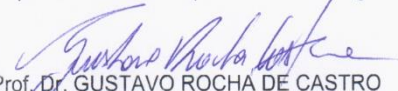
AUTORA: JAZMINA CAROLINA REYES ANDRADE

ORIENTADORA: SANDRA REGINA POMBEIRO SPONCHIADO

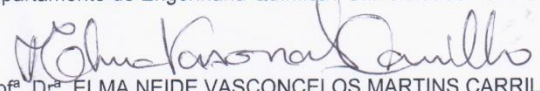
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em BIOTECNOLOGIA, pela Comissão Examinadora:


Prof.^a. Dr.^a. SANDRA REGINA POMBEIRO SPONCHIADO
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Dr. MAURICIO CESAR PALMIERI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Prof. Dr. LUIS AUGUSTO MARTINS RUOTOLO
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos


Prof.^a. Dr.^a. ELMA NEIDE VASCONCELOS MARTINS CARRILHO
Centro de Ciências Agrárias / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Araras

Araraquara, 13 de novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

Dados pessoais

Nome: Jazmina Carolina Reyes Andrade

Data de nascimento: 14 de Abril de 1985

Nacionalidade: Nicaragüense

Naturalidade: Nicarágua

Filiação: Rafael Arcangel Reyes Sánchez

Marta Isabel Andrade Bermúdez

Nome em citações bibliográficas: Reyes J. C.; Andrade J. C. R.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. Graduação em Química e Farmácia. Universidade Nacional Autónoma de Nicaragua. Faculdade de Ciências Químicas. León, Nicarágua, conclusão em 2011.

2. Mestrado em Biodiversidade de Áreas Tropicais e sua conservação. Universidade Internacional Menéndez Pelayo. Madrid, Espanha, conclusão em 2013.

Atividades de pesquisa

Capítulo de livro

1. SPONCHIADO, S. R. P.; ANDRADE, J. C. R. Biosorption rare-earth elements by pigmented fungi for wastewater treatment. In: Gema Vallés Pérez; Juan Enrique González Vallés. (Org.). Contenidos innovadores dentro de las ciencias aplicadas y naturales. 1ª ed. Columbus: McGrawHill, 2016, v. 1, p. 147-159.
2. POMBEIRO-SPONCHIADO, S. R.; SOUSA, G. S.; ANDRADE, J. C.; LISBOA, H. F.; GONÇALVES, R. C. (2017). Production of Melanin Pigment by Fungi and Its Biotechnological Applications. In: Melanin. 1ª ed. Rijeka, Croatia: InTechOpen, 2017.

Patente

Toledo, A.G.R ; Sponchiado, S. R. P ; PALMIERI, M. C. ; BEVILAQUA, D. ; Andrade J.C.R . ADSORVENTE ENCAPSULADO E MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES UTILIZANDO REFERIDO ADSORVENTE. 2018, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180712608, título: "ADSORVENTE ENCAPSULADO E MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES UTILIZANDO REFERIDO ADSORVENTE", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16/10/2018.

Trabalhos apresentados em congressos

REYES, J. C.; POMBEIRO, S.R.C. Effect of heat treatment on lanthanum biosorption by biomass from *Aspergillus nidulans* fungus. **Ciência & Tecnologia Fatec-JB**, v. 8, n. esp., 2016.

SOUSA, G.S.; ANDRADE, J. C. R.; POMBEIRO, S.R.C. Influência do surfactante tween na produção de melanina pelo mutante MEL1 do fungo *Aspergillus nidulans* In: VI Congresso Científico da UNESP e II Jornada de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, 2016, Araraquara.

Participação em eventos

Comissão avaliadora na 1ª fase do XXVIII Congresso de Iniciação Científica 2016. UNESP Instituto de Química de Araraquara.

Comissão avaliadora na 1ª fase do XXX Congresso de Iniciação Científica 2018. UNESP Instituto de Química de Araraquara.

3. Outros:

Prêmio recebido: "Reconocimiento a la Mujer Científica-Protocolo de investigación 2da. Categoría: Joven de Ciencia", CONICYT-CONSEJO NICARAGUENSE DE CIENCIA Y TECNOLOGIA. Noviembre, 2015.

*Dedico esta Tese a
minha avó, Nora Sánchez
(in memoriam)*

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

É com imensa alegria que posso dizer que concluiu mais uma etapa na minha formação tanto pessoal quanto profissional. Nesta longa caminhada foram muitas as pessoas que estiveram ao meu lado, sei que as palavras ficariam curtas para expressar toda minha gratidão, mas sendo assim, quero agradecer profundamente:

A Deus pelo dom da vida, pela muitas bênçãos que a derramado sobre minha vida, por me guiar até esse momento e por ter proporcionado todos os meios para que conseguisse chegar até aqui.

A Wilmer, meu esposo por todo o amor e carinho. Sou imensamente grata por tê-lo como companheiro, obrigado por sua paciência durante todos esses anos.

A minha família que mesmo distante são o motor de luta no meu dia a dia.

A Prof^a. Dra. Sandra Regina Pombeiro Sponchiado por ter aceitado ser minha orientadora. Além disso, por todo o conhecimento transferido ao longo desses anos e, principalmente, pelo respeito, paciência, dedicação, apoio e amizade com que sempre pude contar.

À Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP) pela concessão da bolsa de doutorado, e ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia pela oportunidade.

A minha grande amiga Fátima que me acolheu como filha. Deus colocou você nesta etapa da minha vida como meu Anjo da guarda. Serei sempre muito grata por abrir as portas de sua casa pra mim.

Ao Raul, Ricardo, Cristina, Gabriela, Gabriel, Amanda, Patrícia e Leticia. Obrigada por me permitir ser um membro da família. Todos estarão sempre em meu coração.

Ao professor doutor Gustavo Rocha de Castro pelas preciosas contribuições e por ter sempre muito boa vontade em querer ajudar.

Aos funcionários da Seção técnica de pós-graduação, Wennia, Ana Paula, Cíntia, Célia e Robson pela cordialidade, ajuda e atenção no atendimento.

A meus amigos Marina, Natália, Milena, Gabriela, Yani e Matheus por todo o carinho e pelo imenso apoio recebido.

A meus amigos do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, em especial a Amanda, Beatriz, Gregório, Diana, Raul, Guilherme e William pelos bons momentos.

Aos técnicos, Maria do Carmo, Zilda, Tarciso, Fernando, Gabriel e Waldemir que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Ao lindo casal, Cícera e Rosendo por todo esse grande carinho e pelos bons momentos.

RESUMO

A biossorção é considerada uma tecnologia eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável comparada aos métodos convencionais para a remoção e recuperação de metais de alto valor agregado, como as terras-raras (TRs), presentes em efluentes industriais. No entanto, o grande desafio para o sucesso deste processo é selecionar um biossorvente com alto desempenho, seletividade, disponibilidade em grande quantidade e baixo custo. Neste contexto, o presente estudo avaliou a capacidade de biossorção dos elementos cério e lantânio pela biomassa pigmentada produzida pelos fungos *Aspergillus nidulans* (mutante MEL1) e *Cladosporium sp.* como também o efeito dos pré-tratamentos físicos e químicos. Dentre os biossorventes estudados, a biomassa de *A. nidulans* (mutante MEL1) foi selecionada por apresentar uma maior taxa de crescimento ($37,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) como também uma capacidade de remoção para íons Ce^{3+} (27%) e La^{3+} (21%) superior ao *Cladosporium sp.* Os resultados referentes ao efeito dos pré-tratamentos mostraram que a biomassa pré-tratada com CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) exibiu uma maior capacidade biossortiva para Ce^{3+} ($q_{\text{max}} = 76,92 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto que a biomassa pré-tratada com NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) apresentou maior biossorção para La^{3+} ($q_{\text{max}} = 96,15 \text{ mg g}^{-1}$). Em relação a manutenção do pH em 5,1 durante o processo de biossorção foi observado um aumento de 33% e 20% na capacidade biossortiva de Ce^{3+} e La^{3+} respectivamente, em comparação ao processo sem ajuste de pH. Com a caracterização da biomassa por MEV foi possível observar a natureza irregular e porosa do material, o que proporciona uma maior área de superfície e favorece a adsorção dos metais na superfície. Os espectros EDS confirmaram a presença de Ce^{3+} e La^{3+} na superfície da biomassa. As análises de FTIR indicaram a presença de grupos carboxílicos, amínicos e hidroxílicos na parede celular do fungo, os quais podem interagir com metais. A modificação química da superfície do biossorvente por metilação e esterificação confirmou que os grupos amina e carboxílicos participam como sítios ligantes para Ce^{3+} e La^{3+} . Com o objetivo de utilizar as biomassas pré-tratadas em processo de larga escala, foi realizado a imobilização em alginato de cálcio e o encapsulamento em membrana de celulose. Os estudos cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio para as biomassas encapsuladas ou imobilizadas (180 minutos) foi maior comparado com a biomassa livre (90 min), provavelmente devido ao aumento da resistência de transferência de massa nas formas imobilizadas e encapsuladas. Os dados experimentais foram mais bem ajustados ($r^2 > 0,99$) ao modelo de Langmuir, o qual descreve que a adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea. Também foi observado que a capacidade máxima de biossorção de Ce^{3+} e La^{3+} para as biomassas encapsuladas em membrana e imobilizadas em alginato foi maior comparada com a biomassa livre, sendo que o aumento variou de 32 a 72%. Comparando as biomassas encapsuladas em membrana e imobilizadas em alginato, verifica-se que as capacidades máxima de biossorção são muito semelhantes para ambos os metais, porém, a biomassa encapsulada apresentou uma maior porcentagem de remoção de Ce^{3+} e La^{3+} .

Assim, pode-se concluir que as biomassas pré-tratadas com CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) e NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) encapsuladas em membrana de celulose podem ser consideradas um bioissorvente promissor e de baixo custo com potencial de aplicação no tratamento de efluentes de indústrias de mineração, visando a remoção e posterior recuperação desses metais para aplicações futuras.

Palavras-chave: Biossorção. Terras-raras. Fungo pigmentado. Pré-tratamento. Biomassa encapsulada. Biomassa imobilizada. Remoção de metais.

ABSTRACT

Biosorption is considered to be an efficient, economically viable and ecologically sustainable technology compared to conventional methods for the removal and recovery of high value-added metals, such as rare earths (TRs), present in industrial effluents. However, the major challenge for the success of this process is to select a biosorbent with high performance, selectivity, availability in large quantity and low cost. In this context, the present study evaluated the biosorption capacity of the cerium and lanthanum elements by the pigmented biomass produced by the fungi *Aspergillus nidulans* (MEL1 mutant) and *Cladosporium sp.* as well as the effect of physical and chemical pre-treatments. Among the biosorbents studied, *A. nidulans* biomass (MEL1 mutant) was selected because it presented a high growth rate ($37.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) as well as a higher removal capacity for Ce^{3+} (27%) and La^{3+} (21%) than *Cladosporium sp.* The results showed that the free biomass pretreated with CaCl_2 (0.5 mol L^{-1} at environment temperature) showed higher biosortive capacity for Ce^{3+} ($q_{\text{max}} = 76.92 \text{ mg g}^{-1}$), while the biomass pretreated with NaOH (0.2 mol L^{-1} at environment temperature) presented higher biosorption for La^{3+} ($q_{\text{max}} = 96.15 \text{ mg g}^{-1}$). In relation to the maintenance of pH in 5.1 during the biosorption process, a 33% and 20% increase in the biosortive capacity of Ce^{3+} and La^{3+} , respectively, was observed, compared to the process without pH adjustment. With the characterization of the biomass by SEM it was possible to observe the irregular and porous nature of the material, which provides a larger surface area and favors the adsorption of the metals on the surface. EDS spectra confirmed the presence of Ce^{3+} and La^{3+} on the biomass surface. FTIR analysis indicated the presence of carboxylic, amine and hydroxyl groups on the cell wall of the fungus, which can interact with metals. The chemical modification of the surface of the biosorbent by methylation and esterification confirmed that the amine and carboxyl groups participate as binding sites for Ce^{3+} and La^{3+} . In order to use pretreated biomasses in a large-scale process, immobilization was carried out in calcium alginate and encapsulation in cellulose membrane. Kinetic studies showed that the equilibrium time for encapsulated or immobilized biomasses (180 minutes) was higher compared to free biomass (90 min), probably due to increased mass transfer resistance in immobilized and encapsulated forms. The experimental data were better adjusted ($r^2 > 0.99$) to the Langmuir model, which describes the monolayer adsorption on a homogeneous surface. It was also observed that the maximum biosorption capacity of Ce^{3+} and La^{3+} for membrane encapsulated and alginate immobilized biomasses was higher compared to free biomass, and the increase varied from 32 to 72%. Comparing the membrane-encapsulated and alginate-immobilized biomasses, it was found that the maximum biosorption capacities were very similar for both metals, however, the encapsulated biomass presented a higher percentage of removal of Ce^{3+} and La^{3+} . Thus, it can be concluded that biomasses pretreated with CaCl_2 (0.5 mol L^{-1} at environment temperature) and NaOH (0.2 mol L^{-1} at environment

temperature) encapsulated in cellulose membrane can be considered a biosorbent promising and low cost with potential of application in the treatment of effluents of mining industries, aiming the removal and subsequent recovery of these metals for future applications.

Keywords: Biosorption. Rare-earth. Pigmented fungus. Pretreatment. Encapsulated biomass. Biomass immobilized. Metal removal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Abundância dos elementos terras-raras na crosta terrestre.....	27
Figura 2.	Aplicações dos metais terras-raras.....	33
Figura 3.	Matriz de criticidade de médio prazo entre o ano 2015 - 2025, mostrando os cinco elementos mais críticos de TRs.....	34
Figura 4.	Representação esquemática dos principais polissacarídeos da parede fúngica. A estrutura indicada apenas simbolicamente com muitos grupos de OH e pequenas moléculas omitidas para maior clareza. Os números em parênteses indicam a composição percentual nas paredes. Não são mostradas as proteínas (6-8 %), lipídios (3-11 %) e a melanina (0-5 %). O grupo amino, indicado aqui como H ₂ N-, pode estar presente como H ₃ N ⁺ -, de acordo com o pH do ambiente.....	45
Figura 5.	Estrutura proposta da melanina.....	46
Figura 6.	Miscelio pigmentado de <i>Aspergillus nidulans</i> (MEL1). Imagem obtida através de microscopia ótica com aumento de 400 vezes.....	48
Figura 7.	Etapas da cinética de adsorção.....	55
Figura 8.	Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	60
Figura 9.	Classificação e representação esquemática das técnicas de imobilização.....	66
Figura 10.	Estrutura da celobiose presente na membrana de celulose.....	69
Figura 11.	Composição de alginatos: (a) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos; (b) cadeia de resíduos de ácidos gulurônicos; (c) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos e ácidos gulurônicos alternados.....	71
Figura 12.	Esquematização da reação de gelificação do alginato de sódio em presença de CaCl ₂	72
Figura 13.	Fluxograma da metodologia experimental utilizada nesse estudo.....	76

Figura 14.	Crescimento do mutante MEL1 do fungo <i>A. nidulans</i> crescido em meio mínimo sólido após 5 dias a 37°C.....	78
Figura 15.	Etapas de cultivo do Mutante MEL1 em meio sólido e líquido.....	79
Figura 16.	Etapas de cultivo de <i>Cladosporium</i> sp. em meio sólido e líquido.....	81
Figura 17.	Cápsula contendo (A) 300 mg de biomassa em um volume de 10 mL de água deionizada para as cinéticas de biossorção e (B) 50 mg de biomassa em um volume de 2 mL de água deionizada para as isotermas de biossorção.....	86
Figura 18.	Formação de imina a partir de um aldeído e um grupo amina.....	90
Figura 19.	Formação de enamina a partir de um aldeído e um grupo amina.....	91
Figura 20.	Formação de ésteres a partir de um ácido carboxílico e um álcool.....	92
Figura 21.	Cultivo do mutante MEL1 após a etapa da pré-cultura (A) e da cultura propriamente dita (B).....	93
Figura 22.	Aspecto das colônias de <i>Cladosporium</i> sp., cultivadas em diferentes meios de cultura após 7 dias de incubação a 28°C.....	94
Figura 23.	Efeito do tempo de contato do processo de adsorção de Ce ³⁺ e La ³⁺ pela biomassa livre dos fungos <i>A. nidulans</i> (MEL1) e <i>Cladosporium</i> sp. Condições: 0,1% do biossorvente em solução de Ce ³⁺ e La ³⁺ de concentração 500 mg L ⁻¹ , t= 180 min, 150 rpm, 28 ± 2°C e pH _{inicial} = 5,6.....	95
Figura 24.	Efeito do tempo de contato na capacidade de biossorção de Ce ³⁺ e La ³⁺ pela biomassa do mutante MEL1 não tratada (H ₂ O destilada a 28 °C) encapsulada em membrana de celulose. Condições: 300 mg do biossorvente adicionado em 10 mL de água deionizada no interior da cápsula, 300 mL de solução de Ce ³⁺ e La ³⁺ de concentração 500 mg L ⁻¹ , 150 rpm, 28 ± 2°C, pH _i = 5,1.....	99
Figura 25.	Efeito do tempo de contato na capacidade de biossorção de Ce ³⁺ (a) e La ³⁺ (b) pela membrana de celulose e a capsula sem	

biomassa. Condições: 300 mg de membrana de celulose (equivalentes aos 300 mg de biomassa) ou cápsula contendo 10 mL de água no seu interior (capsula sem biomassa), 300 mL de solução de Ce^{3+} ou La^{3+} de concentração inicial de 500 mg L^{-1} , 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} 5,1$100

Figura 26. Efeito do tempo de contato na capacidade de bioissorção de Ce^{3+} e La^{3+} utilizando biomassa do mutante MEL1 não tratada (H_2O destilada 28°C) imobilizada em alginato de cálcio. 300 mg do bioissorvente, 300 mL de solução de Ce^{3+} e La^{3+} de concentração inicial a cerca de 500 mg L^{-1} , 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} 5,1$102

Figura 27. Isoterma de bioissorção dos íons Ce^{3+} usando a biomassa do mutante MEL1 submetida aos seguintes pré-tratamentos: A) térmico; B) ácido (HCl); C) básico (NaOH); D) salino (CaCl_2). Condições: 50 mg de biomassa, 50 mL de solução de Ce^{3+} de concentração inicial entre $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5,6, Tempo de contato= 90 min, 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$106

Figura 28. Isoterma de bioissorção dos íons La^{3+} usando a biomassa do mutante MEL1 submetida aos seguintes pré-tratamentos: a) térmico; b) ácido (HCl); C) básico (NaOH); d) salino (CaCl_2). Condições: 50 mg de biomassa, 50 mL de solução de Ce^{3+} de concentração inicial entre $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5,6, Tempo de contato= 90 min, 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$107

Figura 29. Comparação das Isotermas de bioissorção com ajuste e sem ajuste de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para as soluções metálicas contendo os íons a) Ce^{3+} e b) La^{3+} . Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$, Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,1 \pm 0,1$118

Figura 30. Isoterma de bioissorção dos íons a) Ce^{3+} e b) La^{3+} usando a biomassa livre (controle e pré-tratada) e biomassa encapsulada (controle e pré-tratada) do Mutante MEL1. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de contato = 180 min, 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,1 \pm 0,1$124

Figura 31. Isoterma de bioissorção dos íons A) Ce^{3+} e B) La^{3+} usando a biomassa livre (controle e pré-tratada) e biomassa imobilizada (controle e pré-tratada) do Mutante MEL1. Condições: 50 mg de

biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH ajustado em 5,1± 0,1.....128

- Figura 32. Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento com temperatura.....141
- Figura 33. Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento com HCl.....142
- Figura 34. Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento NaOH.....143
- Figura 35. Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento CaCl₂.....144
- Figura 36. Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H₂O destilada a 28 °C) e análise elementar (EDS) antes da biossorção.....151
- Figura 37. Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H₂O destilada a 28 °C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons Ce³⁺151
- Figura 38. Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H₂O destilada a 28 °C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons La³⁺151
- Figura 39. Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada (0,5 mol L⁻¹ CaCl₂ a 28 °C) e análise elementar (EDS) antes da biossorção.152
- Figura 40. Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada (0,5 mol L⁻¹ CaCl₂ a 28 °C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons Ce³⁺152
- Figura 41. Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada (0,2 mol L⁻¹ NaOH a 28 °C) e análise elementar (EDS) antes da biossorção.....153
- Figura 42. Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada (0,2 mol L⁻¹ NaOH a 28 °C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons La³⁺153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Valores dos pHs de precipitação das TRs trivalentes.....	29
Tabela 2.	Principais minérios contendo TRs.....	30
Tabela 3.	Reserva mundial de terras-raras estimadas no ano 2017.....	31
Tabela 4.	Porcentagem de TRs contidos na monazita do Brasil.....	32
Tabela 5.	Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais utilizados para remover metais de sistemas aquosos.....	36
Tabela 6.	Mecanismos e características dos processos de bioissorção.....	40
Tabela 7.	Grupos presentes na biomassa com capacidade para complexar/coordenar metais.....	49
Tabela 8.	Métodos para modificação do adsorvente.....	51
Tabela 9.	Pré- tratamentos aplicados a biomassa do mutante MEL1 de <i>Aspergillus nidulans</i>	81
Tabela 10.	Dados referentes ao cultivo dos fungos e as cinéticas de bioissorção das biomassas de <i>A. nidulans</i> (MEL1) e <i>Cladosporium sp</i>	98
Tabela 11.	Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação para a bioissorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas livre (50 mg de bioissorvente em 50 mL de soluções monometálicas com concentração inicial de 500 mg L ⁻¹ , encapsulada (300 mg do bioissorvente inserido com 10 mL de água deionizada no interior da cápsula, 300 mL de solução monometálica de concentração 500 mg L ⁻¹) e imobilizada (quantidade de esferas correspondente a 300 mg de biomassa, 300 mL de solução monometálica de concentração inicial de 500 mg L ⁻¹), 150 rpm, 28 ± 2°C, pH 5,1.....	103
Tabela 12.	Resultados das isotermas de equilíbrio sem e com ajuste de pH 5,1 ± 0,1 para bioissorção de íons Ce^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L ⁻¹ , Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH = 5,1± 0,1.....	115
Tabela 13.	Resultados das isotermas de equilíbrio sem e com ajuste de pH	

5,1 ± 0,1 para biossorção de íons La³⁺ com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH = 5,1± 0,1.....116

Tabela 14. Resultados das isothermas de equilíbrio para biossorção de íons Ce³⁺ com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min (para biomassa encapsulada), 150 rpm, 28 ± 2 °C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.....121

Tabela 15. Resultados das isothermas de equilíbrio para biossorção de íons La³⁺ com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min (para biomassa encapsulada), 150 rpm, 28 ± 2 °C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.....121

Tabela 16. Resultados das isothermas de equilíbrio para biossorção de íons Ce³⁺ com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min (para biomassa imobilizada), 150 rpm, 28 ± 2°C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.....126

Tabela 17. Resultados das isothermas de equilíbrio para biossorção de íons La³⁺ com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min, 150 rpm, 28 ± 2°C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.....126

Tabela 18. Comparação da Porcentagem de remoção de íons Ce³⁺ pelas biomassas livre, encapsulada e imobilizada do Mutante MEL1, e respectivos desvios.....130

Tabela 19. Comparação da Porcentagem de remoção de íons La³⁺ pelas biomassas livre, encapsulada e imobilizada do Mutante MEL1, e respectivos desvios.....130

Tabela 20. Comparação da capacidade de adsorção para Ce³⁺ e La³⁺ por vários adsorventes.....133

Tabela 21.	Capacidades de bioissorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo bioissorativo para íons Ce^{3+}	134
Tabela 22.	Capacidades de bioissorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo bioissorativo para íons La^{3+}	136
Tabela 23.	Capacidades de bioissorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo bioissorativo para íons Ce^{3+}	147
Tabela 24.	Capacidades de bioissorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo bioissorativo para íons La^{3+}	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMM	Água de Maceração de milho
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia de raios X
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier.
IQ	Instituto de Química
KeV	Quilo elétron-volt
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com fonte de emissão de campo
Min.	Minuto
nº de onda	Número de onda
Rpm	Rotação por minuto
SEM	Scanning elétron microscope
T	Temperatura
T	Tempo
TR	Terras-raras
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UV/Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{eq}	Concentração do metal no equilíbrio
C_f	Concentração final
C_i	Concentração inicial
Ce	Cério
Cl	Cloro
E	Energia de adsorção
E	Potencial de adsorção de Polanyi
K_1	Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem
K_2	Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem
K_i	Constante do modelo cinético de difusão intrapartículas
H	Velocidade de adsorção inicial
K_f	Constante de capacidade de biossorção de Freundlich
K_{id}	Constante de difusão intraparticular
K_L	Constante de Langmuir
M	Massa do biossorvente
N	Número de monocamadas adsorvidas no modelo de adsorção de Freundlich ou número total de dados
Nm	Nanômetro ($1,0 \cdot 10^{-9}$ m)
La	Lantânio
R	Constante universal dos gases perfeitos 8,314 J.mol/K
R^2	Coefficiente de determinação
$pH_{inicial}$	Potencial hidrogeniônico inicial
pK_a	Logaritmo negativo na base 10 da constante de equilíbrio de um ácido
q_{eq}	Capacidade de biossorção no equilíbrio
q_{max}	Capacidade de biossorção máxima

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
1. INTRODUÇÃO.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 Metais terras-raras.....	26
2.2 Bioissorção.....	37
2.3 Bioissorventes: Fungos filamentosos.....	43
2.4 Modificações da superfície do bioissorvente.....	48
2.5 Cinéticas de bioissorção.....	54
2.5.1 Modelos Cinéticos de bioissorção.....	55
2.5.1.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	56
2.5.1.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.....	57
2.5.1.3 Modelo de difusão intraparticular de Webber e Morris.....	58
2.6 Isotermas de bioissorção.....	59
2.6.1 Modelos de isotermas de bioissorção.....	61
2.6.1.1 Modelo de Langmuir para isotermas de bioissorção.....	61
2.6.1.2 Modelo de Freundlich para isotermas de bioissorção.....	62
2.6.1.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich para isoterma bioissorção.....	63
2.7 Imobilização.....	64
2.7.1 Encapsulamento por membrana.....	68
2.7.2 Imobilização em alginato.....	70
3. OBJETIVOS.....	74
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1 Planejamento experimental.....	75
4.2 Fungos utilizados.....	77
4.2.1 Meio de cultura do mutante MEL1.....	77
4.2.1.1 Obtenção da suspensão de esporos do mutante MEL1.....	77
4.2.1.2 Cultivo do mutante MEL1 para obtenção da biomassa pigmentada.....	78
4.2.2 Meios de cultura do fungo <i>Cladosporium sp.</i>	79
4.2.2.1 Obtenção da suspensão de esporos do fungo <i>Cladosporium sp.</i>	80
4.2.2.2 Cultivo do fungo <i>Cladosporium sp.</i> para obtenção da biomassa pigmentada.....	80
4.3 Pré-tratamento da biomassa do mutante MEL1.....	81
4.4 Estudos de bioissorção.....	82
4.4.1 Preparo das soluções monometálicas de Terras-raras.....	82
4.4.2 Quantificação dos metais Ce ³⁺ e La ³⁺	82
4.5 Cinéticas de bioissorção.....	83
4.6 Isotermas de bioissorção.....	84
4.7 Imobilização da biomassa do mutante MEL1.....	85
4.7.1 Encapsulamento da biomassa em membrana de celulose.....	86
4.7.2 Imobilização da biomassa em alginato.....	87
4.8 Estudos da superfície da biomassa.....	88
4.8.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	89

4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com fonte de emissão de campo acoplado à espectroscopia de dispersão de raios-X (MEV-FEG/EDS).....	89
4.8.3 Modificação de grupos funcionais por tratamento químico da biomassa do mutante MEL1.....	89
4.8.3.1 Análise dos grupos funcionais envolvidos na biossorção.....	89
4.8.3.1.1 Metilação dos grupos amina.....	90
4.8.3.1.2 Esterificação dos grupos carboxílicos.....	91
5. RESULTADOS E DISCUSSAO.....	93
5.1 Produção da biomassa pigmentada pelo mutante MEL1.....	93
5.2 Avaliação do crescimento do fungo <i>Cladosporium sp.</i> em diferentes meios de cultura.....	93
5.3 Estudo cinético da adsorção de Ce³⁺ e La³⁺, utilizando a biomassa livre dos fungos <i>A. nidulans</i> (MEL1) e <i>Cladosporium sp.</i>.....	95
5.4 Seleção do biossorvente com maior capacidade ligante do metal....	97
5.5 Estudo cinético da adsorção de Ce³⁺, La³⁺, utilizando a biomassa do mutante MEL1 encapsulada em membrana de celulose.....	98
5.6 Cinética de biossorção para os íons Ce³⁺ e La³⁺, utilizando a biomassa do mutante MEL1 imobilizada em alginato.....	101
5.7 Ajuste da cinética do processo de biossorção.....	103
5.8 Isoterma de biossorção para os íons Ce³⁺ e La³⁺ utilizando a biomassa livre do mutante MEL1 submetida à pré-tratamentos.....	104
5.8.1 Ajuste das isotermas de biossorção.....	108
5.9 Isoterma de biossorção com ajuste de pH para os íons Ce³⁺ e La³⁺ utilizando a biomassa livre controle e pré-tratada do mutante MEL1.....	117
5.10 Isoterma de biossorção para os íons Ce³⁺ e La³⁺ utilizando a biomassa do mutante MEL1 na forma encapsulada em membrana.....	123
5.11 Isoterma de biossorção para os íons Ce³⁺ e La³⁺ utilizando a biomassa do mutante MEL1 na forma imobilizada em alginato.....	127
5.12 Remoção dos íons Ce³⁺ e La³⁺ pelos biossorventes estudados.....	131
5.13 Comparação da capacidade biossortiva da biomassa do mutante MEL1 com outros biossorventes.....	135
5.14 Estudo da superfície química dos biossorventes.....	140
5.14.1 Análise por FTIR da biomassa fúngica antes e depois dos Pré-tratamentos.....	140
5.14.2 Modificação de grupos funcionais por tratamento químico da biomassa do mutante MEL1.....	147
5.15 Análises de MEV-FEG/ EDS.....	150
6. CONCLUSÕES.....	154
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	156
REFERÊNCIAS.....	157
APÊNDICES.....	185

1. INTRODUÇÃO

A medida que as inovações tecnológicas continuam avançando, os elementos TRs tornam-se essenciais para muitas aplicações, como ímãs permanentes de alta intensidade para motores elétricos, equipamentos de áudio e eletrônicos (Nd, Sm, Dy, Pr, Tb); como componentes de vidros especiais para lentes ópticas (Ce, La, Nd); catalisadores de automóveis (Ce, La, Nd); material luminescente (“fósforos”) para lâmpadas fluorescentes ou halógenas, películas de raios X e agentes de contraste para ressonância magnética (Y, Er, Tb, La, Gd, Ce); baterias e sistemas de estocagem de hidrogênio (ligas de La); aditivos de combustíveis (Ce); células de combustível (La, Y); pigmentos (La e Ce); refrigeração magnética (Gd); catalisadores para o refino do petróleo (misturas TR); catalisadores para automóveis (Ce, La, Nd); na fabricação de fibra óptica e laser (La, Er, Y) (MARTINS; ISOLANI, 2005; MASSARI; RUBERTI, 2013; BINNEMANS *et al.*, 2013a; HABIB; WENZEL, 2014). A crescente demanda global das TR, as restrições à exportação impostas pela China, o consumo acelerado das reservas naturais disponíveis e a ausência de depósitos economicamente exploráveis, torna necessário o desenvolvimento de tecnologias focadas na recuperação das TRs a partir da reciclagem comercial da sucata de produtos eletrônicos e/ou aproveitamento dos resíduos (efluentes) da indústria de mineração (MASSARI; RUBERTI, 2013; BINNEMANS *et al.*, 2013a, b, c; HABIB; WENZEL, 2014).

O processo de biossorção é um processo físico-químico alternativo aos métodos convencionais comumente utilizados (Extração por solvente, cristalização e precipitação fraccionada, troca iônica, óxido-redução), que permite a remoção de íons metálicos em baixas concentrações a partir de efluentes industriais e soluções aquosas (BINNEMANS *et al.*, 2013b; IZATT *et al.*, 2016). A avaliação do potencial total da biossorção geralmente se concentra no estudo de fatores que influenciam o processo. Entre eles incluem-se o pH, concentração inicial de soluto, presença de outros íons, temperatura, tipo de biomassa, dosagem da biomassa, pré-tratamento da biomassa, imobilização e tempo de contato. Um fator importante que tem incentivado a investigação do processo biossortivo é o tipo de biossorvente utilizado. Na literatura há uma grande

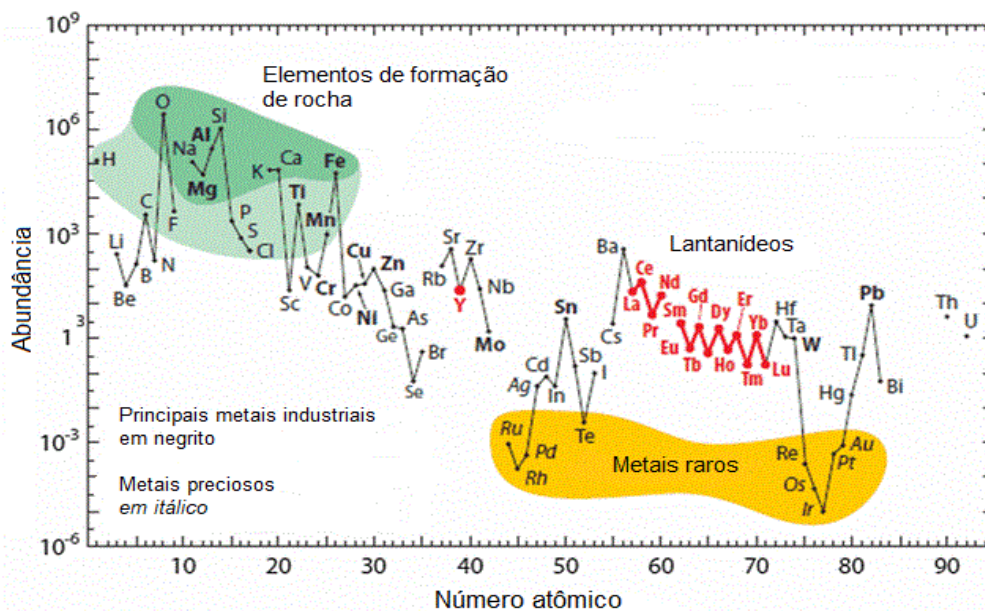
diversidade de materiais biológicos que têm sido investigados como bioissorventes, os que incluem biomassa microbiana (bactérias, archaea, cianobactérias, fungos filamentosos e leveduras), algas, resíduos industriais e agrícolas (cascas de frutas e vegetais, serragem, cascas de árvores, sementes) e outros (PARK *et al.*, 2010). O uso de bioissorventes de origem microbiana, particularmente de fungos filamentosos, confere ao processo bioissorutivo certas vantagens relacionadas ao custo-benefício. Por exemplo, o fácil cultivo e a obtenção de biomassa de maneira barata em quantidades substanciais como um subproduto dos processos de fermentação industrial. Outra vantagem no uso da biomassa fúngica está relacionada à alta porcentagem de material celular, pois é a parede celular que desempenha um papel importante na sorção de metais (YAN; VIRARAGHAVAN, 2003; WANG; CHENG, 2009; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). O desempenho da biomassa pode ser influenciado pelo pré-tratamento e sua imobilização. Os tratamentos físicos ou químicos da biomassa fúngica podem modificar as características superficiais, expondo ou destruindo sítios ativos na parede celular e, como consequência, aumentando ou diminuindo a capacidade de adsorção dos íons metálicos, respectivamente (DOSTÁLEK, 2011). A imobilização da biomassa em estruturas rígidas criaria um material com tamanho de partícula certo, rigidez e porosidade necessárias para uso em processos de larga escala (VIRARAGHAVAN; SRINIVASAN, 2011). Desta forma, a busca por tecnologias alternativas e inovadoras de tratamento tem focado a atenção no uso de materiais adsorventes de baixo custo, que pré-tratados e imobilizados, permitiram obter um material com potencial de aplicação para remover/recuperar íons metálicos em efluentes industriais. Esta é a hipótese que se pretende demonstrar nesta tese.

2. REVISAO BIBLIOGRAFICA

2.1 Metais terras-raras

Os elementos Terras-raras (TRs) correspondem a um grupo de 15 elementos químicos denominados lantanídeos, que se estende do Lantânio (Z=57) ao Lutécio (Z=71), além dos elementos escândio (Z=21) e o Ítrio (Z=39), quimicamente semelhantes aos elementos lantanídeos e tipicamente incluídos como elementos terras-raras (CASTOR; HEDRICK, 2006; DUTTA *et al.*, 2016). São classificadas usualmente em dois grupos, de acordo com as diferenças em suas propriedades químicas: a fração leve compreendendo os elementos escândio (Sc), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), e a fração pesada onde estão contidos os elementos gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (VIERA; LINS, 1997; LONG, *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2016). Segundo CORNELL (1993), esses elementos não são particularmente raros quanto o nome do grupo sugere, foram chamados de TRs porque a maioria dos elementos que o conformam foram identificados como componentes de óxidos em minerais aparentemente raros e para distingui-los dos elementos alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr). Todos os elementos com exceção do promécio (Pm) estão disponíveis na natureza e encontrados comumente juntos. As maiorias destes elementos são mais abundantes do que muitos outros metais como, por exemplo, o cobre, zinco, níquel, crômio e chumbo (GOLEV *et al.*, 2014). Mesmo as dois TRs menos abundantes (Tm, Lu), são quase 200 vezes mais comuns que o ouro. Dentro do grupo das TRs, o cério, neodímio e lantânio são os elementos mais abundantes na crosta terrestre (HAXEL *et al.*, 2002; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005). A **Figura 1** fornece a abundância (fração do átomo) dos elementos químicos na crosta terrestre em função do número atômico.

Figura 1 - Abundância dos elementos terras-raras na crosta terrestre.



Fonte: HAXEL *et al.*, 2002.

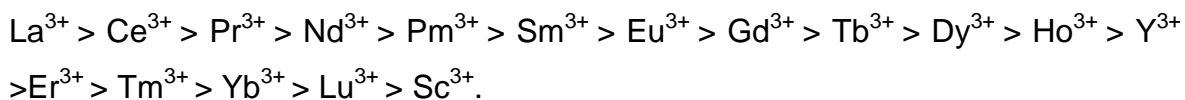
As propriedades físicas e químicas dos lantanídeos são notavelmente semelhantes em função de sua configuração eletrônica. Em termos de valência de configuração os elementos lantanídeos possuem dois elétrons no orbital 6s mais externo e uma ocupação variável do nível 4f (excetuando o lantânio que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental), resultando na configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (MARTIN; SOLANI, 2005).

A química das TRs é essencialmente iônica e seu comportamento é determinado principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Em condições geológicas, o estado de oxidação trivalente é o mais característico para todas as TRs e o mais estável termodinamicamente. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados R^{2+} e R^{4+} , mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes. Além de um estado de oxidação trivalente, Sm, Eu e Yb exibem bivalência, enquanto Ce, Pr e Tb podem ocorrer no estado tetravalente. Outros lantanídeos como Sc, Y, La, Gd e Lu formam apenas íons R^{3+} , pois a retirada de três elétrons conduz à configuração do gás nobre (ABRÃO, 1994).

Uma propriedade particular das TRs é a contração lantanídica que permite a diminuição constante do raio iônico conforme o aumento do número atômico de lantânio para lutécio, o que leva ao preenchimento gradual do orbital interno 4f (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005; SOUSA-FILHO; SERRA, 2014). A causa principal da contração lantanídica é a blindagem imperfeita de um orbital por outro

no mesmo orbital f, observando assim uma mudança na química destes elementos (ABRÃO, 1994; MARTIN; SOLANI, 2005). Por exemplo, a basicidade produto da contração lantanídica decresce ao longo da série, e esta diferença de basicidade é relevante para os processos de extração metalúrgica, através da separação por métodos de fracionamento (MARTIN; SOLANI, 2005; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005).

Enquanto à basicidade, é uma consequência da contração lantanídica e esta relacionada ao tamanho do raio iônico. Diz-se que os elementos do grupo das TRs são mais básicos do que os elementos do Grupo III, mas menos do que os alcalino-terrosos. Por exemplo, o hidróxido de lantânio é considerado tão básico quanto o hidróxido de amônio (ABRÃO, 1994). Na ordem decrescente de basicidade são organizados da seguinte forma:



A basicidade dos elementos lantanídeos, também pode ser afetada pelo estado de oxidação do elemento; maior basicidade para elementos trivalentes, um pouco maior para os elementos bivalentes e um pouco menor para os tetravalentes (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005). A diminuição da basicidade é responsável pela separação destes elementos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades ao longo da série (MARTIN; SOLANI, 2005). As comparações de basicidade para as TRs também podem ser feitas em termos dos valores de pH, esta comparação, do ponto de vista experimental, é muito importante, pois permite conhecer os pH de precipitação para as diferentes formas de TRS (MOELLER; KREMERS, 1944; ABRÃO, 1994). Os valores do pH de precipitação de algumas das TRs trivalentes são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Valores dos pHs de precipitação das TRs trivalentes.

Elemento	pH			
	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	C ₂ H ₃ O ₂	SO ₄ ⁻
La	7,82	8,03	7,93	7,61
Ce	7,60	7,41	7,77	7,35
Pr	7,35	7,05	7,66	7,17
Nd	7,31	7,40	7,59	6,95
Sm	6,92	6,83	7,40	6,70
Eu	6,82	-	7,18	6,68
Gd	6,83	-	7,10	6,75
Y	6,95	6,78	6,83	6,83
Er	6,76	-	6,59	6,50
Tm	6,40	-	6,53	6,21
Yb	6,30	-	6,50	6,18
Lu	6,30	-	6,46	6,18
Sc	-	-	6,10	-

Fonte: Adaptado de ABRÃO, 1994 e MOELLER; KREMERS, 1944.

As TRs nunca são encontradas como metais puros, ao contrário, são encontrados em uma variedade de minerais preferencialmente na forma de carbonatos, óxidos, silicatos, fosfatos e haletos (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; DUTTA *et al.*, 2016). Atualmente são conhecidos cerca de 250 minérios contendo TRs, mas não como constituintes essenciais. Desse total, 55 são os mais comuns (VIERA; LINS, 1997; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Uma listagem de alguns dos principais minérios portadores de terras raras, juntamente com fórmulas químicas e o conteúdo de óxido de terras raras associadas são apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Principais minérios contendo TRs.

Forma química	Minério	Fórmula química	% peso aproximado de OTRs
ÓXIDO	Cerianita	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th})\text{O}_2$	63
	Fergusonita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{NbO}_4$	53
	Loparita	$(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$	30
	Samarskita	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{U}, \text{Th}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$	24
Carbonatos	Ancilita	$\text{Sr}(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	46 – 53
	Bastnasita	$(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$	70 - 74
	Parisita	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	59
	Sinchisita	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	49 – 52
Fosfatos	Britholita	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5 (\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3 (\text{OH}, \text{F})$	56
	Churchita	$\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51
	Florencita	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	32
	Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	35 - 71
	Rabdofanita	$(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65
	Xenotima	YPO_4	52 – 67
Silicatos	Allanita	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	38
	Cerita	$\text{Ce}_9 \text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_2)_6 [(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$	70
	Cheralita	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$	31
	Chevkinita	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	42
	Gadolinita	$\text{Y}_2 \text{Fe}^{2+}\text{Be}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$	40 – 60
Haletos	Fluocerita	$(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$	83
	Gagarinita	$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$	38

Fonte: LONG *et al.*, 2012; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; ANTONIASSI, 2017.

Outros minérios contendo TRs, como apatita, eudalita, florenita, perovskita, zircão são considerados potenciais recursos para obtenção de TRs (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005). A produção conhecida de terras-raras é obtida principalmente de seis fontes: monazita, bastnaesita, xenotima, loparita, apatita e argilas iônicas. Destes, a bastnaesita, monazita e xenotima, são consideradas as fontes principais para extração de TRs, representando 95% das reservas conhecidas de TRs do mundo (VIERA; LINS, 1997; MASSARI; RUBERTI, 2013; CHELGANI *et al.*, 2015). Estas fontes principais de TRs estão localizadas na China e os Estados Unidos HAXEL *et al.*, 2002.

A bastnaesita é um fluorocarbonato de terras-raras com pouca presença de tório (elemento radioativo), contém de 70% de óxido de TR em sua composição, majoritariamente os elementos da fração leve das terras-raras (Ce, La, Nd, Pr).

Apresentando: 32% de La, 49% de Ce, 4,4 de Pr e 13,5% de Nd (VIERA; LINS, 1997; HABASHI, 2013).

A monazita é um ortofosfato com conteúdo de óxidos de TRs bastante semelhante à bastnaesita, contém de 70% de óxido de terras-raras em sua composição. A monazita apresenta: 23% de La, 46,5% de Ce, 5,1 de Pr, 18,4% de Nd. Geralmente também contém tório e/ou urânio em quantidades muito baixas, o que pode tornar ao mineral radioativo (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2005; HABASHI, 2013).

A xenotima é um mineral de fosfato de ítrio e outros elementos da fração pesada das terras-raras, com 67% de óxido de TRs e teores de Ce, La, Pr, Nd muito inferiores a monazita ou bastnaesita. A xenotima é uma fonte importante da fração pesada das terras-raras, juntamente com as argilas iônicas (VIERA; LINS, 1997; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Estima-se que as reservas globais de minérios de terras raras totalizam 120 milhões de toneladas, concentradas em poucos países (China, Brasil, Tailândia, Rússia, Austrália, EUA, Índia e outros), sendo que a China ocupa a primeira posição, com 37%. O maior depósito de terras raras do mundo (mina Bayon Obo), esta localizado nas regiões da Mongólia interior (China), contendo 44 milhões de toneladas de reservas de terras raras na forma de minério de bastnaesita. A **Tabela 3** apresenta as reservas mundiais de TRs, a distribuição porcentual registradas no ano 2017, assim como os principais países produtores (OBER, 2018).

Tabela 3 - Reserva mundial de terras-raras estimadas no ano 2017.

País	Reserva Mundial	
	(10 ³ tonelada)	%
Austrália	3,400	2,83
Brasil	22,000	18,33
China	44,000	36,67
Índia	6,900	5,75
Rússia	18,000	14,87
Vietnam	22,000	18,33
Outros	4,760	3,96
Total	120,000	100

Fonte: OBER, 2018.

Dentre os países com importantes reservas de TRs, destaca-se o Brasil. De acordo com os dados mais recentes da US Geological Survey (OBER, 2018), as reservas de TRS totalizam 22.000.000 t (**Tabela 3**). No Brasil, a exploração das terras-raras iniciou-se ao final do século XX, com a retirada de monazita da praia de Prado na Bahia (SOUSA-FILHO; SERRA, 2014). Segundo LOUREIRO (1994), o Brasil tem o enorme potencial para produzir TRs, destacando a existência de três depósitos (Catalão I (GO), Araxá (MG) e Poços de Caldas – Morro do Ferro) e numerosas ocorrências (LIMA, 2012; LOURERIO: SANTOS, 2013). As ocorrências de TRs situam-se principalmente ao longo da zona litoral dos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia. Outras zonas de ocorrência encontra-se em: Catalão (GO), Araxá (MG), Poços de Caldas (MG), Tapira (MG), Vale do Sapucaí (MG), Jacupiranga (SP), Mato Preto (PR), São Francisco do Itabapoana (RJ). Outras reservas, ainda não aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), encontram-se na província mineral de Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM), e Catalão (GO) (LOURERIO: SANTOS, 2013; ANDRADE, 2015). A monazita é o principal depósito minério de TRs no Brasil, constituído principalmente por cério, lantânio e neodímio e outros metais em pequenas porcentagens, como mostrado na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Porcentagem de TRs contidos na monazita do Brasil.

Elemento	% em monazita	Elemento	% em monazita
Cério	47,00	Gadólínio	1,00
Lantânio	24,00	Disprósio	0,40
Neodímio	18,50	Érbio	0,10
Preseodímio	4,50	Európio	0,10
Samário	3,00	Térbio	0,10
Ítrio	1,40	Itérbio	0,02

Fonte: Modificado de CASTOR; HEDRICK, 2006; KUMARI *et al.*, 2015.

No Plano Nacional de Mineração - 2030 do Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME - 2010), os metais de TRs estão classificados como “minerais estratégicos”, associado ao conceito de minerais escassos, essenciais ou críticos para o país. De acordo ao PNM – 2030, as TRs, são minério cuja demanda é

crecente e que deverá se expandir ainda mais nas próximas décadas por causa do uso em produtos de alta tecnologia (MME, 2010).

Devido a suas diversas propriedades químicas, elétricas, metalúrgicas, magnéticas, ópticas e catalíticas, os elementos TRs são essenciais para a fabricação de um conjunto diversificado e em expansão de produtos e dispositivos eletrônicos de alta tecnologia (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; DUTTA *et al.*, 2016; PAULICK; MACHACEK, 2017). A demanda por TRs é altamente variável e várias combinações de elementos são usadas em diferentes indústrias. A **Figura 2** mostra as diversas aplicações dos metais terras-raras.

Figura 2 - Aplicações dos metais terras-raras.

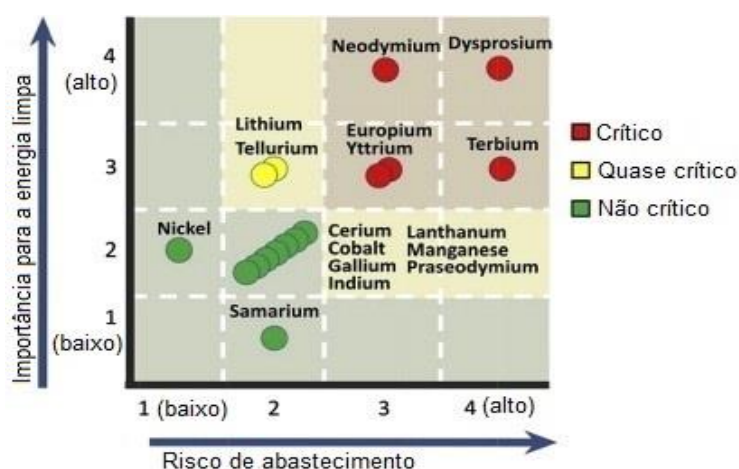


Adaptado de: <https://etn-demeter.eu/what-are-rare-earth-elements-rees/>.

Apesar de suas propriedades químicas básicas semelhantes, cada TR exibe características únicas para aplicações específicas e, geralmente não pode ser substituído por outro (GOLEV *et al.*, 2014). Por exemplo, os fabricantes de fósforo necessitam de térbio (Tb) e európio (Eu), dois dos menos abundantes TRs e, portanto, serão mais afetados por questões de fornecimento de TRs do que um fabricante de catalisadores requerendo lantânio (La) e cério (Ce), que são uma ordem de magnitude mais abundante (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Como resultado da especificidade, os elementos de TRs são considerados o grupo de matérias prima mais críticas, devido à falta de substitutos compatíveis e a monopolização das fontes de fornecimento (GOLEV *et al.*, 2014). De acordo com o relatório apresentado pelo Departamento de Energia dos EUA (U.S DOE, 2011), o grupo de TRs críticos compreende cinco elementos: neodímio, európio, térbio, disprósio e ítrio. A **Figura 3** ilustra a matriz de criticidade de médio prazo, mostrando os cinco elementos mais críticos de TRs.

Figura 3 - Matriz de criticidade de médio prazo entre o ano 2015 - 2025, mostrando os cinco elementos mais críticos de TRs.



Fonte: U.S DOE, 2011.

Além de possuir os maiores depósitos de TRs, a China é o maior fornecedor de TRs. Entrou gradualmente no mercado internacional de terras raras desde os anos 80, e sua produção manteve-se em posição de liderança absoluta desde 1986. Atualmente produz 105.000 t/ano de terras-raras, representando o 81% da oferta mundial (OBER, 2018).

Desde 2010, a dominação absoluta da China na produção de TRs, agravada pelo aumento nos impostos de exportação e a redução significativa nas cotas de exportação levantou preocupações severas de assegurar o suprimento de TRs em alguns países como EUA, Japão, União Europeia, entre outros. Isso resultou em aumentos vertiginosos nos preços e déficit de oferta para a maioria das TRs, levando a inúmeras novas empresas de TRs em todo o mundo a realizar investimentos em explorações geológicas adicionais e desenvolvimento de tecnologia. Ao mesmo tempo, as dificuldades de fornecimento forçaram os

usuários a jusante das TRs a investir no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem e opções de reutilização para esses elementos (GOLEV *et al.*, 2014). O alto valor de mercado que os elementos de TRs apresentam se deve principalmente aos custosos e complexos processos de extração, separação e purificação (DUTTA *et al.*, 2016).

O crescimento na demanda por esses materiais é certamente um fator preocupante em muitos países. Outros fatores como o rápido consumo das reservas naturais disponíveis e a ausência de depósitos economicamente exploráveis, tornam necessário o desenvolvimento de tecnologias focadas na recuperação de metais terras-raras, a partir recursos de origem antropogênico, como resíduos sólidos urbanos, aterros sanitários, solos metalíferos, reciclagem comercial da sucata de produtos eletrônicos e águas residuais industriais (MASSARI; RUBERTI, 2013; BINNEMANS *et al.*, 2013a, b, c; GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018).

A necessidade de reciclagem é, em parte, impulsionada pelo rápido aumento na demanda e escassez de recursos, combinado com questões de segurança do abastecimento, um problema exacerbado pelas restrições adicionais de exportação impostas pela China (BINNEMANS *et al.*, 2013a). A opção de reciclagem, no entanto, oferece várias vantagens, incluindo menor impacto ambiental, menor dependência da exportação chinesa e os materiais de alimentação podem estar livres de contaminantes radioativos (por exemplo, Th e U) (HAQUE *et al.*, 2014). Na realidade, a reciclagem comercial de TRs ainda é extremamente baixa. Apesar da existência de uma vasta literatura que lida com esforços de pesquisa (principalmente em escala de laboratório) sobre reciclagem de TRs, é difícil conseguir levar o processo a escala industrial. Isso se deve principalmente às dificuldades tecnológicas e, principalmente, a falta de incentivos (BINNEMANS *et al.*, 2013b).

O risco de fornecimento de alguns elementos de terras-raras é um fator estimulante para o desenvolvimento de métodos inovadores de reciclagem de TRs presentes em concentrações baixas, mas em volumes muito grandes em uma infinidade de resíduos de processos industriais como fosfogesso, resíduos de bauxita (lama vermelha), rejeitos de minas, cinzas de carvão, cinzas de incineradores e correntes de águas residuais (efluentes da indústria de mineração) (BINNEMANS *et al.*, 2015; TAYAR, 2018). As águas residuais da

indústria de mineração são fontes importantes de metais terras-raras, mas o potencial desse fluxo de resíduos para a recuperação de TRs tem sido pouco explorado.

Existem vários métodos que são utilizados para separar, purificar e pré-concentrar as TRs, tais como cristalização e precipitação fracionada, troca iônica, extração por solventes, oxidação/redução e o tratamento eletroquímico (BINNEMANS *et al.*, 2013b; IZATT *et al.*, 2016). Entretanto, a aplicação desses processos de tratamento é por vezes limitada, devido a restrições tecnológicas ou econômicas, o que os torna inexecutáveis para serem utilizados em larga escala. A **Tabela 5** resume as principais vantagens e desvantagens dos métodos comumente utilizados.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais utilizados para remover metais de sistemas aquosos.

Método	Desvantagens	Vantagens
Precipitação química	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil separação; - Produz resíduos sólidos; - Pouco eficaz para concentrações baixas de metal (1-100 mg/L) 	<ul style="list-style-type: none"> - Simplicidade; - Relativamente barato.
Tratamento eletroquímico	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicável em altas concentrações de metal; - Sensível à presença de Interferentes; - Pouco eficaz para concentrações baixas de metal (1-100 mg L⁻¹). 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto índice de recuperação do metal.
Osmose inversa	<ul style="list-style-type: none"> - Alto consumo de energia; - Aplicação de altas pressões (20–100 bar); - Pouca durabilidade das membranas; - Alto custo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Efluente puro, disponível para reciclagem; - Eficaz a altas temperaturas.
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> - Sensível à presença de interferentes; - Resinas de alto custo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nenhuma geração de lodo; - Possível recuperação do metal.

Fonte: BARAKAT, 2011; BINNEMANS *et al.*, 2013b.

Embora muitas técnicas possam ser empregadas para o tratamento de águas residuais contendo metais, é importante observar que a seleção do tratamento mais adequado depende da concentração inicial do metal e do desempenho geral do tratamento comparado a outras tecnologias (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Os processos convencionais são mais adequados para o tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de metal. Por outro lado, em baixas concentrações, essas técnicas tornaram-se custosas, não eficientes ou requerem o uso de condições agressivas (DEMIRBAS, 2008). Diante disso, surgiu a necessidade de desenvolver métodos mais efetivos e econômicos para remover terras-raras de sistemas aquosos, como por exemplo, efluentes de indústrias de mineração (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997). Dentre os vários métodos disponíveis, a bioissorção constitui uma alternativa mais promissora por ser considerada uma tecnologia eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável (ZOUBOULIS; LOUKIDOU; MATIS, 2004; DAS; DAS, 2013).

2.2 Bioissorção

A evidência do uso de biomassa como um material para descontaminação ambiental existe desde o início do século XX, quando ARDEN; LOCKETT (1914) descobriram que certos tipos de bactérias (M-7) vivas eram capazes de recuperar nitrogênio e fósforo do esgoto bruto quando era misturado em um tanque de aeração (ALLEMAN; PRAKASAM, 1983; SAMEERA *et al.*, 2011). No entanto, quase quatro décadas depois, ULLRICH; SMITH (1951) desenvolveu um novo e melhorado processo para o tratamento de esgoto e resíduos de origem doméstica, o qual era constituído por um sistema de lodos ativados de tipo biológico colocado em contato íntimo com o esgoto não tratado (ULLRICH; SMITH, 1951; SAWYER, 1965). O processo é estruturado em torno do conceito de bioacumulação e ainda é amplamente utilizado em plantas de tratamento de águas residuais (LESMANA *et al.*, 2009; SAMEERA *et al.*, 2011). Não foi até o final dos anos 1970, quando os cientistas notaram a característica de sequestro na biomassa morta também apresentava capacidade de ligar metais na superfície, o que resultou em uma mudança no conceito de bioacumulação para a bioissorção (SAMEERA *et al.*, 2011). Uma grande contribuição para a história da bioissorção foi feita a partir de 1990, pelo grupo de pesquisa do prof. Bohumil

Volesky, da Universidade McGill, no Canadá. Seus trabalhos forneceram muitas bases teóricas e avaliações do desempenho do processo biossorbitivo, além de fazer as primeiras tentativas de comercializá-lo (LESMANA *et al.*, 2009; CHOJNACKA, 2010). Volesky (1990) em seu livro **Biosorption of Heavy Metals** definiu o conceito de biossorção como:

“Capacidade que tem certos tipos de biomassa microbiana (bactérias, fungos, leveduras e microalgas) para reter quantidades relativamente altas de íons metálicos pela sorção/complexação passiva”.

De um modo geral, pode-se dizer que a biossorção é definida como um processo físico-químico no qual, sólidos de origem biológica (biomassa) são usados para concentrar superficialmente íons metálicos existentes num ambiente aquoso, por meio de ligações passivas que não envolva energia metabólica (COSSHICH, 2000; LESMANA *et al.*, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014). O conceito mais atual de biossorção inclui a utilização de subprodutos ou materiais residuais de processos industriais de larga escala (AHALYA: RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003), como exemplo, resíduos industriais (fermentação, lamas anaeróbias) (HAWARI; MULLIGAN, 2006; ZHANG *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2016), resíduos agrícolas (palha de arroz, farelo de trigo, polpa de beterraba, casca de soja, casca de amendoim, fibra de coco, resíduos de chá, serragem, casca de banana, casca de melancia, bagaço de cana, resíduo de repolho) (WITEK-KROWIAK., *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; TAŞAR *et al.*, 2014; YUVARAJA *et al.*, 2014; HOSSAIN *et al.* 2014).

O uso de biomassa inativa (morta) na biossorção é mais vantajoso para o tratamento de águas residuais, pois não é afetada pela toxicidade do metal, não requer um fornecimento de nutrientes e pode ser regenerado e reutilizado por muitos ciclos (AKSU, 2002). As principais vantagens da biossorção em relação aos métodos de tratamento convencionais incluem (AHALYA: RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003; SAMEERA *et al.*, 2011) :

- Baixo custo operacional;
- Alta eficiência no tratamento de efluentes diluídos;
- Eliminação seletiva de metais pesados sob ampla faixa de pH;
- Minimização do volume de lodo químico e / ou biológico;
- Nenhum requerimento nutricional quando a biomassa se encontra inativa;

- Regeneração do bioissorvente.

Essas vantagens têm servido como incentivo para o desenvolvimento do processo de bioissorção em larga escala visando a diminuição da poluição, a recuperação e reutilização de metais presentes em efluentes industriais (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; CHOJNACKA, 2010). Da mesma forma, prevê-se que o processo de bioissorção seja uma tecnologia promissora para remover outros contaminantes como corantes e produtos farmacêuticos (LESMANA *et al.*, 2009).

O processo de bioissorção envolve duas fases: sólida (sorvente ou bioissorvente) e líquida (solvente, normalmente água), contendo a espécie a ser sorvida (sorbato, íons metálicos). Este processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorbato dissolvido em solução e a concentração do adsorbato presente no bioissorvente (concentração de equilíbrio) promovida pela saturação do adsorbato sobre o bioissorvente. O grau de afinidade do sorbato pelo adsorvente determina sua distribuição entre as fases sólida e líquida (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003; FARIAS, 2014). Os mecanismos pelos quais a biomassa captura os íons metálicos são descritos na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Mecanismos e características dos processos de bioadsorção.

Tipo de adsorção	Mecanismo	Características
Química	Complexação	Formação de compostos devido à associação de duas ou mais espécies.
Química	Coordenação	Átomo central de um complexo unido a outros átomos por ligações covalentes
Química	Quelação	Formam-se quelatos que são complexos nos quais há um composto orgânico ligado ao metal
Química	Troca iônica	Intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas com a perda ou ganho de elétron.
Física	Adsorção	Moléculas ligam-se a uma superfície sólida, devido às interações eletrostáticas.
Física	Microprecipitação	Ocorre quando há variação nas condições do sistema próximo da superfície da biomassa, como exemplo, a variação do pH que pode levar a uma precipitação.

Fonte: CONICELLI, 2017.

A remoção de metais é fortemente influenciada por parâmetros físico-químicos que afetam a capacidade do bioadsorvente para sequestrar metais do ambiente aquoso (VOLESKY, 1990). Os seguintes fatores afetam o processo de bioadsorção (AKSU; SAG; KUTSAL, 1992; VEGLIO; BEOLCHINI, 1997; GAO; WANG, 2007; DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008; FAROOQ *et al.*, 2010; ABBAS *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014; WON *et al.*, 2014; SULAIMAN, 2015):

pH da solução: Entre todos os parâmetros, o pH da solução é considerado um dos mais importantes fatores ambientais que afetam o processo bioadsorvente. Este fator é capaz de influenciar não só o estado de dissociação do local de ligação, mas também a química da solução do metal alvo em termos de hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, potenciais redox, precipitação, especiação e a disponibilidade do metal para bioadsorção

(ESPOSITO; PAGNANELLI; VEGLIÒ, 2002). (FIOL et al., 2006; MACK *et al.*, 2007). Isso explica a sorção específica de algumas espécies de metal ao invés de outras, em diferentes condições de pH (GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ; 2003). A biossorção de cations de metais basicos geralmente ocorre na faixa de pH 3-7. De acordo a MADRID; CAMARA (1997), resposta dos íons metálicos a um processo de biossorção permitiu a classificacao de íons metálicos em três classes, dependendo de seu comportamento em um pH especifico. Os metais da classe I (Al^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} e Zn^{2+}) estão fortemente ligados a pH quase neutro, mas não estão ligados ou são facilmente removidos do biossorvente a $\text{pH} < 2$. Acredita-se que isso seja devido a interações eletrostáticas entre os íons metálicos após a ionização de grupos funcionais químicos, como os carboxilatos, nesses valores de pH quase neutros (MACK *et al.*, 2007). Os metais de classe II (PtCl_4^{2-} , CrO_4^{2-} e SeO_4^{2-}) exibem o comportamento oposto aos metais de classe I (MADRID; CAMARA, 1997). Eles estão fortemente ligados em pH baixo e fracamente em $\text{pH} > 5$ (MACK *et al.*, 2007). Os metais Classe III são os mais fortemente ligados de todos os metais, já que sua ligação é independente do pH (Ag^+ , Hg^{2+} e AuCl_4^-) (MADRID; CAMARA, 1997). A maioria dos íons metálicos presentes como ânions em solução se enquadram nas classes II e III (MACK *et al.*, 2007).

Temperatura do sistema: a eficiência de biossorção permanece inalterada na faixa de 20 a 35 °C. A alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança principalmente da constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode afetar a solubilidade do adsorbato e ocasionar aumento da energia cinética, a mobilidade da espécie metálica, a taxa de difusão intraparticular do adsorbato.

Pré-tratamento efetuado na biomassa: a capacidade de adsorção de uma biomassa normalmente pode ser melhorada pelo pré-tratamento usando métodos físicos ou químicos. Quimicamente, a modificação é geralmente realizada adicionando-se alguns produtos químicos como: NaOH, HCl, CaCl_2 , CH_3OH , CH_2O_2 , CH_2O ou outros produtos químicos, enquanto que no método físico, o pré-tratamento pode ser autoclavagem, secagem, liofilização e fervura (LESMANA *et al.*, 2009; MACEK; MACKOVA, 2011. A aplicacao de pré-tratamentos na biomassa, além de permitir a substituição de grupos funcionais especificos, pode remover as impurezas presentes na superficie da biomassa.

Propriedades do adsorvente: A natureza físico-química da biomassa é fator determinante. A capacidade de adsorção e a taxa de retenção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do biosorvente e da natureza do material.

Concentração de adsorvente: A dosagem de um biosorvente influencia fortemente a eficiência do processo de biossorção. Um aumento na concentração de biomassa geralmente aumenta a quantidade de soluto adsorvido. Devido ao aumento da área de superfície do biossorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios de ligação. Por outro lado, a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do biossorvente diminui com o aumento da dosagem do biossorvente, o que pode ser devido à interação complexa de vários fatores. Um fator importante nas altas concentrações do adsorvente é que o soluto disponível é insuficiente para cobrir completamente os sítios ligantes disponíveis, geralmente resultando em baixa adsorção de soluto. Além disso, a interferência entre os locais de ligação devido ao aumento da concentração do biossorvente não pode ser anulada, pois isso resultará em uma baixa adsorção específica (DAS, 2010; DAS; DAS, 2013).

Concentração inicial do íon: O efeito da concentração inicial de íons metálicos depende da relação imediata entre a concentração do metal e os locais disponíveis na superfície do adsorvente. Isso ocorre porque em concentrações iniciais baixas de soluto, a razão entre as moles iniciais de soluto e a área de superfície disponível é baixa; subsequentemente, a adsorção torna-se independente da concentração inicial de metal. No entanto, em concentrações mais elevadas, os locais disponíveis para adsorção tornam-se menos numerosos em comparação com os moles de soluto presente. Portanto, a remoção do soluto depende fortemente da concentração inicial do soluto (DAS, 210).

Presença de outros íons: Uma das principais complicações na aplicação da biossorção às condições industriais é a presença de outros íons metálicos (por exemplo, Cl^- e NO_3^-) no efluente a ser tratado. Estes, muitas vezes, competem com o metal de interesse por sítios de ligação.

Estudos realizados demonstraram que variações no pH da solução afetam a adsorção dos íons metálicos na biomassa, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato (NASCIMENTO *et al*, 2014). Concentrações elevadas de hidróxidos em

solução irão complexar com o metal levando a sua precipitação na forma de óxidos ou hidróxidos metálicos, acarretando uma diminuição na capacidade bioabsorvente da biomassa. Já em baixos valores de pH, também há uma redução no potencial de interação do metal com a superfície celular do bioabsorvente devido, provavelmente, à protonação dos grupos carboxílicos (HUANG *et al.*, 1988, FOUREST; ROUX, 1992; KAPOOR *et al.*, 1999; CAPORALIN, 2011).

2.3 Bioabsorventes: Fungos filamentosos

O primeiro grande desafio para o sucesso do processo de bioabsorção é selecionar os tipos mais promissores de biomassa a partir de um conjunto extremamente grande de biomateriais prontamente disponíveis e baratos (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). Fatores como: o desempenho, abundância, custo de processamento, seletividade pelos metais e a regeneração do material, influenciam na escolha e viabilidade de materiais naturais como bioabsorventes (BAILEY *et al.*, 1999). Embora muitos materiais de origem biológica tenham a capacidade de complexar/coordenar metais, somente aqueles com capacidade de complexar/coordenar suficientemente alta e seletiva são adequados para uso em um processo de bioabsorção em larga escala (WANG; CHEN, 2009). Existe um grande volume de estudos sobre o desempenho de diferentes bioabsorventes, mas trabalhos realizados até o momento mostraram que cada bioabsorvente tem suas próprias características individuais (VOLESKY; HOLAN, 1995).

A aplicação de microrganismos como bioabsorventes para a remoção de metais tem sido objeto de estudo de muitas pesquisas. Muitas delas, incluindo bactérias (SILVA *et al.*, 2009; OVES *et al.*, 2013; RAJESH *et al.*, 2014), fungos (LUO; XIAO, 2010; GHARIEB *et al.*, 2014; SANA *et al.*, 2015; SHAHVERDI *et al.*, 2015), leveduras (OZER; OZER, 2003; WANG; CHEN, 2006; DI CAPRIO *et al.*, 2016) e microalgas (DINIZ; VOLESKY, 2005; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2011; OLIVEIRA; GUIBAL; GARCIA, 2012), os quais têm sido utilizados como bioabsorventes em estudos de bioabsorção de metais, mostrando resultados muito promissores, devido ao seu bom desempenho, baixo custo e alta disponibilidade (MICHALAK, 2013).

Geralmente, materiais microbianos inativos possuem a propriedade para ligar e concentrar metais a partir de soluções aquosas mesmo muito diluídas. A biomassa exibe essa propriedade, agindo apenas como uma substância química, como um trocador de íons de origem biológica, considerando particularmente a estrutura da parede celular responsável por esse fenômeno (ABBAS *et al.*, 2014). Isso supõe que o mecanismo de adsorção de íons metálicos depende muito da composição química da parede celular (MALIK, 2004).

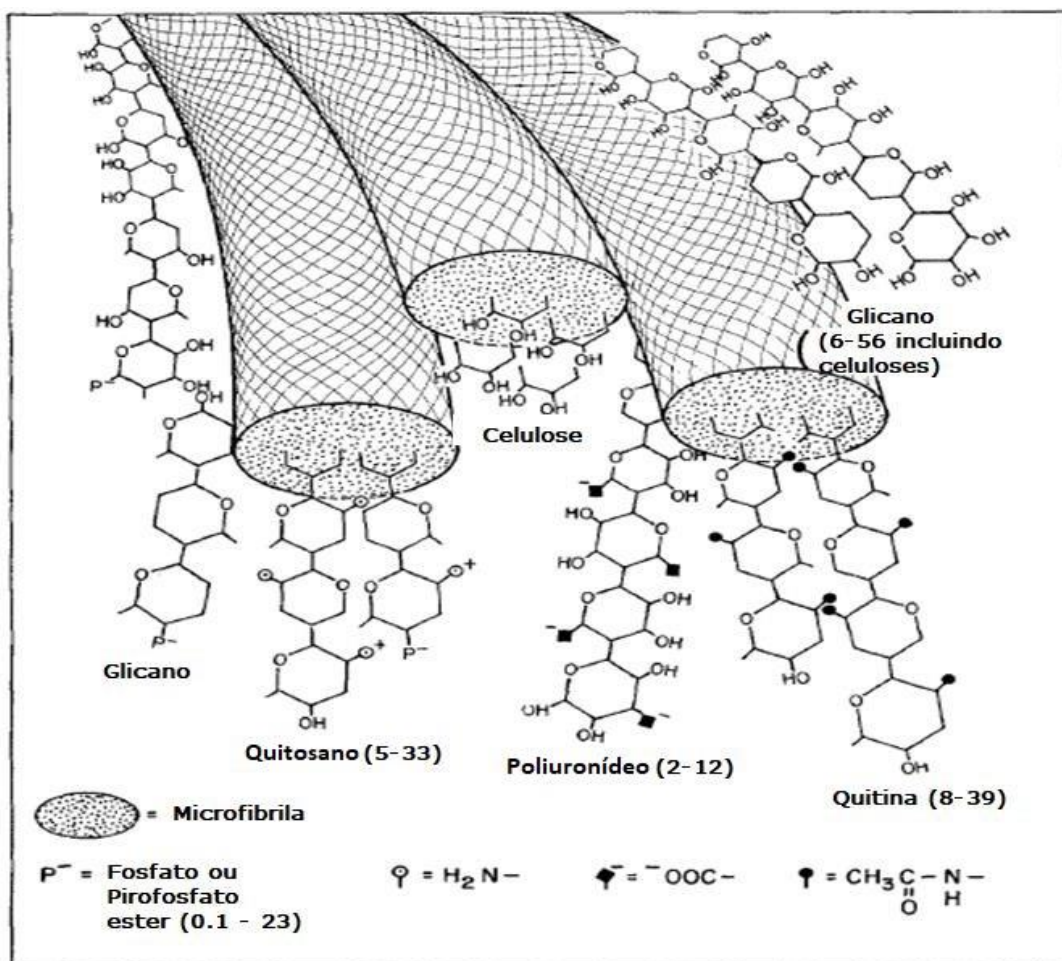
Entre os biossorventes microbianos mais promissores para remoção de metais, os fungos tem recebido uma especial atenção devido à presença abundante de material celular com excelentes propriedades ligantes de íons metálicos. De acordo com a vasta literatura sobre o tema, fungos filamentosos e leveduras têm mostrado, ao longo dos anos, excelentes características biossorbitivas. Algumas espécies do gênero *Penicillium* spp, *Aspergillus* spp, *Thichoderma* spp, *Rhizopus* spp, *Mucor* spp, *Fusarium* spp e *Neurospora* spp são comumente utilizados. (KHAMBHATY *et al.*, 2009; LUO; XIAO, 2010; ISKANDAR *et al.*, 2011; SIDDIQUEE *et al.*, 2013; SAINI; MELO, 2013; KURNIATI *et al.*, 2014).

As aplicações da biomassa fúngica, especialmente formas filamentosas, como adsorventes ou trocadores de íons para a remoção de metais de águas contaminadas abre uma nova área na biotecnologia (SIEGEL; GALUN; SIEGEL, 1990). O uso de fungos filamentosos no processo biossorbitivo possui algumas vantagens, entre elas, encontram-se, fácil adaptação para crescer sob diferentes condições de estresse (pH, temperatura), alta velocidade de reprodução e síntese de elevada quantidade de material celular (biomassa). Os processos de fermentação industrial podem fornecer um suprimento barato e constante de biomassa fúngica, a qual pode ser cultivada em diferentes condições usando meios de baixo custo e técnicas de fermentação pouco sofisticadas (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995; ILHAN *et al.*, 2004 ;YAZDANI *et al.*, 2010; FARIAS.2014; Li *et al.*, 2015; SIDDIQUEE *et al.*, 2015).

A justificativa para o uso de biomassa fúngica como adsorventes de metal se deve à presença de uma maior área superficial por volume devido ao seu reduzido tamanho e, conseqüentemente a existência de uma maior superfície de contato, a qual pode interagir com os metais da solução (GADD, 2009; WANG; CHEN, 2009; AHMED; KIBRET, 2013; FOMINA; GADD, 2014).

Similarmente às algas e bactérias, a parede celular é o principal local de deposição de metal nos fungos (VOLESKY, 1990). Conforme a espécie de fungo, a parede celular pode conter quantidades variáveis de proteínas, lipídios e exopolissacarídeos como glicano, quitosana, celulose e quitina, os quais representam sítios ligantes de metal (**Figura 4**) (WANG; CHENG, 2009; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Os polissacarídeos constituem até 90% da parede celular fúngica, principalmente de quitina que representa de 80-90% do peso seco (REMACLE, 1990; GUPTA; NAYAK; AGARWAL, 2015).

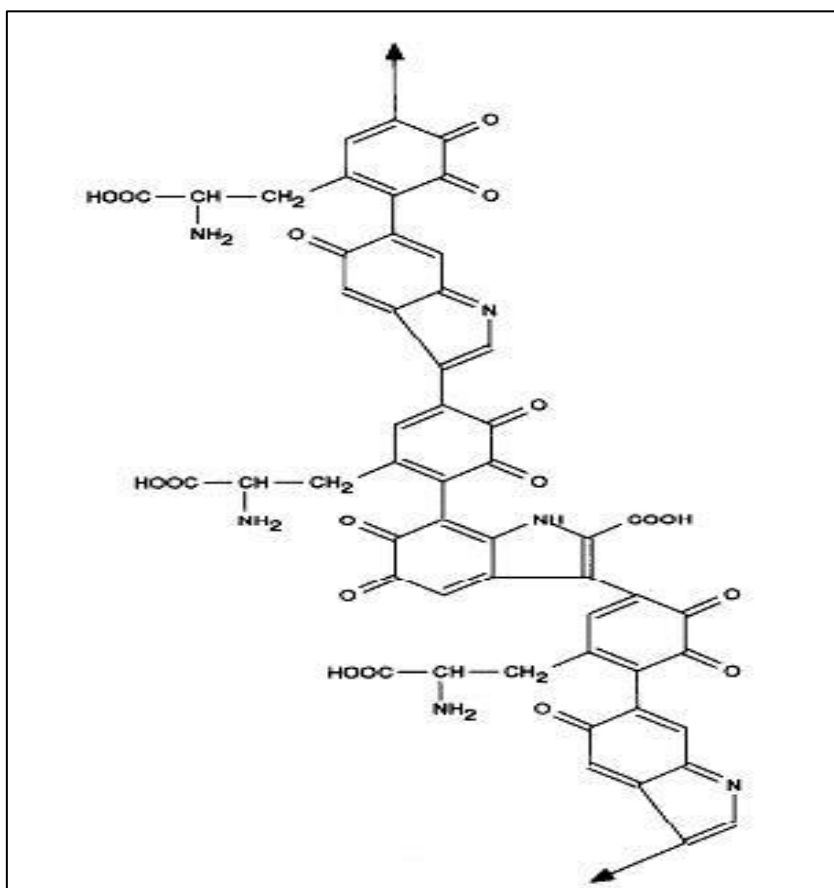
Figura 4 - Representação esquemática dos principais polissacarídeos da parede celular fúngica. A estrutura indicada apenas simbolicamente com muitos grupos de OH e pequenas moléculas omitidas para maior clareza. Os números em parênteses indicam a composição percentual nas paredes. Não são mostradas as proteínas (6-8 %), lipídios (3-11 %) e a melanina (0-5 %). O grupo amino, indicado aqui como H_2N- , pode estar presente como H_3N^+ , de acordo com o pH do ambiente.



Fonte: Adaptado de SIEGEL; GALUN; SIEGEL, 1990.

Alguns fungos filamentosos também podem apresentar polímeros extracelulares, incluindo os pigmentos associados a parede das hifas, que podem potencializar a interação metal-biomassa, devido a presença dos grupos funcionais (carboxila, fenólico, hidroxila e amina) presentes na sua estrutura (**Figura 5**), os quais possuem propriedades ligantes de metal e são responsáveis pelo aumento da capacidade de ligação metal-biomassa (SIEGEL; GALUN; SIEGEL, 1990; FOGARTY; TOBIN, 1996; FOMINA; GADD, 2003; SAINI; MELO, 2013).

Figura 5 - Estrutura proposta da melanina.



Fonte: FOGARTY; TOBIN, 1996.

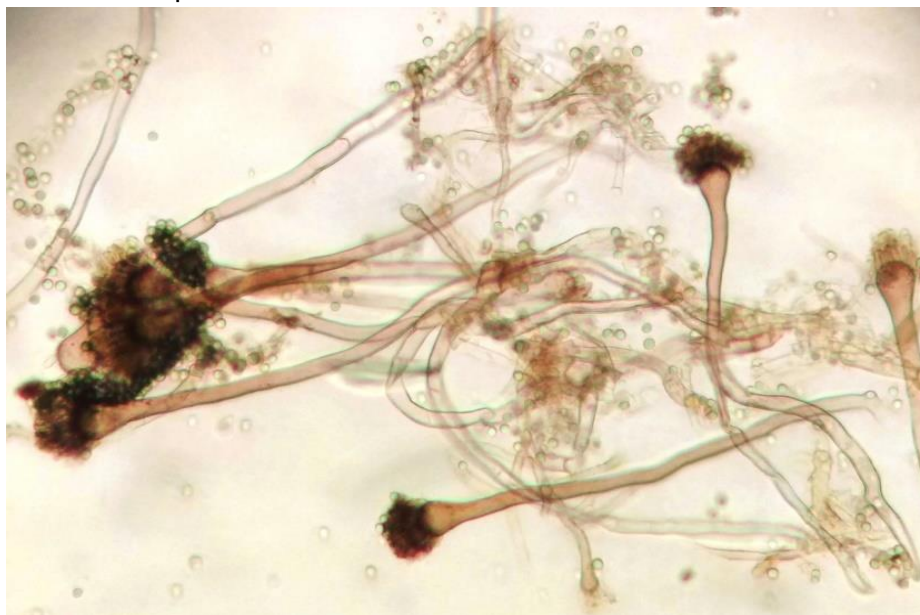
Na literatura podem-se encontrar alguns trabalhos que reafirmam o fato da presença da melanina potencializar a interação da biomassa com metais. SIEGEL *et al.* (1986) observaram que a biomassa melanizada do fungo *Cladosporium cladosporoide* bio sorveu 4 vezes mais Ni, Cu, Zn, Cd e Pb que o fungo não pigmentado *Penicillium digitatum*. Outros estudos como os realizados em nosso laboratório por CAPORALIN (2011) e FREITAS (2013), mostraram que o grau de

pigmentação da biomassa fúngica de *A. nidulans* (MEL1) pode ter um efeito positivo na capacidade bioabsorvente de íons Nd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} .

O *Aspergillus spp.* tornou-se um dos gêneros mais conhecidos e estudados, a maioria de suas espécies estão envolvidas na área de pesquisa e processos industriais como produção de enzimas (xilanasas, lacases), ribotoxinas, proteínas antifúngicas e pigmentos (WARD *et al.*, 2005; VISWANATH *et al.*, 2008; DAMÁSIO *et al.*, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2013; POMBEIRO-SPONCHIADO *et al.*, 2017). No campo das aplicações ambientais, são poucos os estudos realizados envolvendo o uso da biomassa de *Aspergillus nidulans* para a bioabsorção de íons metálicos (ZHOU, 1999; D'AVOGLIO, 2007; MAHESWARI; MURUGESAN, 2011; CAPORALIN, 2011; FREITAS, 2013).

Pesquisas realizadas em nosso laboratório mostraram o mutante MEL1 do fungo *Aspergillus nidulans*, caracterizado pela alta produção do pigmento DOPA-melanina, cerca de 94,5 μg de pigmento por mg de massa micelial (GONÇALVES; LISBOA; POMBEIROS-PONCHIADO, 2012), exibiu uma capacidade de adsorção aos metais terras-raras superior à de outros fungos testados (CAPORALIN, 2009; CAVALLIERI *et al.*, 2007; D'AVOGLIO, 2007; SPONCHIADO; ANDRADE, 2016). Em outro estudo, observamos que a bioabsorção dos metais neodímio e lantânio variou em função da fase de crescimento, sendo que a biomassa com 72 horas de crescimento apresentou um aumento significativo na capacidade de bioabsorção (em torno de 75%) comparado com a biomassa de 48 horas de crescimento. Este resultado pode ser explicado pela produção do pigmento melanina ocorrer em função do tempo de cultivo, ou seja, a biomassa de 48 horas de crescimento apresenta-se pouco pigmentada, enquanto que a biomassa com 72 horas de crescimento torna-se escura devido à alta produção de pigmento. (CAVALLIERI *et al.*, 2007; CAPORALIN, 2009). A **Figura 6** mostra o micélio de *Aspergillus nidulans* (MEL1) (crescimento de 72 horas) com depósitos de pigmento nas hifas.

Figura 6 - Micélio pigmentado de *Aspergillus nidulans* (MEL1). Imagem obtida através de microscopia ótica com aumento de 400 vezes.


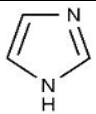
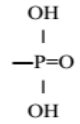
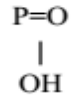


Fonte: Próprio autor.

2.4 - Modificações da superfície do bioissorvente

Conforme citado anteriormente, existem vários grupos químicos na biomassa que poderiam complexar/coordenar metais, como grupos acetamido de quitina (polissacarídeo estrutural do fungo), grupos amino e fosfato em ácidos nucleicos, amino, amido, sulfidril e grupos carboxila em proteínas, hidroxilas em polissacarídeos. Os grupos ligantes de metais são diferenciados de acordo a natureza do bioissorvente. No entanto, deve-se ressaltar que a presença de algum grupo funcional não garante sua acessibilidade à sorção, talvez devido a barreiras estéricas, conformacionais ou outras (VOLESKY; HOLAN, 1995; WANG; CHEN, 2009). A **Tabela 7** resume os grupos funcionais que podem estar relacionados à complexação/coordenação de espécies metálicas.

Tabela 7 - Grupos presentes na biomassa com capacidade para complexar/coordenar metais.

Grupo de ligação	Formula estrutural	Átomo Ligante	Ocorrência em biomolécula selecionada
Hidroxil	$-\text{OH}$	O	Polissacarídeo Ácido urônico Polissacarídeo sulfatado Aminoácido
Carbonil (cetona)	$\text{C}=\text{O}$	O	Ligação peptídica
Carboxil	$-\text{COOH}$	O	Ácido urônico Aminoácido
Sulfidril (tiol)	$-\text{SH}$	S	Aminoácido
Sulfonato	$-\text{SO}_3$	O	Polissacarídeo sulfatado
Tioeter	$-\text{S}$	S	Aminoácido
Amina	$-\text{NH}_2$	N	Quitosano Aminoácido
Amina secundária	$-\text{NH}$	N	Quitina Peptidoglicano Aminoácido
Amido		N	Aminoácido
Imino	$=\text{NH}$	N	Aminoácido
Imidazol		N	Aminoácido
Fosfonato		O	Fosfolipídio
fosfodiester		O	Ácido teicóico Lipopolissacarídeos

Fonte: VOLESKY, 2007; ABBAS *et al.*, 2014.

Várias biomassas microbianas têm diferentes habilidades biossorbitivas, que também variam consideravelmente dentro de cada grupo. No entanto, a capacidade de biossorção de cada biossorvente depende de sua composição física e química, modificações (pré-tratamento), bem como das condições experimentais do processo biossortivo (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017).

Estudos realizados com biomassa microbiana demonstram a importância dos grupos amino, carboxílico e hidróxido na biossorção de metais (SINGH; PRADHAN; RAI, 2000; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; RIBEIRO *et al.*, 2010; LODI *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2013; PLAZA; VIERA; DONATI, 2013; AKBARI *et al.*, 2015). Nas células fúngicas, especificamente na parede celular, a composição química e sua organização estrutural é tal que os metais podem ser depositados em sua superfície. Isso ocorre porque as superfícies de células fúngicas podem ser consideradas como um mosaico de diferentes grupos funcionais, onde podem ser formados complexos de coordenação com metais. Os metais podem complexar/coordenar a componentes como a quitina, quitosana, polímeros fenólicos e melaninas (SAĚ, 2001; GADD, 1993; GADD, 2009; FOMINA; GADD, 2014). Acredita-se também que o aspartato, glutamato e a cisteína desempenham um papel importante na ligação de metais (SAĚ, 2001).

Embora não exista dúvida que a parede celular microbiana seja a principal estrutura responsável pela ligação de metais, o conhecimento acerca da estrutura química do biossorvente é essencial para modelar e prever seu desempenho na remoção de metais dos efluentes industriais (VOLESKY; HOLAN, 1995; AYANGBENRO; BABALOLA, 2017). Informações sobre os sítios ativos envolvidos na ligação de metais podem ser obtidas pelo uso de uma série de ferramentas analíticas sofisticadas. Algumas das técnicas analíticas empregadas para investigar a ligação dos metais a grupos funcionais da biomassa microbiana podem ser a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e a Ressonância magnética nuclear (RMN). Ambas as técnicas realizam um análise da química superficial do material adsorvente (FOMINA; GADD, 2003; PARK; YUN; PARK, 2010; MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; FOMINA; GADD, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Apesar de todos os esforços feitos pelos pesquisadores, ainda não foi possível identificar o papel de um grupo funcional específico na ligação metálica, isso pode ser devido a diferentes mecanismos de biossorção (adsorção física, troca iônica, complexação, precipitação) que podem estar operando juntos em um microrganismo particular. Geralmente, a ligação metal-biomassa é inespecífica, o que dificulta o estabelecimento do papel dos grupos funcionais (PETHKAR; KULKARNI; PAKNIKAR, 2001).

Modificações na superfície da biomassa podem originar alterações significativas na capacidade biossorbitiva (FOMINA; GADD, 2014). A **Tabela 8** mostra as diferentes maneiras de manipular a biomassa para melhorar seu desempenho. As técnicas de modificação de um sorvente microbiano podem ser categorizadas em três grandes grupos: modificação de características químicas, físicas e biológicas. Entre estes três métodos, a modificação com compostos químicos tem sido mais frequentemente utilizada para estudar o aumento ou diminuição da capacidade de remoção de metais. A finalidade do tratamento é alterar as características superficiais do biossorbente, como os grupos funcionais presentes no material, o número total de sítios de ligação e / ou tornar mais acessíveis os grupos funcionais presentes na biomassa (DINIZ; VOLESKY, 2005; WANG; CHEN, 2009; JAVANBAKHT; ALAVI; ZILOUEI, 2014). A Modificação química da biomassa pode criar derivados com habilidades e afinidades modificadas (GADD,2009).

Tabela 8 - Métodos para modificação do adsorbente.

Categoria	Métodos detalhados
Modificação física	Autoclavagem, vapor, liofilização Secagem térmica, moagem, etc
Modificação química	Pré-tratamento (lavado). - Ácido: HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , ácido cítrico, - Álcalis: NaOH, KOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂) - Solventes orgânicos: metanol, etanol, acetona, tolueno, formaldeído. - Outros produtos químicos: NaCl, CaCl ₂ , ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , KOH, H ₂ O ₂ ,
	Aumento dos grupos de ligação (reticulação) - Glutaraldeído - Epicloridrina, - Acrilato de metila - polietilenimina - Etilenodiamina - tripolifosfato etc
	Eliminação dos grupos interferentes - Metilação de grupos amina. - Acetilação de grupos amina e hidroxila. - Esterificação de grupos carbóxilos. - Esterificação de grupos fosfato
Modificação biológica (durante o crescimento)	Otimização da cultura - Otimização de condições de cultura para aumentar a capacidade biossorbitiva de células. Engenharia genética - Expressão de proteínas híbridas na superfície das células. - Exibição da superfície celular de moléculas de ligação.

Adaptado de: PARK *et al.*, 2010; WON *et al.*, 2014; FOMINA; GADD, 2014.

Devido ao importante papel da parede celular na biossorção de metal, as modificações físicas da biomassa podem aumentar a capacidade biossortiva. Alguns estudos sugerem que o aumento nos níveis de captação de metal pelas biomassas tratadas fisicamente (autoclavagem, secagem térmico) é devido ao fato da destruição das membranas celulares, como resultado são expostos os componentes intracelulares, os quais podem representar mais sítios de ligação aos íons metálicos (OMAR *et al.*, 1997; ERRASQUIN; VÁZQUEZ, 2003; PARK *et al.*, 2004). Outros estudos sugerem que o tratamento térmico tem o potencial de criar mudanças na natureza e concentração de grupos funcionais da superfície do adsorvente, aumentar a área superficial e a porosidade de alguns adsorventes, resultando em maior capacidade de adsorção (SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL 2015).

O pré-tratamento do adsorvente com ácido leva à protonação de vários grupos funcionais, aumentando assim a densidade de carga positiva na superfície do adsorvente. Esse tratamento permite uma forte atração eletrostática entre íons carregados negativamente e a superfície do adsorvente protonada (SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL, 2015). O tratamento com ácido pode dissolver polissacarídeos da parede celular externa de alguns fungos criando locais adicionais de ligação (RINCÓN *et al.*, 2005). A modificação da biomassa de *Rhizopus nigricans* por tratamento com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl aumentou a adsorção de Cr (VI) para níveis significativos e forneceu evidências sobre o papel do grupo amino na ligação de Cr (BAI; ABRAHAM, 2002). Os estudos realizados por YAN; VIRARAGHAVAN (2000) e JAVAID; BAJWA; MANZOOR (2011) mostraram que o tratamento da biomassa de *Mucor rouxii* e *Aspergillus niger* com HCl não melhorou a capacidade biossortiva. A diminuição da remoção do metal é explicada com base nos prótons que podem alterar a eletronegatividade (capacidade de atrair os elétrons) da parede celular (RINCÓN *et al.*, 2005). No entanto para algas como *Ascophyllum nodosum*, o tratamento com HCl pode provocar a dissolução de alginato ou outros constituintes da matriz da parede celular e a consequente diminuição da capacidade biossortiva do metal (RINCÓN *et al.*, 2005). KUMAR; GAUR (2011), sugerem que o tratamento com CaCl_2 pode gerar o surgimento de novos locais para a complexação/coordenação de íons metálicos, induzindo reações de reticulação entre cadeias poliméricas de exopolissacarídeos da biomassa. Estudos realizados por RAMRAKHIANI;

MAJUMDER; KHOWALA (2011) reportaram que o cálcio utilizado como pré-tratamento de *Termitomyces clypeatus* causou a precipitação de substâncias inorgânicas e estabilização da biomassa, o que levou ao aumento na eficiência de remoção em relação a Cr (VI).

O pré-tratamento da biomassa com bases fortes permite a remoção de impurezas superficiais, a ruptura da membrana celular permitindo a liberação de polímeros como polissacarídeos que possuem sítios de ligação com alta afinidade a certos íons metálicos (YAN; VIRARAGHAVAN, 2000). De acordo a SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL (2015), o pré-tratamento com NaOH aumenta a carga negativa na superfície do adsorvente, resultando no aumento da atração eletrostática para espécies metálicas de carga positiva. Esse tratamento também causa hidrólise dos constituintes da proteína, desacetilação da quitina, provavelmente devido à quebra da cadeia polimérica (YAN; VIRARAGHAVAN, 2000; ARANAZ *et al.*, 2009). KAPOOR *et al* (1999) observaram que a biomassa de *Aspergillus niger* pré-tratada com NaOH apresentou uma maior capacidade biossortiva para os íons Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} . Eles sugerem que com um aumento no pH, a densidade de carga negativa na superfície da célula aumenta devido à desprotonação dos locais de ligação do metal e, assim, aumenta a biossorção. AKAR; TUNALI (2006) sugere que o tratamento alcalino pode aumentar a biossorção de metais devido ao fato de destruir enzimas autolíticas que causam a lise da biomassa, remover lipídios e proteínas que mascaram sítios de ligação e podem liberar certos biopolímeros da parede celular com alta afinidade a íons de metálicos. Investigações feitas para biossorção de Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, mostraram o aumento na capacidade biossortiva das diferentes biomassas pré-tratadas com NaOH. A interpretação a esse respeito foi que o pré-tratamento alcalino da biomassa resulta na ruptura da parede superficial e conseqüentemente expõe certos grupos químicos, o que aumentando a ligação de contaminantes metálicos catiônicos (FOUREST; ROUX, 1992; ASHKENAZY; GOTTLIEB; YANNAI, 1997). Contrário aos estudos anteriores, a pesquisa realizada por BAI; ABRAHAM (2002), mostrou como resultado uma diminuição na eficiência biossortiva de Cr(VI) da biomassa de *Rhizopus nigricans* após o tratamento com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, prejudicando assim a estabilidade do processo biossortivo.

De forma geral, procurar um tratamento que maximize a eficiência bioassortiva da biomassa e a identificação dos grupos funcionais responsáveis pelas ligações metal-biomassa são duas etapas de suma importância no desenvolvimento de um processo bioassortivo em escala industrial.

2.5 Cinéticas de bioassorção

A cinética de bioassorção representa o primeiro passo para investigar a possibilidade de uso de um bioassorvente em um determinado processo, uma vez que a quantidade de metal adsorvido no tempo de equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção do metal pelo bioassorvente, sob determinadas condições (MAGDALENA, 2010).

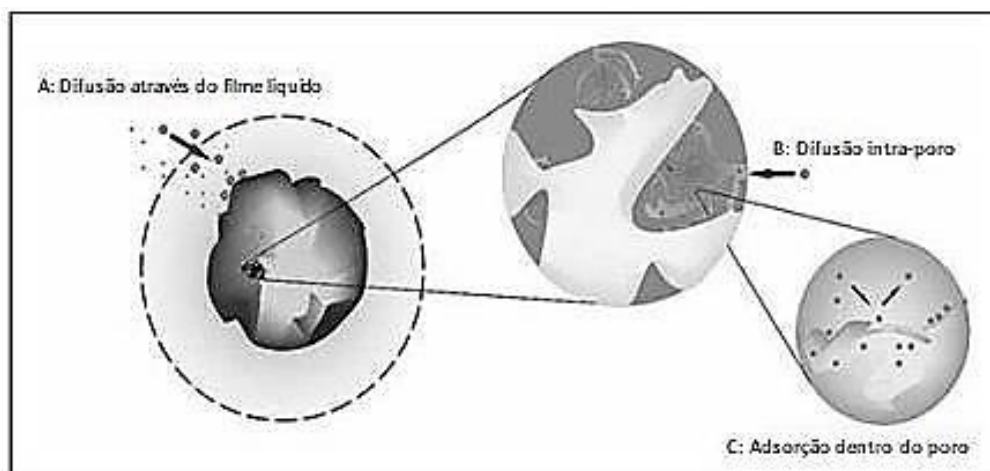
Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes etapas, sendo (OLIVEIRA, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2014):

a) Transferência de massa externa: É a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula. Geralmente a primeira etapa do processo de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Um aumento na concentração do soluto pode acelerar a difusão dos íons para a superfície do sólido.

b) Difusão no poro: É ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante. Esta etapa do processo pode ser afetada pela velocidade de agitação.

c) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (remoção do metal pelos sítios ativos). As etapas anteriormente descritas podem ser observadas na **Figura 7**.

Figura 7 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014.

O tempo de contato no processo biossorbitivo, é um parâmetro importante que indica o comportamento cinético da adsorção e que reflete o momento exato no qual o equilíbrio entre as fases é atingido. Esse parâmetro pode ser influenciado por vários fatores, entre eles: o tipo de metal envolvido no processo, o tipo de biomassa, quantidade de biomassa, o tamanho de partícula da biomassa, forma e estado (ativa, inativa, tratada, não tratada, livre ou imobilizada) (FERREIRA *et al.*, 2007; FERREIRA *et al.*, 2011).

As informações obtidas através da cinética de biossorção permitem projetar sistemas de biossorção que garantam sua efetividade, selecionar as condições ótimas de operação em larga escala e elucidar os possíveis mecanismos e etapas limitantes envolvidas no processo biossorbitivo (PAGNANELLI, 2011; GAZEM; NAZARETH, 2012).

2.5.1 Modelos Cinéticos de biossorção

Um adsorvente ideal para o controle da contaminação de águas residuais não deve ter apenas uma grande capacidade de adsorção, mas também uma taxa de adsorção rápida. Portanto, a taxa de adsorção é outro fator importante para a seleção do material e a cinética de adsorção deve ser levada em consideração, uma vez que eles explicam a rapidez com que a reação química

ocorre e também fornece informações sobre os fatores que afetam a taxa de reação (CRINI; BADOT, 2008).

Numerosos modelos matemáticos estão disponíveis na literatura para avaliar e examinar o mecanismo do processo de adsorção. Esta modelagem matemática da cinética de bioadsorção fornece informações sobre o controle da etapa do processo e o possível mecanismo de ligação dos compostos selecionados (CRINI; BADOT, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os modelos cinéticos podem ser escolhidos dependendo da natureza do bioadsorvente, tipo de solutos e condições experimentais do processo (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Entre os vários modelos cinéticos disponíveis na literatura, os modelos baseados na ordem da reação química (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem), e o modelo de difusão intraparticular são de particular interesse.

2.5.1.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) é uma das mais utilizadas e é baseada na capacidade dos sólidos (Equação 1):

$$\frac{q_t}{t} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

Onde:

k_1 : constante do modelo cinético de Pseudo-primeira ordem (min)

q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : quantidade de soluto absorvido na superfície do sorvente em qualquer momento t (mg g^{-1})

Integrando a Equação (1) e considerando limites mínimo e máximo de $t_i = 0$ a $t_f = t$ e $q_i = 0$ a $q_f = q$, e aplicando o logaritmo natural, a equação linearizada é expressa pela Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

Este modelo assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do biossorvente (HO; MCKAY, 1999). Quando a adsorção é precedida pela difusão através de um limite, a cinética na maioria dos casos segue a equação de taxa de pseudo-primeira ordem de Lagergren (CRINI; BADOT, 2008).

2.5.1.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Conforme HO; MCKAY (1999) a equação do modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expressa como:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

K_2 : constante do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : quantidade de soluto absorvido na superfície do sorvente em qualquer momento t (mg/g)

Integrando a Equação (3) considerando limites mínimo e máximo de $t_i = 0$ a $t_f = t$ e $q_i = 0$ a $q_f = q$. A equação linearizada obtida pode ser expressa pela Equação (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (4)$$

Os parâmetros de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial V ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), como na Equação 5:

$$V_2 = K_2 q_e^2 \quad (5)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem, considera que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1999). A aplicabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a quimissorção pode ser o passo limitante da taxa que controla esses processos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

2.5.1.3 Modelo de difusão intraparticular de Webber e Morris

Conforme proposto por WEBER; MORRIS (1963), quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Deste modo, a constante de difusão intraparticular (K_d) pode ser expressa pela Equação (6)

$$q = K_d * t^{0,5} + C \quad (6)$$

Onde:

q_t : quantidade de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

K_d : constante de difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

C : uma constante relacionada a espessura da camada limite (mg g^{-1}).

O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O modelo de Webber e Morris indica que se o seguimento da reta passa pela origem o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula (GOMES, 2011).

2.6 Isotermas de biossorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projetos e análises de um processo de separação por adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula (SOUZA, 2012). As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluida (C_e) e a concentração de adsorbato nas partículas adsorventes (q) a uma determinada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; HONORATO *et al.*, 2015; MARTINS *et al.*, 2015; SOTILES, 2017).

A quantidade de material adsorvido no equilíbrio (q_e), é calculado a partir da equação de balanço de massa dada pela Equação 7.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (7)$$

Onde:

q : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

C_o : concentração inicial de metal em solução (mg L^{-1})

C_e : concentração final de metal em solução (mg L^{-1})

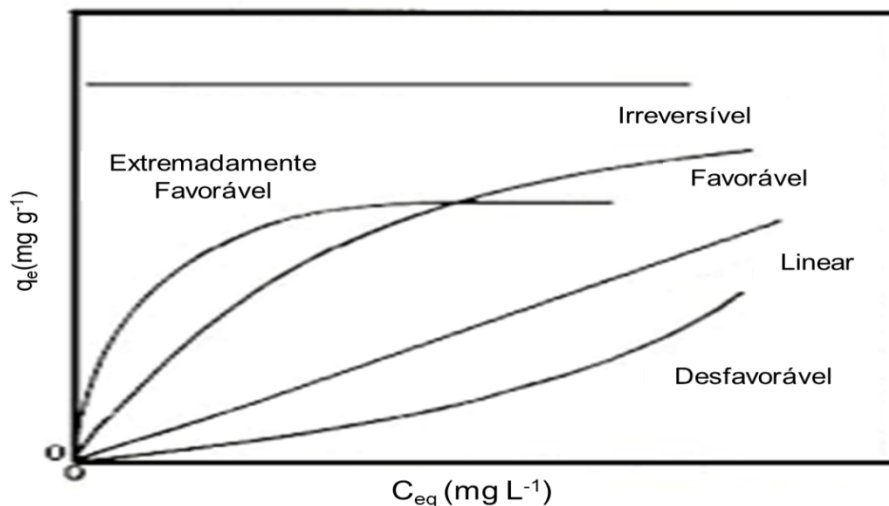
V : Volume da solução (L)

M : Peso do biosorvente utilizada no ensaio (g)

Após as determinações de q_e e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q_e versus C_e , o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). As isotermas podem apresentar diferentes comportamentos gráficos, os quais fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. A forma do gráfico da isoterma auxilia na determinação do mecanismo de adsorção, sendo possível determinar qual o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e adsorbato (SOUZA, 2012;

HONORATO *et al.*, 2015; MARTINS *et al.*, 2015). As formas mais comuns podem ser observadas na **Figura 8**.

Figura 8 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; NASCIMENTO *et al.*, 2014.

Ao analisar as diversas formas de isotermas, podem-se obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção (OLIVEIRA; PALMIERI, GARCIA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- Isoterma linear: a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida;
- Isoterma favorável: a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida;
- Isoterma irreversível: a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida;
- Isoterma desfavorável: a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

De acordo com o tipo de adsorção, as forças predominantes, as características físico-químicas do adsorbato, as propriedades do sistema (pH,

temperatura) e, principalmente, o tipo do adsorvente, a isoterma pode assumir uma determinada forma (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995).

Com o intuito de descrever o comportamento dos processos de adsorção, vários modelos matemáticos estão disponíveis na literatura de referência.

2.6.1 Modelos de isotermas de bioadsorção

Na literatura são encontrados inúmeros modelos de equações de isotermas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e vs. C_e (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A aplicação dos modelos de isotermas pode ajudar na ampliação de escala da tecnologia, uma vez que os modelos fornecem informações como capacidade máxima de bioadsorção, afinidade entre o bioadsorvente e adsorbato, bem como propor o sistema de sorção (PONOU *et al.*, 2016). Neste trabalho, foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, que são usualmente utilizados para os estudos de isotermas em sistemas de bioadsorção e o modelo de Dubinin-Radushkevich.

2.6.1.1 Modelo de Langmuir para isotermas de bioadsorção

A equação de Langmuir (LANGMUIR, 1918), é uma das mais utilizadas para representar processos de adsorção. De acordo a NASCIMENTO *et al.*, (2014), este modelo de isoterma supõe que :

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação de Langmuir pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (8)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg g^{-1})

q_m : Capacidade máxima biossorbitiva (mg g^{-1})

K_L : Constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1})

C_{eq} : concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg L^{-1})

Para facilitar o ajuste do modelo, os dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação 2 pode ser arranjada para a forma linear (Equação 9)

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (9)$$

2.6.1.2 Modelo de Freundlich para isotermas de biossorção

O modelo proposto por FREUNDLICH (1906) é um modelo empírico que pode ser aplicado a sistemas não ideais em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. O modelo admite que a energia de adsorção diminui à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorbato (AKSU, 2002; OLIVEIRA, PALMIERI; GARCIA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nesse modelo, a relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio pode ser apresentada pela Equação (10).

$$q_e = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (10)$$

Para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação (11) pode ser transformada em uma expressão linearizada:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (11)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_{eq} : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

O processo de adsorção será favorável quando o valor de n estiver entre 1 e 10. Valores maiores de n (menores valores de $1/n$) implica maior interação entre bioadsorvente e adsorbato, enquanto $1/n$ igual a 1 indica adsorção linear levando a energias de adsorção idênticas para todos os sítios de ligação (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Este modelo tem como limitação não determinar a sorção máxima que pode ser realizada por parte do adsorvente. Logo pressupõe que um aumento na concentração do adsorbato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente, não havendo limites para a sorção de solutos (FETTER, 1993; OLIVEIRA, PALMIERI; GARCIA, 2011)

2.6.1.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich para isoterma de bioadsorção

A teoria do potencial de adsorção proposta por POLANYI (1963) e refinada por DUBININ (1971) pode ser aplicada tanto para adsorção de gases como para compostos em fase aquosa (FETTER, 1993; FAN *et al.*, 2008; FETTER, 2017).

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich, como o modelo de Freundlich, pressupõe adsorção em superfícies sólidas heterogêneas e é aplicado para distinguir o mecanismo de adsorção (adsorção física e/ou química) (DABROWSKI, 2001; ANDIA, 2009; FOO; HAMEED, 2010; BALARAK *et al.*, 2017). A equação não linear é expressa pela equação (12).

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (12)$$

A qual, na forma linearizada torna-se:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (13)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma

monocamada (mol g^{-1});

K_{DR} : constante associada à energia de adsorção;

ε : potencial de Polanyi;

O potencial ε é representado pela equação (14)

$$\varepsilon = RT \ln (1+1/C_{eq}) \quad (14)$$

Onde:

R: constante dos gases reais ($8,314 \text{ J mol}^{-1}$);

T: temperatura na escala termodinâmica (K);

C_{eq} : concentração da espécie química (mol L^{-1}).

O valor da constante K_{DR} é usado para calcular a variação da energia livre de adsorção (KJ^2mol^2), a partir da seguinte equação (15):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (15)$$

A equação isotérmica de D-R tem sido frequentemente usada para determinar a energia livre de adsorção. A energia livre de adsorção (E) está relacionada com o tipo de ligação entre o adsorbato e adsorvente, a qual pode ser formada essencialmente por forças físicas ou por ligações químicas. Para valores de E entre 8 e 16 KJ mol^{-1} , indicando a predominância do mecanismo de adsorção química por troca iônica, enquanto que para os valores de $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, o processo de bioadsorção é de natureza física.

2.7 Imobilização

Alguns microrganismos e outros materiais celulares têm uma inclinação natural para aderir-se às superfícies e, desta forma, tornam-se imobilizados. O uso mais antigo da técnica de imobilização data-se ao início do século XIX, quando foi usado pela primeira vez a imobilização microbiana através de filmes biológicos em um sistema de filtro por gotejamento para produzir ácido acético.

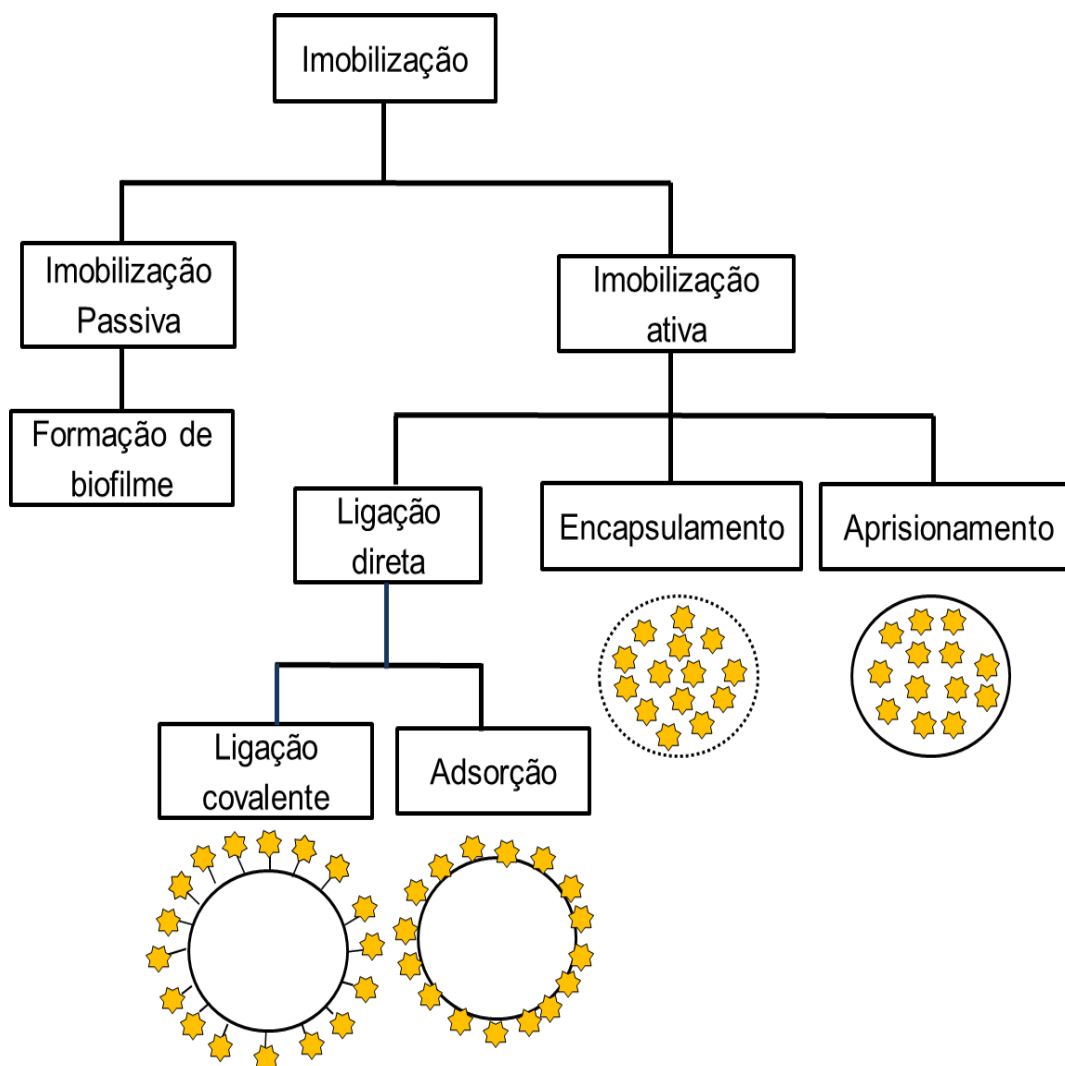
Desde aquela época, abordagens semelhantes foram desenvolvidas para o tratamento de águas residuais (SCOTT, 1987). A técnica de imobilização é um dos elementos chave para a aplicação prática do processo de biossorção, especialmente por biomassa inativa.

Imobilização de biomassa é definida como uma técnica que resulta na restrição da livre circulação de biomassa (LEENEN *et al.*, 1996). A imobilização de células trata-se de qualquer técnica que promova o confinamento ou localização de células microbianas intactas em uma região definida do espaço, de forma a exibir características hidrodinâmicas diferentes daquelas do ambiente circundante, possibilitando a reutilização das células (CUNHA, 2006). Os sistemas imobilizados permitem solucionar problemas relacionados com o uso das biomassas livres em processos industriais, pois as formas livres apresentam difícil separação do meio aquoso, baixa força mecânica, ampla distribuição de tamanho e a possível destruição do biossorvente quando em sistemas de fluxos são utilizadas excessivas pressões hidrostáticas para gerar o fluxo adequado. A imobilização converte a biomassa em uma forma particulada com uma faixa de tamanho apropriada (0,5-1,5 mm) e com melhor desempenho físico e químico (TEXIER *et al.*, 2002; DAS; DASH, 2017).

Diversas vantagens podem ser citadas sobre a utilização de células imobilizadas para processo de biossorção, entre elas a facilidade de separação, a capacidade aprimorada de remoção de metal devido à maior densidade celular, retenção de células, além de converter a biomassa a uma forma particulada, possibilitando seu uso como adsorvente convencional. A reutilização da biomassa imobilizada é considerada uma das grandes vantagens, principalmente quando os suportes escolhidos para imobilização são inertes e apresentam alta resistência mecânica (BAYRAMOĞLU; BEKTAŞ; ARICA, 2003).

Existem vários métodos para a imobilização de células microbianas e podem ser classificados em dois grupos de imobilização ativa e passiva. A **Figura 9** mostra a classificação e a representação esquemática dos métodos de imobilização aplicados nos processos de remoção de metais.

Figura 9 - Classificação e representação esquemática das técnicas de imobilização.



Fonte: DAS; DASH, 2017.

A imobilização ativa é o aprisionamento de células por forças físicas ou químicas. Os dois principais métodos de imobilização ativa são aprisionamento e ligação direta. O aprisionamento dentro de matrizes porosas é o método mais amplamente utilizado de imobilização de biomassa para remoção de metal. (SHULER; KARGI, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017). Os métodos de aprisionamento baseiam-se na restrição de células na rede tridimensional do gel. As células estão livres dentro de seu compartimento e os poros no material permitem a difusão de substratos e produtos. (MALLICK, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017). A maioria dos processos de

aprisionamento tem protocolos semelhantes, como misturar a suspensão de biomassa com os monômeros do polímero selecionado, seguida pela solidificação do resultado da mistura de biomassa / polímero (EROGLU; SMITH; RASTON, 2015; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017).

Os principais processos de solidificação são a gelificação de polímeros, precipitação de polímeros, gelificação por troca iônica, policondensação e polimerização (SHULER; KARGI, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017). Entre estes métodos, a gelificação por troca iônica é o método mais comumente usado para obter grânulos imobilizados em biomassa para remoção de metal. A gelificação por troca iônica ocorre quando um polieletrólito solúvel em água e uma solução salina são misturados. Este material é então formado em gotículas, forçando-o através de um bocal ou orifício, por exemplo, uma seringa para interação gota a gota com uma solução salina (MALLICK, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017). A solidificação ocorre quando a solução polieletrólito e a solução salina reagem em conjunto para formar um gel sólido. O exemplo mais comum deste tipo de gelificação é a formação de gel de alginato de cálcio misturando solução de alginato de sódio com uma solução de CaCl_2 (EROGLU; SMITH; RASTON, 2015; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017).

O método por encapsulamento é outro método para o aprisionamento de vários tipos de células, consiste na retenção física das células nas cavidades internas de uma matriz sólida porosa, criando uma cela artificial delimitada por uma membrana porosa (DALLA-VECCHIA; NASCIMENTO; SOLDI, 2004). O transporte de material dentro e fora da cápsula ocorre através da membrana. As cápsulas em comparação com as esferas de alginato possuem a vantagem que mais células podem ser encapsuladas por unidade de volume (SHULER; KARGI, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017).

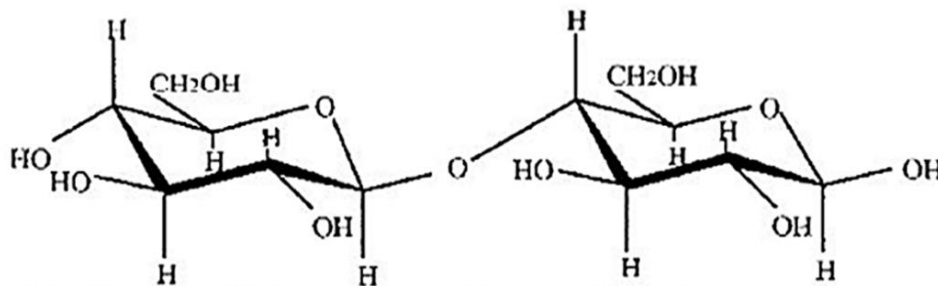
A ligação direta de biomassa a um suporte é outra técnica de imobilização. A imobilização de células nas superfícies de suporte pode ser mantida por ligações físicas ou ligação covalente. A adsorção é um método simples e barato de imobilização de biomassa. A principal vantagem da imobilização por adsorção é o contato direto entre a biomassa e a matriz polimérica, mas as forças de ligação fracas reduzem a atratividade desse método (SHULER; KARGI, 2002; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017).

A outra classificação da imobilização é a passiva e está representada pela formação de filmes biológicos. Os filmes biológicos são o crescimento em multicamada de células na superfície externa de suportes sólidos. O material de suporte pode ser biologicamente ativo ou inerte. A formação de biofilme é comum em processos de fermentação, como fermentações de fungos e tratamento de águas residuais. Uma matriz adequada para a imobilização da biomassa deve possuir resistência ao ataque químico e microbiano, deve ser mecanicamente e / ou quimicamente estável para resistir às condições do processo e ciclos sucessivos de sorção-dessorção, não deve reagir com os componentes do meio e ser insolúvel sob as condições de operação e por último deve ser porosa o suficiente para facilitar a difusão do sorbato para a superfície do sorvente (CASSIDY; LEE; TREVORS, 1996; SILVA *et al.*, 2007; NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017). Polímeros naturais (alginato, Carragenina, Carboximetilcelulose, esponja bucha) e sintéticos (Álcool polivinílico, poliacrilamida) têm sido usados para imobilização de biomassa através de diferentes técnicas de imobilização (NASIRPOUR; ZAMIR; SHOJAOSADATI, 2017).

2.7.1 Encapsulamento por membrana

As membranas de celulose são constituídas pelo monômero de celobiose (**Figura 10**), dissacarídeo com estrutura de anel ricamente dotado de grupos hidroxil (YANG *et al.*, 1998; ABREU; SOUZA, 2017). Podem ser encontradas em sua forma modificada, onde ocorre a substituição dos radicais hidroxil por outros grupos químicos (acetil, amino, benzil) (NUMES, 2011).

Figura 10 - Estrutura da celobiose presente na membrana de celulose



Fonte: YANG *et al.*, 1998.

De modo geral, uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável para separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas (ARMOA, 2011). Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria de um extremo ao outro (BHAVE, 1991; SANTOS, 1999; ARMOA, 2011). O processo é usado nas mais diversas áreas da indústria, e na área médica, particularmente em procedimentos de diálise (NUNES, 2011).

A seletividade é uma das principais propriedades da membrana e determina a eficiência e qualidade dos processos de separação a serem realizados (ARMOA, 2011).

A seletividade pode dar-se por meio de alguns mecanismos, entre os quais estão:

a) exclusão por tamanho de partículas em relação ao tamanho dos poros da membrana (peneiras moleculares);

b) seleção por diferença na difusibilidade ou de permeabilidade de um componente em relação a outros solutos de uma mistura;

c) seleção por diferença nas densidades de carga elétrica de partículas, íons ou moléculas. Para tanto, é necessária a utilização de membranas

eletricamente carregadas em sua superfície a fim de que ocorram fenômenos como atração ou repulsão, comumente utilizados em membrana de troca iônica.

As forças motrizes comumente utilizadas para realizar processos de separação por membrana são os gradientes de pressão, de campo elétrico, ou potencial químico. Na realidade, o que caracteriza o tipo de separação envolvida é o conjunto de características de uma determinada membrana, combinado com o tipo de força motriz utilizada para promover o fluxo de matéria através da mesma, determinando assim qual será sua aplicação (SANTOS, 1999; ARMOA, 2011). Assim sendo:

a) nos processos de osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração utiliza-se um gradiente de pressão como força motriz e a separação depende de características como dimensão e difusibilidade das espécies envolvidas;

b) Na diálise a força motriz é um gradiente de potencial químico e a separação depende primordialmente das diferenças na difusibilidade das espécies;

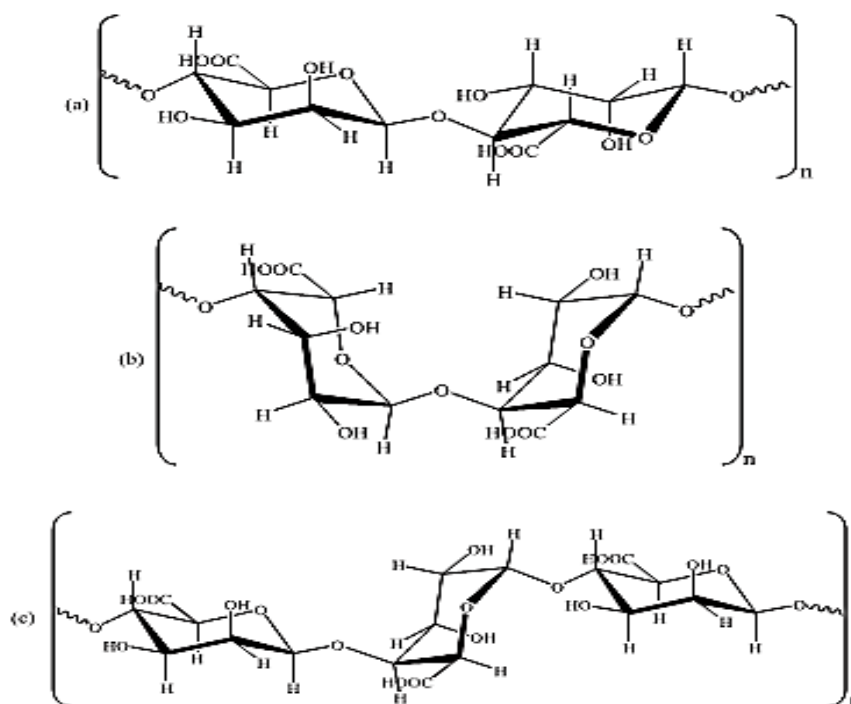
c) na eletrodialise a força motriz é um gradiente de potencial elétrico e a separação depende de diferenças dimensionais e de densidade de carga elétrica das espécie.

2.7.2 Imobilização em alginato

O alginato é um dos suportes mais utilizados para a imobilização de células microbianas por ser uma metodologia razoavelmente simples, além de ser considerada uma técnica reproduzível que utiliza condições suaves durante o processo de imobilização (KAWAGUTI; SATO, 2008). São os polímeros de escolha na maioria dos sistemas de imobilização, pois são de fácil manuseio, não tóxicos ao homem, ao meio ambiente e aos microrganismos aprisionados, seguros para uso humano, disponível em grandes quantidades e de baixo custo (BAYAT; HASSANSHAHIAN; CAPPELLO, 2015). Este suporte extraído de algas marrons é formado por heteropolímeros lineares de ácidos carboxílicos (**Figura 11**), sendo estes compostos de subunidades monoméricas de β -D-ácido

manurônico (M) e α -L-ácido glurônico (G) interligados por ligações 1,4-glicosídicas (KAWAGUTI; SATO, 2008).

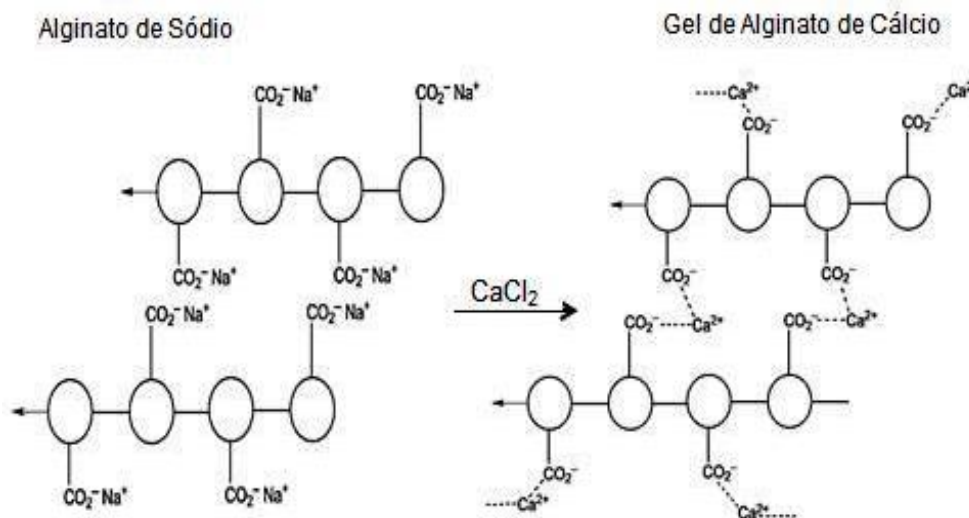
Figura 11 - Composição de alginatos: (a) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos; (b) cadeia de resíduos de ácidos glurônicos; (c) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos e ácidos glurônicos alternados.



Fonte: KAWAGUTI; SATO, 2008.

A gelificação do alginato ocorre rapidamente na presença de cátions divalentes, como cálcio, bário e estrôncio, por meio de reações de cruzamento, onde a interação destes cátions com as unidades de α -L-ácido glurônico formam pontes poliméricas. Uma vez que a formação do gel ocorre a partir da interação eletrostática entre os radicais carboxílicos dos blocos G (α -L-ácido glurônico) do alginato e os cátions multivalentes, quanto maior a relação de G:M mais resistente será o gel resultante (RABANEL *et al.*, 2009; HUNT; GROVER, 2010; MILESSI, 2012). Interações de ligação entre os íons Ca^{2+} e o grupo $-\text{COO}^-$ de cálcio são mostradas na **Figura 12**.

Figura 12 - Esquemática da reação de gelificação do alginato de sódio em presença de CaCl_2 .



Modificado de: Royal Society of Chemistry.

Para que ocorra a formação de um gel firme por este mecanismo clássico de imobilização, a suspensão do microrganismo é misturada com alginato de sódio. A mistura é submetida à extrusão com o auxílio de mangueiras e bombas peristálticas, sendo posteriormente gotejada em solução que apresente sais de íons bivalentes (CaCl_2), havendo assim, a formação de pellets. Após a gelificação, os micro-organismos se apresentam retidos ou aprisionados dentro do gel. Durante o processo (gotejo da mistura na solução de CaCl_2), os íons cálcio são transportados para o centro da esfera durante a permanência dos grânulos na solução salina, podendo demorar o processo de 15 minutos a 12 horas o até que o equilíbrio seja atingido (HULST; TRAMPER, 1989; CAPORALIN, 2011). A duração deste processo dependerá das condições como: temperatura, concentração do sal, diâmetro da esfera, tipo e concentração do alginato e da suspensão celular (OGBONNA; AMANO; NAKAMURA, 1989; CAPORALIN, 2011). Neste processo de imobilização é importante levar em consideração alguns aspectos como a estabilidade mecânica que pode diminuir com o tempo devido à baixa concentração de alginato ou a grande quantidade de células na suspensão, limitações difusionais, dependendo do tipo e concentração do gel (KAWAGUTI; SATO, 2008).

Alguns estudos realizados mostram que nem sempre a imobilização do bioissorvente ajuda a potencializar a remoção de metais. BAI; ABRAHAM (2003) investigaram o potencial de bioissorção de Cr (VI) pela biomassa livre e imobilizada de *Rhizopus nigricans*. A biomassa foi aprisionada em cinco diferentes matrizes poliméricas, alginato de cálcio, álcool polivinílico (PVA), poliácridamida, polisopreno e polisulfona. Os resultados sugerem a biomassa livre, utilizada como controle adsorveu a maior quantidade de íons Cr (VI) em comparação a todos os sistemas imobilizados avaliados. Isso pode ser atribuído à formação de uma barreira física ao redor da biomassa retida, impedindo assim a acessibilidade dos íons Cr (VI) aos locais interiores dos pellets. A diminuição da capacidade bioissorvente aparentemente também foi influenciada pela dose da biomassa. À medida que a dose de biomassa foi aumentada, os pellets tornaram-se menos porosas e o transporte livre de íons Cr (VI) para os locais de adsorção interna através da matriz foi adversamente afetado e como consequência a interação com os íons metálicos é reduzida. Essa redução na adsorção de metais após a imobilização da biomassa também foi relatada por BAI; ABRAHAM (2003) em estudos utilizando *Rhizopus nigricans* como bioissorvente imobilizado em diferentes matrizes poliméricas (alginato de cálcio, PVA, polisulfona, polisopreno, poliácridamida) para remoção de Cr (VI) de soluções aquosas.

3. OBJETIVOS

Com a finalidade de contribuir com o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo para a remoção de metais em soluções aquosas, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade de remoção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} pela biomassa pigmentada dos fungos *Aspergillus nidulans* (mutante MEL1) e *Cladosporium sp.*, como também o efeito dos pré-tratamentos da biomassa e de diferentes formas de imobilização, visando selecionar o bioissorvente com maior capacidade bioissorviva para a sua futura aplicação na remoção dos metais terras-raras a partir de efluentes da indústria de mineração.

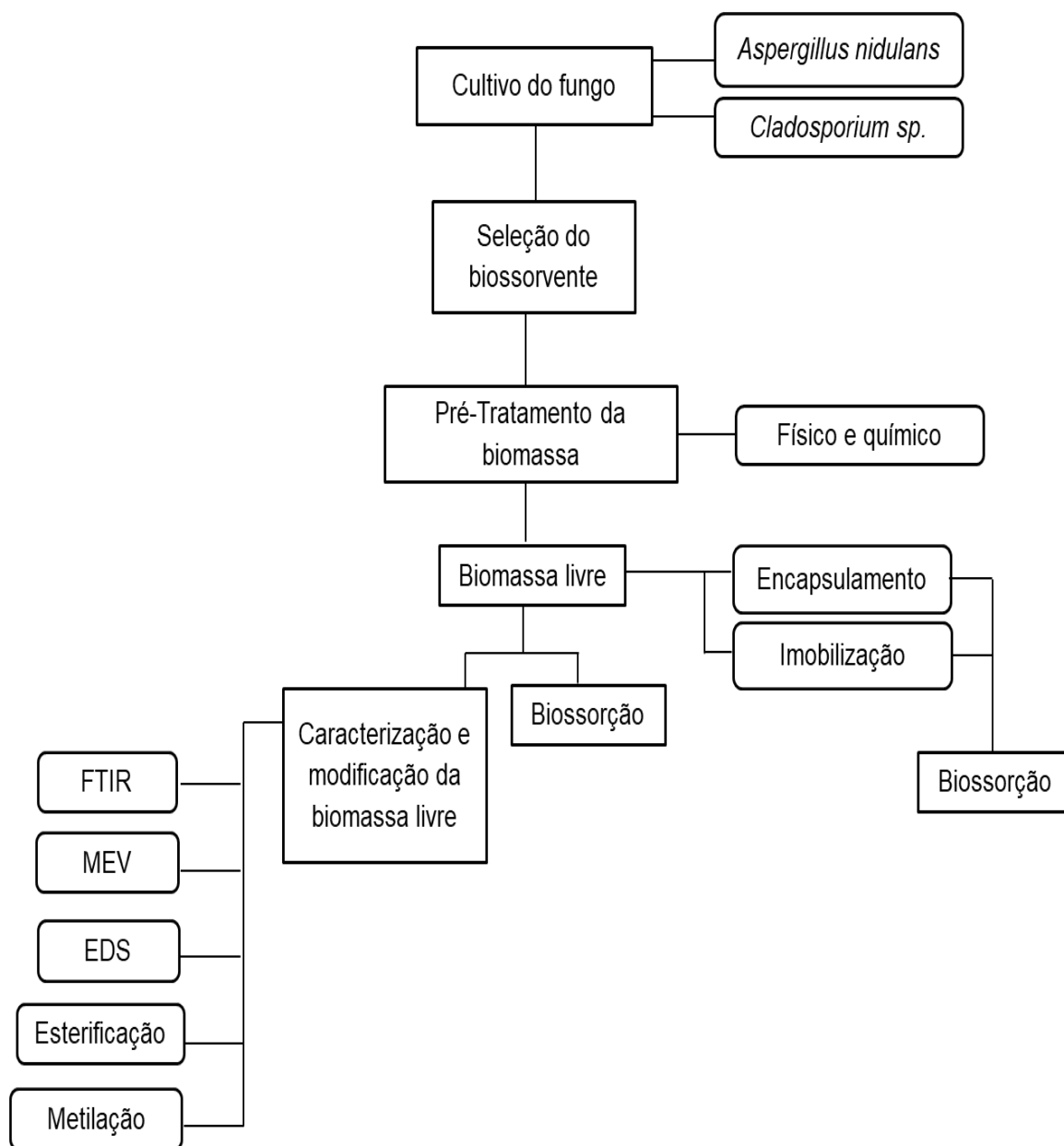
Dentre os objetivos específicos a serem atingidos com a realização do trabalho, podem ser citados:

- Avaliar diferentes fungos para selecionar a biomassa que apresente maior capacidade de bioissorção.
- Realizar pré-tratamento físico (temperatura) e químico (ácido, base, sal) da biomassa do fungo selecionado para avaliar o seu efeito na capacidade de adsorção dos íons metálicos e selecionar aquele que maximize ou potencialize a interação com metal.
-
- Proceder ao encapsulamento e imobilização da biomassa selecionada usando materiais poliméricos, para selecionar o suporte mais adequado ao processo.
- Determinar o tempo necessário para a saturação dos sítios ligantes presentes nas diferentes biomassas (livre, encapsulada e imobilizada) por meio da cinética de bioissorção.
- Comparar a capacidade máxima de bioissorção das biomassas tratadas e não tratadas e biomassas na forma livre, imobilizada e encapsulada dos elementos Ce^{3+} e La^{3+} em soluções monometálicas.
- Obter as isotermas de equilíbrio, para determinar a capacidade máxima de bioissorção e afinidade da biomassa livre e imobilizada pelos metais em estudo.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Planejamento dos experimentos

A metodologia experimental utilizada nesse estudo consistiu, primeiramente, no cultivo dos fungos *Aspergillus nidulans* e *Cladosporium sp.* em diferentes condições (no caso de *Cladosporium sp.*) para obtenção das biomassas pigmentada, seguida da seleção do bioissorvente com maior capacidade de remoção dos metais cério e lantânio. O bioissorvente selecionado foi submetido ao tratamento com agentes físicos e químicos e posteriormente foi avaliada a capacidade de bioissorção das biomassas pré-tratadas. Essas biomassas foram analisadas por FTIR para identificação de possíveis alterações nos grupos funcionais causadas pelo tratamento. Também foi realizada a caracterização das biomassas com maior capacidade de bioissorção de cada pré-tratamento por meio da metilação dos grupos amino, esterificação dos grupos carboxílicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para posterior caracterização das propriedades químicas e físicas. Com as biomassas pré-tratadas que apresentaram maior capacidade bioissorativa foi realizada a imobilização do bioissorvente, na forma de encapsulamento e aprisionamento em alginato. Finalmente foram feitos ensaios de bioissorção para avaliar a eficiência de adsorção dos metais pelas biomassas encapsuladas e aprisionadas. Todas estas etapas estão apresentadas no fluxograma da **Figura 13**.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada nesse estudo.

Fonte: próprio autor.

4.2 Fungos utilizados

Neste projeto utilizou-se os fungos *Cladosporium* sp. e o mutante MEL1 do fungo *A. nidulans*, o qual apresenta superprodução do pigmento melanina. Ambas espécies encontram-se estocados no laboratório de Fungos Filamentosos do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química de Araraquara (UNESP).

4.2.1 Meio de cultura do mutante MEL1

Para o crescimento do mutante MEL1 foi utilizado o meio mínimo descrito por COVE (1966), o qual contém a seguinte composição:

Soluções de sais (ver apêndice A).....	10 mL
Solução de elementos traços (ver apêndice B).....	1,0 ml
Água destilada q.s.p.....	1000 mL

Após autoclavar a 121,1 °C (1 kgf cm⁻²) por 20 minutos, o meio foi suplementado com glicose (55 mmol L⁻¹) como fonte de carbono, nitrato de sódio (70 mmol L⁻¹) como fonte de nitrogênio, Inositol (0,2 g L⁻¹) como requerimento nutricional específico para MEL1 e 1% de água de maceração de milho (AMM). Para preparar o meio mínimo sólido, foi adicionado 1,5 g de agar a cada 100 ml de meio antes de autoclavagem.

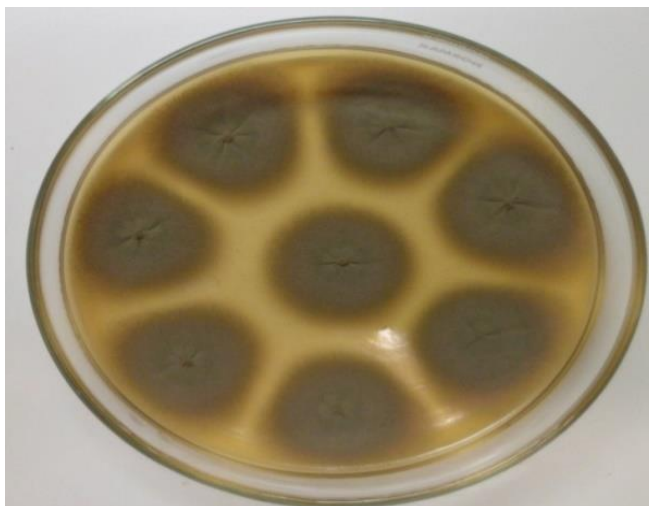
4.2.1.1 Obtenção da suspensão de esporos do mutante MEL1

O mutante MEL1 foi inoculado em placas de Petri contendo o meio mínimo sólido suplementado com os requerimentos necessários e incubado a 37 °C por 5 dias.

As colônias do mutante MEL1 obtidas após o crescimento (**Figura 14**) foram raspadas e os esporos coletados em 5 ml de solução de NaCl 0,85% e, em seguida, filtrados em lã de vidro. A estimativa do número de esporos por mililitro foi feita por meio da contagem em câmara de Neubauer, sob microscópio óptico.

A partir do valor obtido da contagem, foi calculado o volume a ser inoculado em meio líquido para que a concentração final fosse de 10^5 esporos por ml de meio.

Figura 14 - Crescimento do mutante MEL1 do fungo *A. nidulans* crescido em meio mínimo sólido após 5 dias a 37 °C.



Fonte: Próprio autor.

4.2.1.2 Cultivo do mutante MEL1 para obtenção da biomassa pigmentada

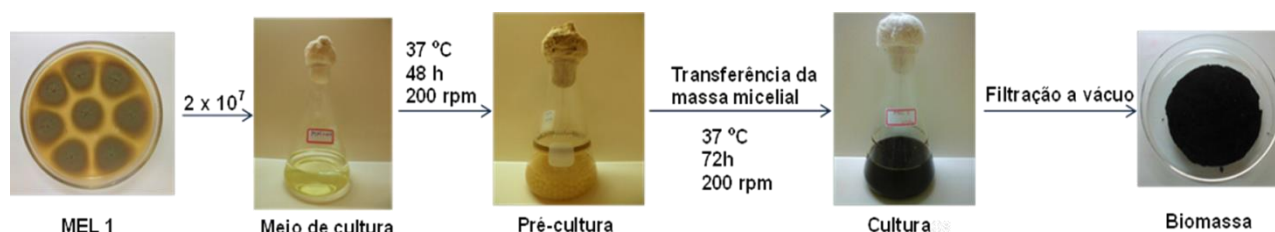
De acordo com estudos realizados anteriormente (CAPORALIN, 2011; FREITAS, 2013), para uma maior pigmentação da biomassa do mutante MEL1, o cultivo deve ser realizado em duas etapas:

Pré-cultura: Com o objetivo de estimular o crescimento do fungo, o cultivo foi realizado em frascos (Erlenmeyer de 500 mL) contendo 200 mL de meio mínimo, suplementado com glicose (55 mmol L^{-1}), nitrato (70 mmol L^{-1}), Inositol (0,5%) e 1% de AMM, inoculados com 2×10^7 esporos e mantidos a 37 °C por 48 h sob agitação constante de 200 rpm.

Cultura: Para promover a pigmentação da biomassa, foi realizada a transferência da massa micelial (20%), obtida na etapa da pré-cultura, para frascos (Erlenmeyer de 500 mL) contendo 200 mL de meio mínimo (mesma composição da pré-cultura), suplementado com glicose (55 mmol L^{-1}), nitrato (70 mmol L^{-1}), Inositol

(0,5%) e 0,2% de AMM, incubados a 37 °C sob agitação constante de 200 rpm por 72 h. Após esse período, a biomassa obtida foi separada do caldo de cultivo por filtração a vácuo, e posteriormente, lavada com água destilada e seca na estufa a 55 °C até o peso constante. A biomassa seca foi moída em almofariz e fracionada para obter partículas com diâmetro entre 125 e 53 µm, logo armazenada em frascos de vidro para sua posterior utilização nos ensaios de bioissorção. As etapas para produção da biomassa do MEL1 estão mostradas na **Figura 15**.

Figura 15 - Etapas de cultivo do Mutante MEL1 em meio sólido e líquido.



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Meios de cultura do fungo *Cladosporium sp.*

Para selecionar o meio mais adequado para o crescimento e produção de esporos do fungo *Cladosporium sp.*, o cultivo em meio sólido foi realizado em sete diferentes meios de cultura:

1. Meio de cultura PDA ou Potato Dextrose Agar (**ver apêndice C.1**);
2. Meio de cultura BDA ou Batata Dextrose Agar (**ver apêndice C.2**);
3. Meio de aveia (**ver apêndice C.3**);
4. Meio Czapek-Dox (**ver apêndice C.4**);
5. Meio Sabouraud (**ver apêndice C.5**);
6. Meio completo marinho (**ver apêndice C.6**);
7. Meio completo (**ver apêndice C.7**).

Todos os meios foram esterilizados em autoclave a 121,10 °C (1 kg f cm⁻²), por 20 minutos. As placas de Petri contendo cada um dos meios foram inoculadas com o fungo e incubadas a 28 °C por 7 dias.

4.2.2.1 Obtenção da suspensão de esporos do fungo *Cladosporium sp.*

As colônias de *Cladosporium sp.* crescidas no meio Czapeck-Dox, as quais apresentaram melhor crescimento e pigmentação, foram raspadas e os esporos coletados em 5 mL de NaCl 0,85% e, em seguida filtrados em lã de vidro. A estimativa do número de esporos por mililitro foi feita por meio da contagem em câmara de Neubauer, sob microscópio óptico. A partir do valor obtido da contagem, foi calculado o volume a ser inoculado para que a concentração final fosse de 10^5 esporos por mL de meio.

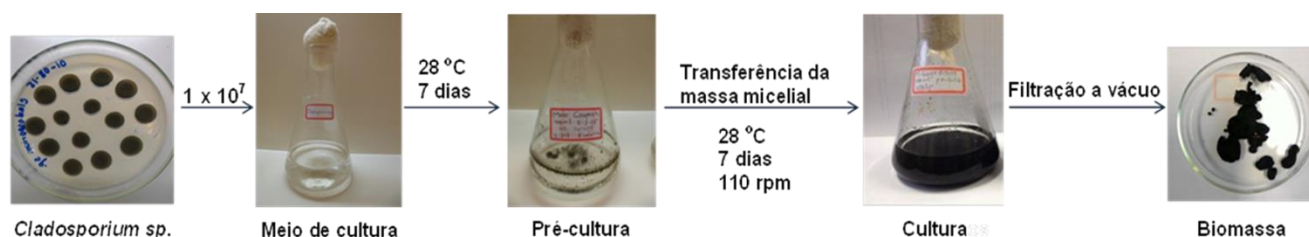
4.2.2.2 Cultivo do fungo *Cladosporium sp.* para obtenção da biomassa pigmentada

Para avaliar o crescimento e pigmentação do fungo *Cladosporium sp.* o cultivo foi realizado em duas etapas:

Pré-cultura: esse cultivo foi realizado em frascos (Erlenmeyer de 500 mL) contendo 100 mL de meio mínimo Czapek-Dox, inoculados com 1×10^7 conídios e mantidos por 7 dias a 28 °C na estufa. Após esse tempo, os frascos foram colocados a 28 °C sob agitação constante de 110 rpm por 3 dias para obtenção da biomassa.

Cultura: O conteúdo dos frascos da pré-cultura (caldo do cultivo + biomassa) foi transferido para tubos tipo Falcon esterilizados deixado em repouso até a sedimentação da biomassa, e posteriormente foi descartado cuidadosamente o sobrenadante. Essa biomassa foi transferida para frascos (Erlenmeyer de 500 mL) contendo 100 mL de meio Czapeck-Dox e incubados a 28 °C sob agitação constante de 110 rpm por um período de 7 dias. Ao final do período de cultivo, a biomassa obtida foi separada do caldo de cultivo por filtração a vácuo, posteriormente foi lavada com água destilada e seca em estufa até o peso constante. A biomassa seca foi moída em almofariz e fracionada para obter partículas com diâmetro que varia de 125 a 53 μm , logo armazenada em frascos de vidro para sua posterior utilização nos ensaios de bioadsorção. As etapas para produção da biomassa de *Cladosporium sp.* estão mostradas na **Figura 16**.

Figura 16 - Etapas de cultivo de *Cladosporium sp.* em meio sólido e líquido.



Fonte: Próprio autor

4.3 Pré-tratamento da biomassa do mutante MEL1

A biomassa pigmentada do mutante MEL1 selecionada por apresentar maior capacidade de remoção de metal foi submetida a diferentes tratamentos físicos e químicos, com o objetivo de promover modificações na sua superfície que possam resultar em uma maior capacidade de adsorção para os metais estudados. As condições dos diferentes tratamentos com seus respectivos controles estão mostrados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Pré- tratamentos aplicados à biomassa do mutante MEL1 de *Aspergillus nidulans*.

Tratamento	Condições do Tratamento	Especificação
Temperatura	Secagem em estufa a $55\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h	$55\text{ }^\circ\text{C}$
	Secagem em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h	$70\text{ }^\circ\text{C}$
	Secagem em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h	$110\text{ }^\circ\text{C}$
Controle	Biomassa úmida (não seca)	Biomassa úmida
HCl	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ HCl autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $120\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ HCl autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ HCl a $120\text{ }^\circ\text{C}$
NaOH	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $120\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ NaOH $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ NaOH autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $120\text{ }^\circ\text{C}$
CaCl ₂	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,2\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $120\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ autoclavado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	$0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl ₂ a $120\text{ }^\circ\text{C}$
Controle	H ₂ O destilada a $28\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 130 rpm por 30 min	H ₂ O destilada a $28\text{ }^\circ\text{C}$
	H ₂ O destilada autoclavada a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 15 psi por 20 min	H ₂ O destilada a $120\text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: próprio autor.

As biomassas expostas aos pré-tratamentos foram recuperadas por filtração a vácuo e lavadas 3 vezes com água destilada até atingir pH neutro de $7,0 \pm 0,2$. Finalmente, a biomassa foi seca em estufa a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ até peso constante. As amostras secas foram maceradas individualmente e armazenadas em tubos plásticos devidamente rotulados para posterior utilização nos ensaios de bioissorção.

4.4 Estudos de bioissorção

4.4.1 Preparo das soluções monometálicas de Terras-Raras

As soluções estoque contendo cério e lantânio, foram preparadas individualmente pela dissolução dos respectivos cloretos: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,99% - Sigma Aldrich) em água deionizada, com massa estimada para concentração igual a 800 mg L^{-1} dos íons Ce^{3+} e La^{3+} . O pH dessas soluções foi ajustado a $5,0 \pm 0,4$. O ajuste do pH foi feito usando $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ (J.T. Baker, México) ou $\text{NaOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ (Synth, Brasil).

4.4.2 Quantificação dos metais Ce^{3+} e La^{3+}

A determinação da concentração dos metais foi realizado por meio de análises espectrofotométricas, de acordo o método descrito por MUKHERJI (1966) usando o indicador alaranjado de xilenol, na concentração final de $0,05\text{ mmol L}^{-1}$, Tampão acetato de sódio $0,01\text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5,6. O procedimento realizado está descrito abaixo:

1) Branco:

- $0,5\text{ mL}$ de alaranjado de xilenol $0,05\text{ mmol L}^{-1}$;
- 10 mL tampão acetato de sódio $0,01\text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5,6;
- H_2O deionizada q.s.p 25 mL .

2) Reação:

- $0,5\text{ mL}$ de alaranjado de xilenol $0,05\text{ mmol L}^{-1}$;
- 10 mL tampão acetato de sódio $0,01\text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5,6;
- $0,05\text{ mL}$ da amostra filtrada;

- H₂O deionizada q.s.p 25 mL.

As medidas de absorvância foram realizadas em comprimento de onda (λ) igual a 570 nm em espectrofotômetro UV-Vis (DU Series 530, Beckman). As concentrações residuais de metal foram calculadas usando o coeficiente de absorvância obtido na curva analítica para cada metal em estudo (**ver apêndice G e H**).

4.5 Cinéticas de bioissorção

As cinéticas de bioissorção foram realizadas com o objetivo de estabelecer o tempo de equilíbrio (tempo necessário para a saturação dos sítios ligantes de metal presentes na superfície da biomassa) para o processo bioissorativo.

Os experimentos de cinética de bioissorção para a biomassa livre dos fungos *Aspergillus nidulans* (MEL1) e *Cladosporium sp.* foram realizados em frascos individuais de polipropileno tampados contendo 50 mL de solução monometálica de Ce³⁺ e La³⁺ (concentração inicial de 500 mg L⁻¹) e 50 mg de biomassa livre. Os frascos foram mantidos a temperatura ambiente (28 ± 2 °C) e sob agitação de 150 rpm em uma mesa agitadora orbital (modelo MA 830, MARCONI). Posteriormente os frascos foram retirados em distintos tempos (15, 30, 60, 90, 120 e 180 min) e as soluções contidas foram filtradas usando membrana de 0,45 µm, para posterior quantificação da concentração residual de metal presente na fase fluida.

Os experimentos de cinética com as biomassas encapsuladas em membrana e imobilizadas em alginato foram realizados em frascos de polipropileno tampados contendo 300 mL de solução monometálica de Ce³⁺ e La³⁺ em concentração inicial de 500 mg L⁻¹ em pH 5,1 sob agitação de 150 rpm a temperatura de 28 ± 2 °C. Posteriormente alíquotas de 1 mL foram coletadas nos tempos de: 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 min e filtradas para posterior quantificação da concentração de metal presente na fase fluida.

A determinação da concentração residual do metal na fase líquida foi realizada pelo método espectrofotométrico (MUKHERJI, 1966) descrito

anteriormente. A partir das medidas de absorvância (realizadas em triplicata) de dois experimentos independentes, a capacidade de bioissorção (q) em cada tempo (t) foi calculada a partir da equação (16).

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (16)$$

A eficiência de remoção foi calculada conforme a equação (17):

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (17)$$

Onde:

q : capacidade de bioissorção (mg g^{-1});

C_o : concentração inicial de metal em solução (mg L^{-1});

C_f : concentração final de metal em solução (mg L^{-1});

V : Volume da solução (L);

m : massa do bioissorvente (g);

$\%R$: Porcentagem de remoção.

Os dados experimentais das cinéticas de bioissorção foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordens e de difusão intraparticular.

4.6 Isotermas de bioissorção

Para melhor compreensão do processo de adsorção, foram realizados os estudos de equilíbrio que descrevem como o adsorvente interage com o adsorbato em diferentes concentrações. Os estudos de equilíbrio foram avaliados através das isotermas de bioissorção, as quais permitem estimar a quantidade máxima do metal adsorvida pela biomassa.

Os estudos de equilíbrio utilizando biomassa livre foram realizados em frascos individuais de polipropileno contendo 50 mL de solução de Ce^{3+} e La^{3+} nas concentrações iniciais de 50, 100, 150, 200, 250, 200, 400, 500 mg L^{-1} , obtidas a partir da diluição de uma solução estoque de concentração 800 mg L^{-1} . A massa do adsorvente variou de 1% para a biomassa úmida e 0,1% para a biomassa seca. Os frascos contendo o adsorvente foram mantidos a uma velocidade de

agitação de 150 rpm na temperatura de 28 °C pelo tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio (determinado pela cinética de bioadsorção). Após esse tempo, as amostras foram coletadas e realizada uma dupla filtração usando membrana de 0,45 µm para permitir a separação do adsorvente e a determinação da concentração de íons Ce^{3+} e La^{3+} presente na fase líquida.

Para os estudos com a biomassa livre de *A. nidulans*, encapsulada em membrana de celulosa e imobilizada em alginato de cálcio, os ensaios foram realizados em frascos individuais de polipropileno contendo 50 mL de soluções monometálicas de diferentes concentrações (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg L⁻¹) com pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$, 0,1% do bioadsorvente, mantidos na temperatura de 28 °C sob agitação de 150 rpm pelo tempo necessário para atingir o equilíbrio (determinado pela cinética de bioadsorção). Durante os ensaios, os frascos contendo a mistura adsorbato + adsorvente foram retirados da agitação a cada 30 minutos para realizar a medição do pH e em função da variação o pH foi ajustado com HCl (0,05 mol L⁻¹) ou NaOH (0,025 mol L⁻¹). Esse processo foi realizado repetidamente até conseguir manter o pH constante em $5,1 \pm 0,1$ durante todo o tempo de equilíbrio. Ao final do processo bioadsorvente, foi realizada uma dupla filtração para separação da fração sólida (adsorvente) e posterior quantificação dos íons metálicos residuais presentes na solução.

A concentração dos íons Ce^{3+} e La^{3+} adsorvido sobre a superfície do bioadsorvente foi determinada utilizando o balanço de massa do adsorbato, apresentado na **Equação (7) (item 2.6)**. Neste trabalho, foram avaliados os modelos das isotermas lineares de Langmuir, Freundlich e o modelo de Dubinin-Radushkevich.

4.7 Imobilização da biomassa do mutante MEL1

As biomassas pré-tratadas com maior capacidade bioadsorvente para íons Ce^{3+} e La^{3+} foram submetidas a diferentes métodos de imobilização (encapsulamento em membrana de celulose e imobilização em alginato) para posterior realização dos ensaios de bioadsorção.

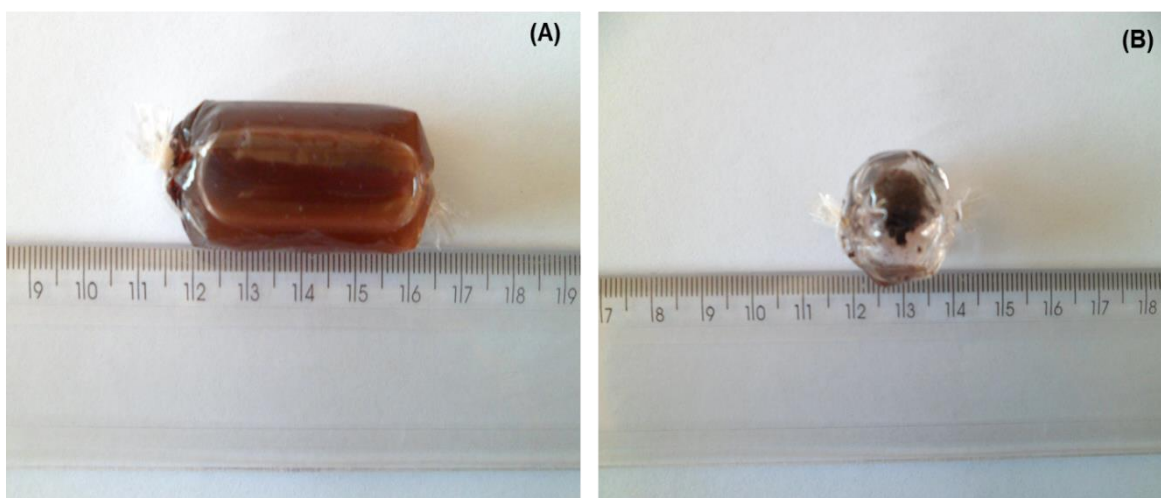
4.7.1 Encapsulamento da biomassa em membrana de celulose

O encapsulamento envolve a utilização de membranas semipermeáveis, e tem sido utilizado como uma alternativa ao aprisionamento em matrizes porosas. Nesta técnica é utilizada uma membrana como barreira seletiva entre duas fases, a solução como doadora de íons metálicos e o adsorvente como receptor de íons metálicos. Essa membrana semipermeável deve apresentar características de permeabilidade ao solvente e às partículas que se deseja remover ou recuperar e ser impermeável ao adsorvente. A separação é obtida devido à capacidade da membrana de transportar alguns componentes da fase doadora para a receptora da membrana como resultado de um gradiente de concentração (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

Para os ensaios de cinética de bioadsorção, a biomassa do mutante MEL1 foi encapsulada em membrana de celulose (45 mm de largura e 21 mm de diâmetro), e selado com auxílio de linha de náilon (**Figura 17A**), a cápsula contém no seu interior 300 mg de biomassa e 10 mL de água.

Para a realização dos ensaios de isotermas de bioadsorção, a biomassa do mutante MEL1 foi encapsulada em membrana de celulose (33 mm largura e 21 mm de diâmetro) e selado com auxílio de linha de náilon (**Figura 17B**), a cápsula contém no seu interior 50 mg de biomassa e 2 mL de água.

Figura 17- Cápsula contendo (A) 300 mg de biomassa em um volume de 10 mL de água deionizada para as cinéticas de bioadsorção e (B) 50 mg de biomassa em um volume de 2 mL de água deionizada para as isotermas de bioadsorção.



Fonte: Próprio autor.

4.7.2 Imobilização da biomassa em alginato

O mecanismo clássico de imobilização por aprisionamento é a mistura de material sólido (biomassa) com um composto polimérico que apresenta cargas negativas (polímeros orgânicos). Esta mistura é gotejada em uma solução que contém íons Ca^{2+} . O íon Ca^{2+} promove a formação de ligações iônicas, que resultam na formação de um gel consistente e insolúvel, o qual imobiliza o material sólido.

Nesse procedimento, 1g de biomassa (na forma de pó fino) foi homogeneizada em 50 mL de solução de alginato de sódio 2%, sendo esta mistura gotejada com pipeta Pasteur em uma solução de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} , a qual foi mantida sob agitação suave para que as esferas fossem formadas. Para melhor formação do retículo e estabilização, as esferas foram mantidas na solução de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} por aproximadamente uma 1 h para torná-las mais rígidas. Após esse tempo de cura, as esferas foram filtradas e lavadas 3 vezes com água destilada. O armazenamento foi realizado a 4 °C em água esterilizada para a posterior utilização nos ensaios de bioissorção. Esse procedimento também foi realizado sem a presença de biomassa, para que houvesse a formação dos pellets das esferas controle. Essa ação possibilitou determinar a contribuição do polímero na capacidade bioissorçiva.

Em placas de Petri identificadas como A e B foram colocadas 10 e 20 esferas de alginato de cálcio contendo biomassa, respectivamente e naquelas identificadas como C e D foram colocadas 10 e 20 esferas de alginato sem biomassa. Posteriormente as placas (identificadas como A, B, C, D) contendo as esferas com e sem biomassa foram pesadas e colocadas em estufa a 100 °C por 12 h. Após esfriamento, as esferas (com e sem biomassa) foram novamente pesadas para obter o peso seco das esferas.

As medidas do peso seco das esferas de alginato de cálcio (com e sem biomassa) foram realizadas para verificar o quanto de biomassa se encontrava imobilizada em cada esfera de alginato de cálcio e assim, correlacionar os pesos das células livres com o número de esferas contendo a quantidade de biomassa imobilizada equivalente aquela utilizada nos ensaios com biomassa livre,

possibilitando assim, a comparação da eficiência de remoção dos metais por ambas biomassas.

Para os ensaios de cinética de bioissorção foram utilizadas quantidades de esferas correspondente a 300 mg de biomassa do mutante MEL1 e para ensaios de isotermas de bioissorção foram utilizadas quantidades de esferas correspondentes a 50 mg da biomassa. Para todos os ensaios utilizou-se uma proporção de biomassa seca equivalente a 0,1%.

4.8 Estudos da superfície química dos bioissorventes

Para avaliar possíveis alterações na superfície do bioissorvente causadas pelos pré-tratamentos físico e químico, os quais podem afetar a capacidade bioissorviva para as terras-raras Ce^{3+} e La^{3+} , foram realizadas análises de FTIR, MEV-FEG e EDS.

4.8.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura de um composto e é amplamente utilizada para análise de compostos orgânicos ou inorgânicos. O método baseia-se na ideia da interferência da radiação entre dois feixes para produzir um interferograma. Este último é um sinal produzido em função da mudança do caminho óptico entre os dois feixes (SUART, 2004).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos por meio da técnica de amostragem ATR (Refletância Total Atenuada), utilizando um espectrofotômetro FTIR - VERTEX 70 / Bruker, (fonte: laser HeNe, detector: DLaTGS com resolução espectral de 4 cm^{-1}). A utilização deste equipamento permite a análise do material sem a necessidade do preparo prévio das amostras, utilizando uma pequena quantidade do material macerado, suficiente para cobrir a porta-amostra. Os dados foram adquiridos na região do infravermelho médio, no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com fonte de emissão de campo acoplado à espectroscopia de dispersão de raios-X (MEV-FEG/EDS)

O MEV-FEG permite obter imagens com grande magnificação e alta resolução da morfologia superficial de uma amostra. Acoplado ao MEV, pode ser realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A técnica permite o estudo de caracterização elementar da amostra.

As amostras avaliadas foram a biomassa antes e após a bioissorção com cério e lantânio a aproximadamente 500 mg L⁻¹. Para a análise micromorfológica das amostras utilizou-se o MEV-FEG (JEOL, JSM-7500F, Japão) localizado no laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG) no prédio do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos em Nanotecnologia do Instituto de Química da UNESP - Araraquara.

Para a análise elementar das amostras foi utilizado um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao MEV, sendo analisada uma área de cada amostra. As análises foram realizadas nas seguintes condições: a) Revestimento por átomos de carbono pelo método da evaporação; b) tensão de aceleração de 2 kV; c) distância de trabalho de 8,0 mm; d) magnitude de ampliação de 50 a 50000 vezes.

4.8.3 Modificação de grupos funcionais por tratamento químico da biomassa do mutante MEL1

4.8.3.1 Análise dos grupos funcionais envolvidos na bioissorção

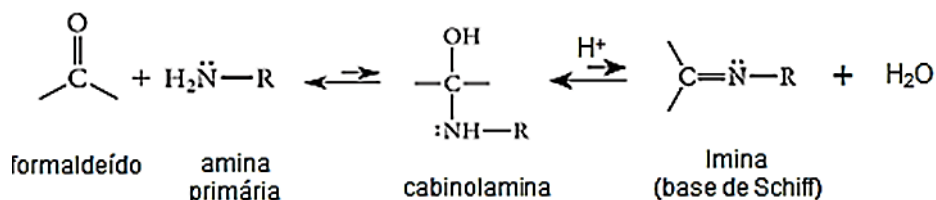
Após construção das isotermas de equilíbrio para os íons Ce³⁺ e La³⁺, foram selecionadas as biomassas com maior capacidade bioissorativa para cada íon (biomassa controle e biomassa pré-tratada), os quais foram denominados controles. As capacidades de bioissorção assim obtidas serviriam de referências para comparar com os valores obtidos depois que a biomassa fosse alterada quimicamente (esterificação e metilação). Possibilitando com isso determinar o percentual de contribuição de cada grupo funcional para o processo de bioissorção.

4.8.3.1.1 Metilação dos grupos amina

Basicamente a metilação é realizada por meio da reação do formaldeído com aminas primárias (RNH_2) e secundárias (R_2NH), presentes na estrutura da biomassa fúngica para formar as iminas, ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$) ou enaminas ($\text{R}_2\text{N}-\text{CR}=\text{CR}_2$) em um processo de dois estágios utilizando um ácido como agente catalisador (**Figuras 18 e 19**). (NAKASONE, 1988; BRUICE, 2006b; CAREY, 2008; VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

A formação de iminas (frequentemente chamadas de bases de Schiff) em um primeiro estágio inicia com a adição nucleofílica da amina primária ao grupo carbonilo (do formaldeído), seguido pela transferência de um próton de nitrogênio para o oxigênio, o que dá origem a um intermediário relativamente instável, a carbinolamina. No segundo estágio, o oxigênio da carbinolamina é protonado pelo ácido fórmico transformando a hidroxila em um grupo de saída, resultando a perda de água. O cátion resultante é estabilizado por uma estrutura de ressonância com todos os octetos completos e com a carga positiva localizada no nitrogênio. A perda de um próton dá origem à imina (**Figura 18**).

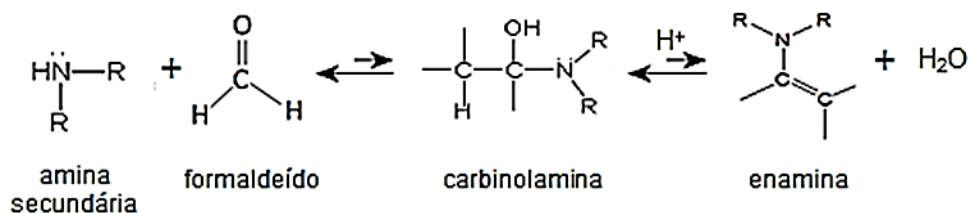
Figura 18 - Formação de imina a partir de um aldeído e um grupo amina.



Fonte: VOLLHARDT; SCHORE, 2013.

O mecanismo de formação de enamina começa, como o mecanismo de formação de imina, como uma adição nucleofílica. As aminas secundárias (R_2NH) também reagem com compostos carbonílicos para dar o produto intermediário análogo (carbinolamina), como não existe hidrogênio ligado ao nitrogênio desse intermediário, a formação de imina não pode ocorrer. Em vez disso, a desidratação da carbinolamina envolve a perda de um hidrogênio de um carbono adjacente, formando-se uma dupla ligação carbono-carbono produzindo uma enamina (**Figura 19**).

Figura 19 - Formação de enamina a partir de um aldeído e um grupo amina.



Fonte: VOLLHARDT; SCHORE, 2013.

O pH no qual é conduzida a formação de imina e enamina deve ser cuidadosamente controlado. A utilização de ácidos fortes (por exemplo, H_2SO_4) como catalisador da reação produz a protonação de todos os sítios aminados sem poder reagir com o grupo Carbonilo, bloqueando assim a formação do intermediário. Neste caso a amina é completamente protonada tornando-se um cátion amônio e perdendo sua capacidade nucleofílica o que inibe ou bloqueia o primeiro passo do mecanismo. A utilização de um ácido fraco (por exemplo, HCOOH) para a manutenção de um pH ideal ($4 < \text{pH} < 5$) protona o intermediário tetraédrico (carbinolamina) favorecendo a perda de água (eliminação de H^+) e a posterior formação de imina e enamina.

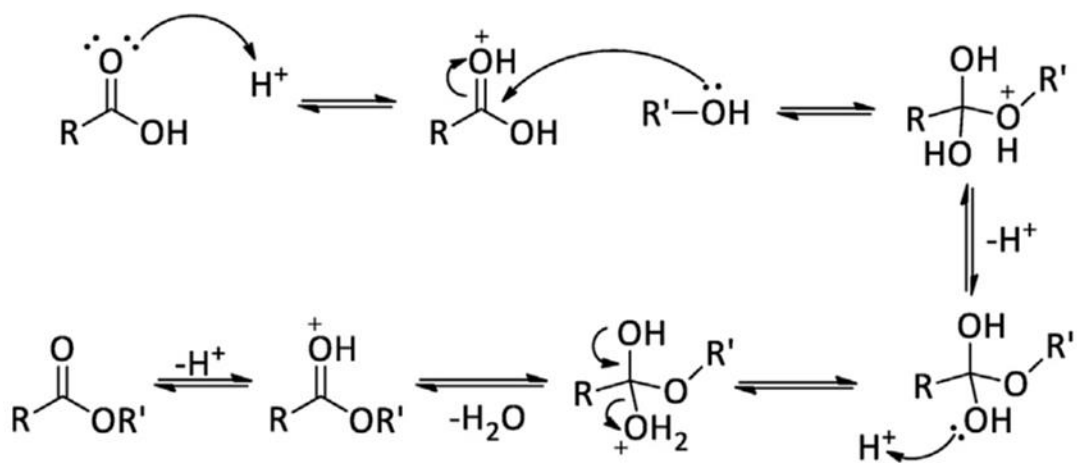
Para realizar esse procedimento, 10g (peso seco) das biomassas selecionadas, e seus respectivos controles, foram colocadas em 200 mL de formaldeído (HCHO) e 400 mL de ácido fórmico (HCOOH). Essa mistura foi agitada a 150 rpm durante 5 h a 37°C . Finalizado o processo, a biomassa foi recuperada por filtração ao vácuo e lavada com água destilada até atingir um pH neutro 7,0. Após isso, a biomassa foi seca em estufa a 55°C até o peso constante. As amostras secas foram maceradas individualmente e armazenadas em tubos plásticos devidamente rotulados para posterior utilização nos ensaios de bioissorção.

4.8.3.1.2 Esterificação dos grupos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres por meio da reação de condensação também conhecida como esterificação. A

esterificação de Emil Fischer é uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila catalisada por ácido mineral, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool. O ácido mineral protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico muito mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool e dando origem a um intermediário tetraédrico. A partir daí, a transferência de um próton de um oxigênio para outro origina um segundo intermediário tetraédrico e converte o grupo OH em um bom grupo de saída. Finalmente a perda de um próton regenera o catalisador ácido, originando o éster conforme a **Figura 20** (CALVALCANTE *et al.*, 2015).

Figura 20 - Formação de ésteres a partir de um ácido carboxílico e um álcool.



Fonte: CALVALCANTE *et al.*, 2015.

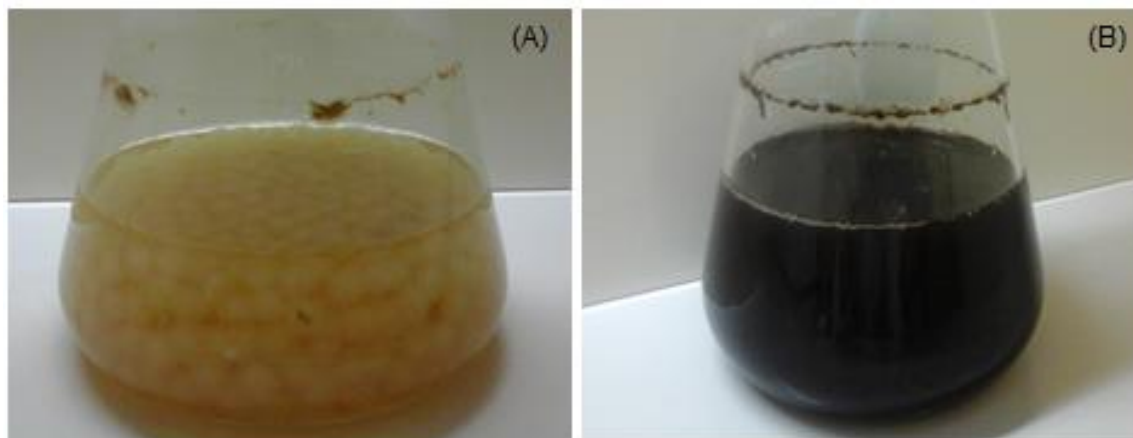
Para realizar esse procedimento 10 g (peso seco) das biomassas selecionadas, e seus respectivos controles, foram colocadas em 650 mL de metanol anidro contendo 6 mL de HCl concentrado, como catalisador para a reação de esterificação, e a mistura foi mantida sob agitação de 150 rpm durante 5 h a 37 °C. Terminado o processo, a biomassa foi filtrada à vácuo e seca a 50 ± 5 °C por 24 h. As amostras secas foram maceradas individualmente e armazenadas em tubos plásticos devidamente rotulados para posterior utilização nos ensaios de bioissorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção da biomassa pigmentada pelo mutante MEL1

Os resultados obtidos mostraram que para obter maior pigmentação da biomassa do mutante MEL1 é necessário realizar o cultivo do fungo em duas etapas, como já estabelecido em estudos anteriores realizados em nosso laboratório (FREITAS, 2013). Na pré-cultura, o cultivo foi suplementado com 1% de Água de Maceração de Milho (AMM), o que possibilitou um maior crescimento do fungo (**Figura 21A**). Na etapa da cultura propriamente dita, a única condição que variou foi a concentração de AMM, que foi reduzida para 0,2%. Essa limitação nutricional promoveu uma maior pigmentação da biomassa, como pode ser observado na **Figura 21B**. Com esse procedimento foi obtido uma produção de $4,7 \text{ g L}^{-1}$ de biomassa pigmentada.

Figura 21 - Cultivo do mutante MEL1 após a etapa da pré-cultura (A) e da cultura propriamente dita (B).



Fonte: próprio autor.

5.2 Avaliação do crescimento do fungo *Cladosporium* sp. em diferentes meios de cultura

O crescimento, morfologia (esporulação) e pigmentação de *Cladosporium* sp. em meio sólido foi avaliado utilizando sete diferentes meios de cultura.

Os resultados mostraram que após 7 dias de crescimento, somente as colônias crescidas em meio de aveia apresentaram um tamanho menor em comparação com as colônias crescidas nos demais meios (**Figura 22**). A morfologia das colônias crescidas nos diferentes meios foi muito semelhante, apresentando bordas regulares, textura aveludada, com pregas superficiais ligeiramente marcadas e área central elevada, exceto aquelas crescidas em meio Czapek-Dox que mostraram superfície lisa e também as colônias crescidas no Meio Completo Marinho que apresentaram bordas irregulares. A coloração da colônia variou de acordo com o meio utilizado: verde-azeitona para os meios Czapek-Dox e BDA; marrom-oliva para os meios PDA, Aveia e Completo Marinho; marrom escuro para os meios Sabouraud e Completo Marinho. No entanto, as colônias crescidas em meio Czapek Dox apresentaram maior esporulação e pigmentação. Dessa forma, esse meio mostrou-se mais adequado para crescimento do *Cladosporium sp.*, visando a obtenção de esporos para o cultivo em meio líquido.

Figura 22 - Aspecto das colônias de *Cladosporium sp.*, cultivadas em diferentes meios de cultura após 7 dias de incubação a 28 °C.

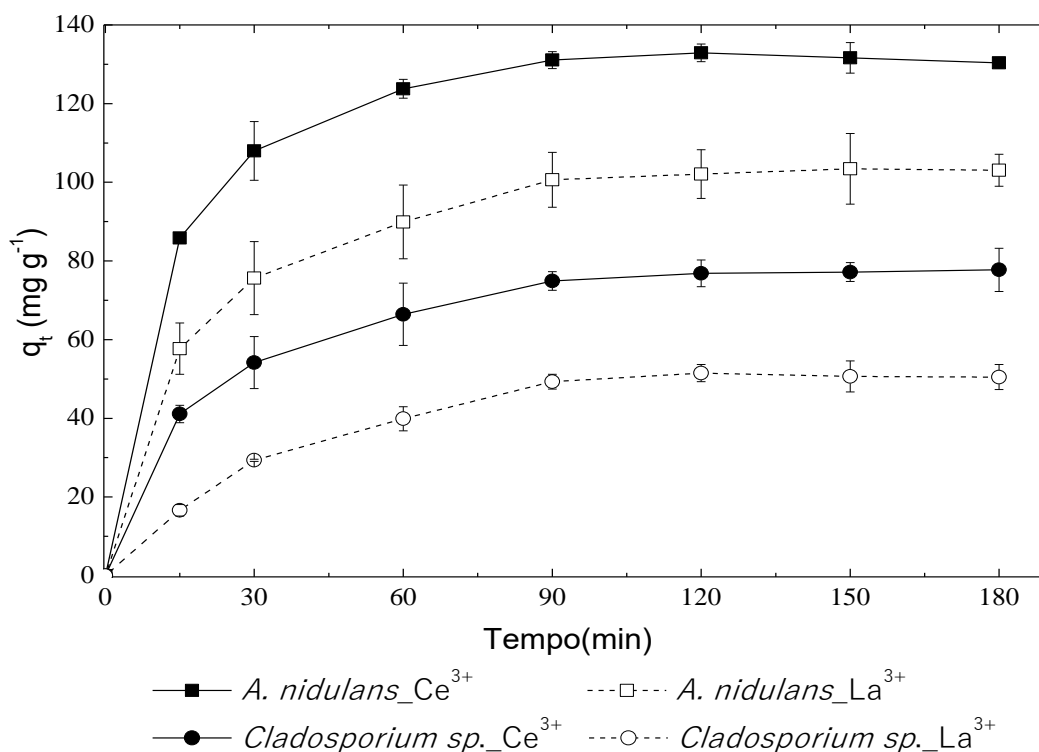


Fonte: próprio autor.

5.3 Estudo cinético da adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} , utilizando a biomassa livre dos fungos *A. nidulans* (MEL1) e *Cladosporium sp.*

No estudo de materiais adsorventes a cinética de adsorção é um parâmetro fundamental que fornece informações como o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre o processo. Em função da mudança na concentração de adsorbato na solução em períodos de tempo determinados, é possível estabelecer o tempo necessário para que o equilíbrio no processo biossorbitivo seja atingido, ou seja, a velocidade com que os íons se associam à superfície do adsorvente é igual à velocidade com que os íons se dissociam da mesma. A adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas dos fungos *A. nidulans* (MEL1) e *Cladosporium sp.* foi investigada em relação ao tempo de contato na faixa de 0 - 180 minutos, mantendo outros parâmetros constantes. A **Figura 23** apresenta os resultados referentes ao estudo cinético.

Figura 23 - Efeito do tempo de contato na capacidade de biossorção de Ce^{3+} e La^{3+} pela biomassa livre dos fungos *A. nidulans* (MEL1) e *Cladosporium sp.* Condições: 0,1% do biossorvente em solução de Ce^{3+} e La^{3+} de concentração 500 mg L^{-1} , $t = 180\text{ min}$, 150 rpm , $28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,6$.



Fonte: próprio autor

É possível observar na **Figura 23**, que ambos adsorventes apresentaram um perfil cinético rápido e semelhante para adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} . De acordo com os dados obtidos e expressos na **Figura 23**, observar-se que foi necessário um tempo de aproximadamente 90 minutos, para que a adsorção em ambos os biossorventes alcançasse o equilíbrio e neste período a quantidade de metal removido das soluções monometálicas utilizando a biomassa de *A. nidulans* foi de 27% (131 mg g⁻¹) para Ce^{3+} e 21% (101mg g⁻¹) para La^{3+} . Para a biomassa de *Cladosporium sp.* as porcentagens de remoção nesse período de tempo foi de 16% (75 mg g⁻¹) para Ce^{3+} e 11% (49 mg g⁻¹) para La^{3+} . Pode-se observar nesta mesma **Figura 23**, que as taxas adsorptivas de Ce^{3+} e La^{3+} foram maiores quando foi utilizada a biomassa de *A. nidulans* como agente adsorvente. Essa diferença na capacidade de remoção pelas biomassas dos dois fungos pode estar relacionada com a composição química da célula e em particular da parede celular. Conforme a espécie de fungo, a parede celular pode conter quantidades variáveis de componentes (proteínas, lipídios, exopolissacarídeos, polímeros extracelulares, etc), os quais diferem nos grupos funcionais existentes que podem ser sítios ligantes de metal (VOLESKY, 1990; WANG; CHENG, 2009; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Esta afinidade entre adsorvente e o adsorbato não pode ser explicada através das características físicas e químicas dos metais porque as suas propriedades são muito semelhantes como consequência da sua configuração eletrônica (ABRÃO, 1994). Uma possível explicação em relação à afinidade dos metais Ce^{3+} e La^{3+} pela biomassa de *A. nidulans* pode ser dada pela composição química da biomassa e a classificação de Pearson dessas TRs. De acordo ao conceito de Pearson (1968), os lantanídeos são classificados como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com átomos tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre presentes em moléculas (bases duras) portadoras dos grupos funcionais fenol, carbonila, carboxílico, hidroxila, éter, fosforila, amina, nitro, nitroso, amida, tiol, entre outros (JAL *et al.*, 2004). Com base nesse conceito, assumimos que a biomassa de *A. nidulans* possui na sua composição quantidades significativas de grupos doadores de elétrons. Da mesma maneira como citado acima, a ligação preferencial por um íon metálico pode ser devido às diferenças na composição química da parede celular dos fungos em estudo.

Os perfis cinéticos obtidos neste trabalho também foram comparados com outros sistemas de sorção encontrados na literatura para Ce^{3+} e La^{3+} que utilizam adsorventes de origem sintéticas, pode-se dizer que as curvas cinéticas em todos os casos seguem uma tendência similar, que a capacidade de adsorção dos íons aumentou em um primeiro momento com o aumento do tempo de contato até a lenta obtenção do equilíbrio (WU *et al.*, 2010; WU; SUN; WANG, 2013; KOOCHAKIMOHAMMADPOUR *et al.*, 2014; ZHU; ZHENG; WANG, 2015a; ZHU; ZHENG; WANG, 2015b; ZHU *et al.*, 2016; TOLBA *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017; ASHOUR *et al.*, 2017a; ASHOUR *et al.*, 2017b; ZHOU *et al.*, 2018). Considerando os resultados obtidos, a biomassa do mutante MEL1 apresentou maior capacidade de remoção para Ce^{3+} e La^{3+} em comparação com a biomassa de *Cladosporium sp.*, sendo o tempo de equilíbrio foi determinado em 90 minutos para ambos fungos.

5.4 Seleção do biossorvente com maior capacidade ligante do metal

Neste trabalho foram avaliadas duas espécies diferentes de fungos, a fim de selecionar aquela que apresenta vantagens para ser utilizada na remoção dos metais cério e lantânio em solução. Para a seleção do biossorvente foram considerados os seguintes critérios:

- Tempo requerido para crescimento em meio sólido e líquido;
- Rendimento na produção de esporos;
- Rendimento da biomassa;
- Porcentagem de remoção dos metais no tempo de equilíbrio.

Os resultados obtidos referentes ao cultivo dos fungos e as cinéticas de biossorção estão sumarizados na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Dados referentes ao cultivo dos fungos e as cinéticas de bioadsorção das biomassas de *A. nidulans* (MEL1) e *Cladosporium sp.*

<i>Aspergillus nidulans</i>	<i>Cladosporium sp.</i>
Tempo de crescimento em meio sólido: 5 dias	Tempo de crescimento em meio sólido: 7 dias
Alta produção de esporos 6,8 x10 ⁷ esporos/ 1mL de suspensão	Baixa produção de esporos 0,9 x10 ⁷ esporos/1mL de suspensão
Tempo de crescimento em meio líquido: 5 dias	Tempo de crescimento em meio líquido: 15 dias
Rendimento da biomassa obtida: 0,9 g L ⁻¹ de meio/dia de crescimento	Rendimento da biomassa seca obtida: 0,48 g L ⁻¹ de meio/dia de crescimento
<ul style="list-style-type: none"> • Remoção Ce³⁺ = 27% • Remoção La³⁺ = 21% 	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção Ce³⁺ = 16% • Remoção La³⁺ = 10%

Fonte: próprio autor.

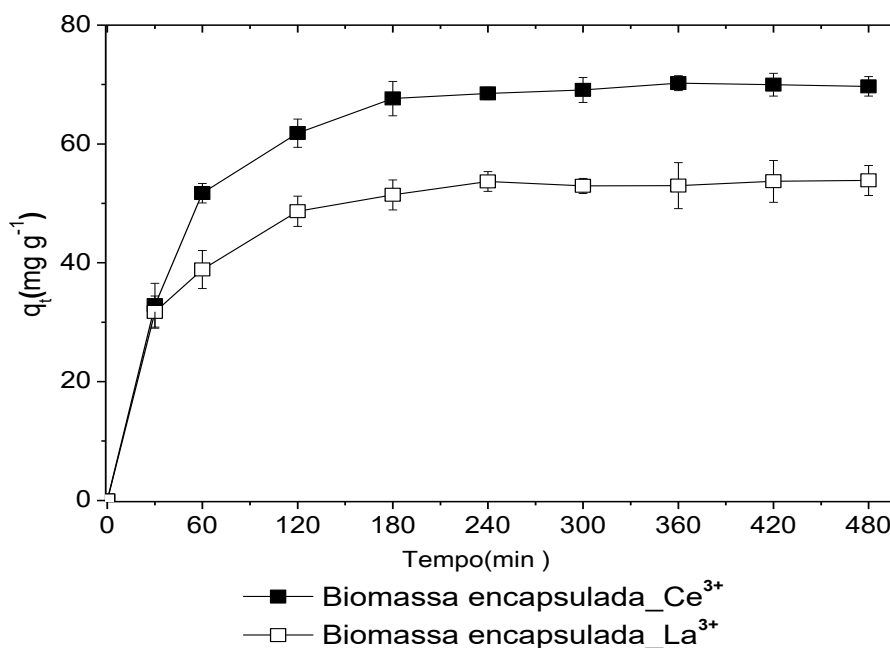
Como é possível observar na tabela, o mutante MEL1 de *A. nidulans* requer um tempo menor de crescimento tanto no meio sólido como líquido, apresentando maior rendimento para a produção de esporos e biomassa, e também, uma maior capacidade bioadsorvente e de remoção dos metais em comparação ao fungo *Cladosporium sp.*. Em função desses resultados, a biomassa do mutante MEL1 de *A. nidulans* foi selecionada para dar continuidade ao trabalho.

5.5 Estudo cinético da adsorção de Ce³⁺, La³⁺, utilizando a biomassa do mutante MEL1 encapsulada em membrana de celulose

A cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. Como já evidenciado na literatura, diferentes condições experimentais, como por exemplo, o tipo de bioadsorvente, a quantidade empregada, tamanho da partícula e o estado da biomassa (ativa, inativa, livre ou imobilizada) podem alterar o tempo mínimo necessário para que o sistema consiga atingir o equilíbrio. Com este propósito, realizam-se ensaios de

biossorção utilizando a biomassa controle (H₂O destilada a 28 °C) do mutante MEL1 em sua forma encapsulada. Os resultados referentes ao efeito do tempo de contato na capacidade de remoção dos íons Ce³⁺ e La³⁺ pela biomassa encapsulada estão apresentados na **Figura 24**.

Figura 24 - Efeito do tempo de contato na capacidade de biossorção de Ce³⁺ e La³⁺ pela biomassa do mutante MEL1 não tratada (H₂O destilada a 28 °C) encapsulada em membrana de celulose. Condições: 300 mg do biossorvente adicionado em 10 mL de água deionizada no interior da cápsula, 300 mL de solução de Ce³⁺ e La³⁺ de concentração 500 mg L⁻¹, 150 rpm, 28 ± 2°C, pH_i = 5,1.



Fonte: próprio autor.

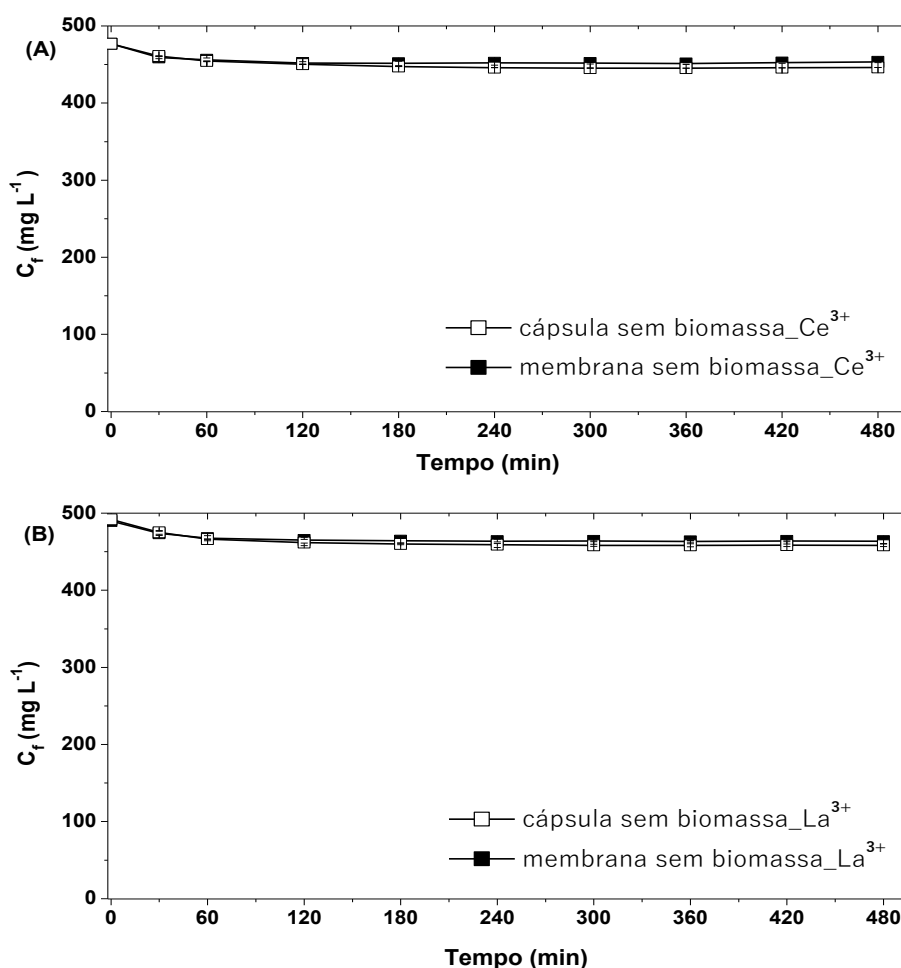
De acordo com os dados obtidos e expressos na **Figura 24**, é possível observar que a cinética de biossorção apresenta um perfil rápido e semelhante para ambos íons. Como é constatado, o ponto de equilíbrio para Ce³⁺ e La³⁺ foi alcançado em aproximadamente 180 minutos. As capacidades de remoção no tempo de equilíbrio foram de 14% equivalente a 68 mg de Ce³⁺ por grama de biomassa e 10% equivalente a 51 mg de La³⁺ por grama de biomassa.

Na **Figura 24** pode-se verificar que o sistema atingiu o equilíbrio em 180 minutos enquanto que a biomassa livre (**Figura 23**) conseguiu atingir o equilíbrio em 90 minutos. Esses resultados indicam que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio difere consideravelmente entre a biomassa livre e

encapsulada. O aumento no tempo de equilíbrio da biomassa encapsulada poderia estar relacionado à maior resistência de transferência de massa das biomassas encapsuladas. Com a biomassa encapsulada é preciso levar em consideração o tempo que demoram os íons de Ce^{3+} ou La^{3+} em atravessar a membrana de celulose, alcançar os grupos ligantes localizados na superfície do biossorbente e realizar o deslocamento de íons, principalmente H^+ . A troca de H^+ por Ce^{3+} ou La^{3+} produz a movimentação do H^+ para o exterior da cápsula.

Para avaliar a possível adsorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} pela membrana de celulose e a capsula sem biomassa, foram realizados ensaios de adsorção, os resultados estão mostrados na **Figura 25**.

Figura 25 - Efeito do tempo de contato na capacidade de biossorção de Ce^{3+} (a) e La^{3+} (b) pela membrana de celulose e a capsula sem biomassa. Condições: 300 mg de membrana de celulose (equivalentes aos 300 mg de biomassa) ou cápsula contendo 10 mL de água no seu interior (capsula sem biomassa), 300 mL de solução de Ce^{3+} ou La^{3+} de concentração inicial de 500 mg L^{-1} , 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, $pH_{\text{inicial}} 5,1$.



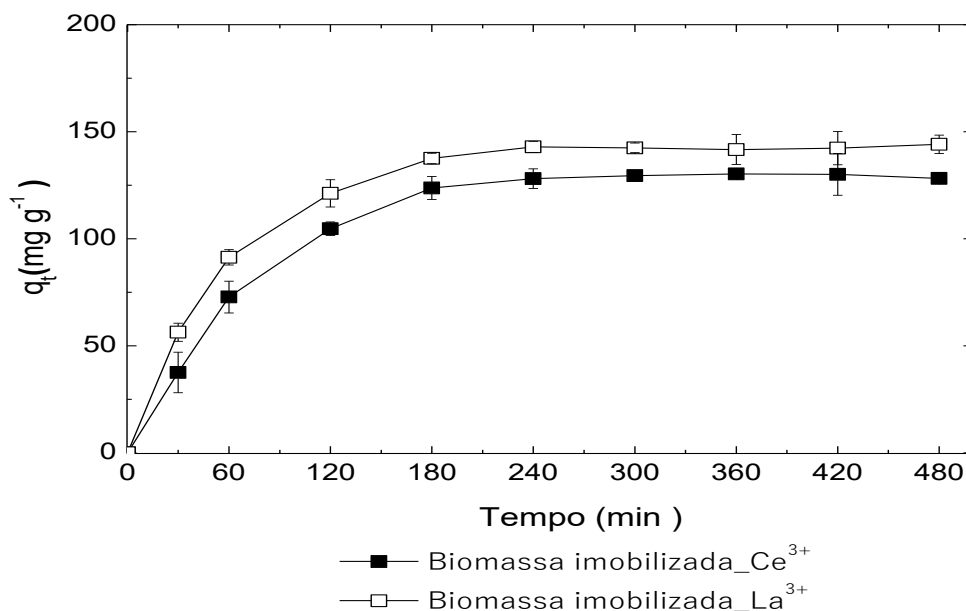
Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na **Figura 25**, houve uma variação muito pequena (cerca de 4 a 5%) na concentração inicial de 500 mg L^{-1} , quando colocadas em contato com os adsorvente. Esta redução poderia ser explicada pela presença de água no interior da cápsula, a qual promove uma diluição na concentração externa dos íons. Com esses resultados pode-se dizer que tanto a membrana de celulose como a cápsula de celulose sem biomassa não conseguem adsorver íons Ce^{3+} e La^{3+} , uma vez que a concentração de íons se mantém constante com a variação do tempo e que a diluição causada pelo volume da água e a hidratação da membrana não influenciam no processo biossortivo da biomassa.

5.6 Cinética de biossorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} , utilizando a biomassa do mutante MEL1 imobilizada em alginato

O conhecimento da cinética de adsorção permite examinar a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida em um período de tempo onde o sistema consegue atingir o equilíbrio. Os valores da quantidade de íons Ce^{3+} e La^{3+} adsorvidos pela biomassa imobilizada em alginato de cálcio, e as esfera controle (alginato sem biomassa) em função do tempo de contato estão ilustrados na **Figura 26**, onde se pode observar a evolução do processo adsortivo ao longo do tempo.

Figura 26 - Efeito do tempo de contato na capacidade de bioadsorção de Ce^{3+} e La^{3+} utilizando biomassa do mutante MEL1 não tratada (H_2O destilada $28\text{ }^{\circ}C$) imobilizada em alginato de cálcio. 300 mg do bioadsorvente, 300 mL de solução de Ce^{3+} e La^{3+} de concentração inicial a cerca de 500 mg L^{-1} , 150 rpm, $28 \pm 2^{\circ}C$, $pH_{inicial}$ 5,1.



Fonte: próprio autor.

Observando a **Figura 26**, foi possível verificar que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi de cerca de 180 minutos, e após esse tempo não foi observada nenhuma mudança significativa na eficiência de remoção. Esses resultados mostram-se parecidos aos obtidos com a biomassa encapsulada e diferem consideravelmente aos obtidos com a biomassa livre. Esta diferença se deve principalmente ao aumento à resistência de transferência de massa. KHOO; TING (2001) sugerem que, embora a imobilização da biomassa ofereça diversas vantagens, um retrocesso inerente é o aumento da resistência de transferência de massa representada pelo matriz de imobilização. Este problema é agravado se a matriz de imobilização possui pequenos poros ou uma pequena área superficial.

Para as biomassas imobilizadas em alginato notou-se uma cinética de adsorção com padrão de comportamento muito semelhante para as biomassas livres e encapsuladas. As capacidades de remoção no tempo de equilíbrio foram de 27% equivalente a 124 mg de Ce^{3+} por grama de biomassa e 28% equivalente a 138 mg de La^{3+} por grama de biomassa.

Considerando os resultados obtidos na cinética de biossorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas imobilizadas do mutante MEL1, foi escolhido o tempo de 180 minutos para os posteriores estudos de equilíbrio.

5.7 Ajuste da cinética do processo de biossorção

A fim de investigar o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963), – equações (2), (4) e (6) foram aplicadas aos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos obtidos da regressão linear de cada modelo e seus coeficientes de determinação (r^2) estão listados na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação para a biossorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas livre (50 mg de biossorvente em 50 mL de soluções monometálicas com concentração inicial de 500 mg L^{-1} , encapsulada (300 mg do biossorvente inserido com 10 mL de água deionizada no interior da cápsula, 300 mL de solução monometálica de concentração 500 mg L^{-1}) e imobilizada (quantidade de esferas correspondente a 300 mg de biomassa, 300 mL de solução monometálica de concentração inicial de 500 mg L^{-1}), 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 5,1.

Modelo	Parâmetros	Biomassa livre		Biomassa encapsulada		Biomassa imobilizada	
		Ce^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	La^{3+}
Pseudo-primeira ordem	$q_{eq} \text{ (exp.) (mg g}^{-1}\text{)}$	131,05	100,63	67,64	51,42	123,73	137,5
	$q_{eq} \text{ (cal) (mg g}^{-1}\text{)}$	49,36	43,82	15,65	11,00	69,34	57,22
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0311	0,0257	0,0082	0,0083	0,0131	0,0116
	r^2	0,8991	0,8179	0,5876	0,5165	0,7823	0,752
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq} \text{ (cal) (mg g}^{-1}\text{)}$	138,89	112,36	74,63	56,50	144,93	158,73
	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,0009	0,0006	0,0005	0,0008	0,0001	0,0002
	$v_o \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	17,0068	8,0003	2,9317	2,6983	3,0931	4,0209
	r^2	0,9988	0,9989	0,9988	0,9992	0,9944	0,9963
Difusão intraparticular	$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	4,8843	4,9062	0,4129	0,636	0,161	0,0354
	r^2	0,7687	0,8524	0,7566	0,777	0,8063	0,9728

Fonte: próprio autor.

A regressão linear dos dados experimentais do modelo de pseudo-segunda ordem mostrou valores de determinação próximos de 1 ($r^2 > 0,98$) para os três adsorventes (**Tabela 11**), indicando que este modelo é considerado mais apropriado para representar os dados cinéticos dos sistemas de bioissorção estudados.

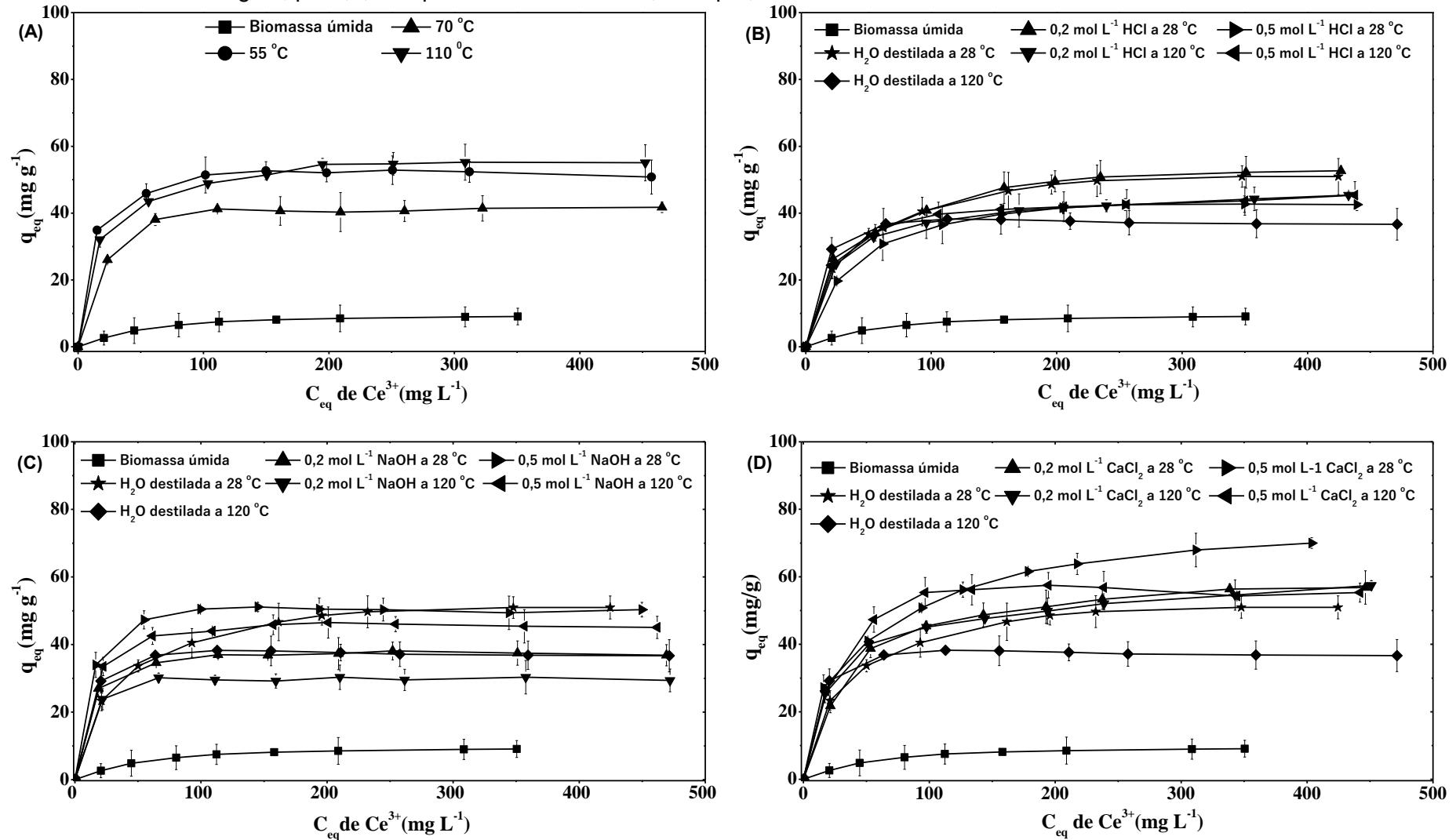
De acordo a FEBRIANTO *et al.*, 2009, o ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante da cinética de bioissorção são as interações dos íons metálicos com os sítios ligantes disponíveis da superfície da biomassa. O modelo de pseudo-segunda ordem descreve bem os processos de adsorção química (quimissorção), que podem envolver o compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, como troca iônica. Nesse processo apenas monocamadas moleculares são formadas, sendo que as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por meio da formação de ligações químicas, que geralmente são covalentes ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, como troca iônica (HO; MCKAY, 1999). Na literatura, outros estudos utilizando biomassa de fungo como bioissorvente para vários metais incluindo terras-raras, têm mostrado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção dos vários sistemas adsorvente/adsorbato (KHAMBHATY *et al.*, 2009; GHARIEB *et al.*, 2014; SHAHVERDI *et al.*, 2015; BAKATULA *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2016).

5.8 Isoterma de bioissorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} utilizando a biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamentos

A eficiência de remoção dos íons metálicos pelo bioissorvente baseia-se nas isotermas de adsorção que expressam a relação específica entre a concentração do íon e a quantidade de íons metálicos ligados na superfície do bioissorvente à temperatura constante. Considerando que a eficiência de remoção do adsorvente pode ser influenciada por diferentes parâmetros (pH, concentração inicial de metal, especiação de metais, concentração de biomassa, temperatura, presença de outros cátions e ânions, pré-tratamento de biomassa), neste trabalho foi avaliado o efeito do pré-tratamento na remoção de Ce^{3+} e La^{3+} , levando em

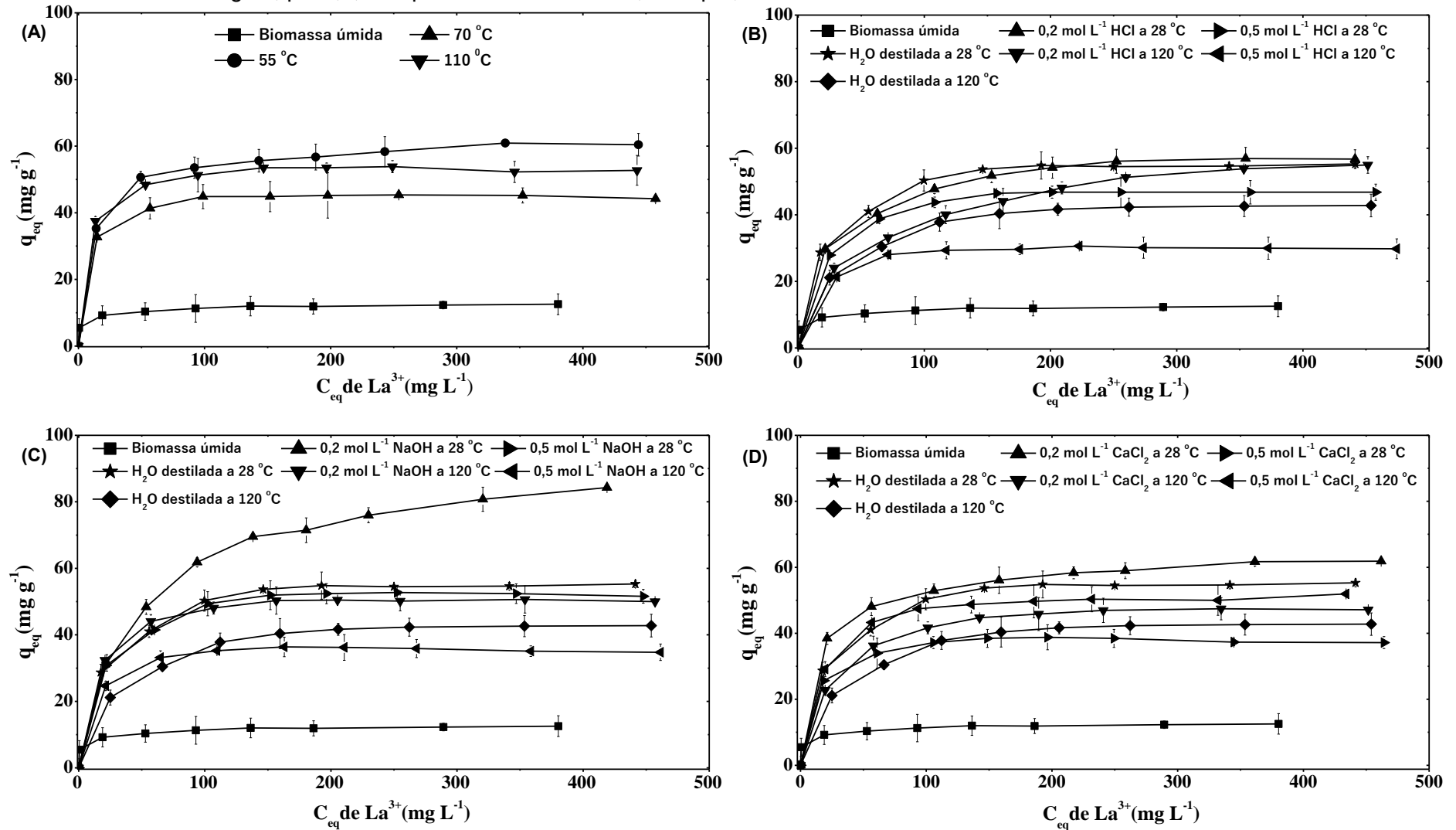
consideração uma combinação de agentes físicos e químicos que podem melhorar a capacidade de adsorção dos íons em estudo. Os testes experimentais de equilíbrio foram realizados utilizando biomassas previamente tratadas (com temperatura, HCl, NaOH, CaCl_2) e soluções monometálicas de CeCl_3 e LaCl_3 nas concentrações: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg L^{-1} . Os resultados obtidos com biomassas tratadas com HCl, NaOH, CaCl_2 nas temperaturas de 28 °C (ambiente) e 120 °C podem ser visualizados na **Figura 27 e 28**. Os gráficos mostram a relação entre a concentração de íons metálicos dissolvidos na fase aquosa e a quantidade de íons metálicos ligados na superfície do bioissorvente quando as duas fases estão em equilíbrio. Esta relação mostra que a capacidade de adsorção dos íons aumenta com a concentração dos íons na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação em altas concentrações.

Figura 27 - Isoterma de biossorção dos íons Ce^{3+} usando a biomassa do mutante MEL1 submetida aos seguintes pré-tratamentos: A) térmico; B) ácido (HCl); C) básico (NaOH); D) salino ($CaCl_2$). Condições: 50 mg de biomassa, 50 mL de solução de Ce^{3+} de concentração inicial entre 50 - 500 $mg L^{-1}$, pH 5,6, Tempo de contato= 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C.



Fonte: próprio autor.

Figura 28 - Isotherma de biossorção dos íons La^{3+} usando a biomassa do mutante MEL1 submetida aos seguintes pré-tratamentos: A) térmico; B) ácido (HCl); C) básico (NaOH); D) salino (CaCl_2). Condições: 50 mg de biomassa, 50 mL de solução de Ce^{3+} de concentração inicial entre 50 - 500 mg L^{-1} , pH 5,6, Tempo de contato= 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C.



Fonte: próprio autor.

Nas **Figuras 27 e 28**, é possível verificar que os pré-tratamentos aplicados às biomassas livres resultaram em um aumento da capacidade de bioadsorção no equilíbrio para os íons Ce^{3+} e La^{3+} em comparação com a biomassa livre não tratada (controle). Para a bioadsorção de íons Ce^{3+} no equilíbrio, a biomassa livre pré-tratada com CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$) apresentou maior capacidade de bioadsorção ($q_{\text{max}} = 66,19 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparada com a biomassa livre controle (Água destilada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$) que consegue remover $46,67 \text{ mg}$ de Ce^{3+} por grama de biomassa controle (**Figura 27D**). Para a bioadsorção de íons La^{3+} o tratamento com NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$) (**Figura 28C**) apresentou uma capacidade máxima bioadsorvente ($q_{\text{max}} = 75,32 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparada com a biomassa livre controle (Água destilada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$) que consegue remover $53,69 \text{ mg}$ de La^{3+} por grama de biomassa livre controle.

5.8.1 Ajuste das isotermas de bioadsorção

Como pode ser observado nas **Figuras 27 e 28**, a capacidade de bioadsorção da superfície do adsorvente depende claramente da concentração inicial dos íons metálicos em solução. Apesar do adsorvente possuir uma alta disponibilidade de sítios ligantes, o número de íons metálicos que se ligam na superfície da biomassa foi menor quando as soluções contêm baixas concentrações iniciais de metal. O aumento na capacidade de bioadsorção de equilíbrio pode ser devido à maior disponibilidade de íons Ce^{3+} e La^{3+} na solução inicial. A maior concentração inicial de metal também aumenta o gradiente de concentração para cada íon, que fornece uma força motriz termodinâmica mais forte para superar a resistência de transferência de massa dos íons Ce^{3+} e La^{3+} da fase aquosa para a fase sólida; isso aumenta a probabilidade de colisão entre íons e locais ativos da biomassa, levando a uma maior capacidade bioadsorvente.

Do mesmo modo, nas **Figuras 27 e 28** observa-se que a forma côncava de cada isoterma de bioadsorção para Ce^{3+} e La^{3+} é do tipo favorável de acordo com a classificação de WEBER; CHAKRAVORTI (1974), pois quantidades altas de soluto adsorvido podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. A

semelhança desta forma convexa de cada isoterma (**Figura 27 e 28**) com o tipo L da classificação de GILES (1974) sugere uma sorção em monocamada de soluto com mínima competição pelo solvente. Além disso, este tipo de isoterma indica que os locais de sorção disponíveis diminuem gradualmente à medida que a concentração de soluto na solução aumenta o que sugere uma saturação progressiva do bioissorvente.

Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para representar quantitativamente a relação entre a concentração de íons metálicos em solução e a quantidade de metal adsorvido à fase sólida quando ambas as fases estão em equilíbrio. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, foram utilizados neste trabalho para descrever os dados experimentais de equilíbrio de bioissorção em sistemas monometálicos de Ce^{3+} e La^{3+} para as biomassas pré-tratadas. Os parâmetros relativos e o coeficiente de determinação (r^2) encontrados para cada modelo foram determinados pela análise de regressão linear dos dados de equilíbrio. Os valores calculados a partir das equações isotérmicas são apresentados nas **Tabelas 12 e 13**. Os resultados obtidos a partir das equações linearizadas indicaram que o modelo de adsorção de Langmuir apresentou os maiores coeficientes de determinação ($r^2 > 0,99$), indicando que este modelo ajusta adequadamente os dados experimentais. Portanto, é possível supor que o processo de adsorção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} por essas biomassas ocorre por monocamada sobre uma superfície homogênea. Em outras palavras, a superfície do adsorvente é coberta por um grande número de sítios ligantes, sendo que em cada sítio é possível acomodar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014; AMIN *et al.*, 2015).

Para avaliar o efeito dos diferentes pré-tratamentos da biomassa foi analisado os valores da capacidade máxima de bioissorção, obtida pelo modelo de Langmuir, para os íons Ce^{3+} e La^{3+} (**Tabelas 12 e 13**). Como pode ser observado para as biomassas submetidas a diferentes temperaturas, os maiores valores de q_{max} para o íon Ce^{3+} (57,47 $mg\ g^{-1}$) e para La^{3+} (60,24 $mg\ g^{-1}$) foram obtidos após a secagem da biomassa nas temperaturas de 110 °C e 55 °C, respectivamente. Esses valores foram muito superiores aos obtidos para a biomassa úmida (não seca) usada como controle, os valores de q_{max} foram 10,52 $mg\ g^{-1}$ para Ce^{3+} e 12,48 $mg\ g^{-1}$ para La^{3+} . Uma possível

explicação para o aumento na capacidade biossortiva das biomassas tratadas termicamente seria a desorganização ou rompimento da estrutura celular causada pelo calor, expondo outros componentes da parede celular que podem atuar como sítios para ligação dos metais (BAYRAMOĞLU *et al.*, 2003; PARK *et al.*, 2004; WANG; CHEN, 2006).

De acordo com os estudos realizados por RAMRAKHIANI; MAJUMDER; KHOWALA (2011), a biomassa seca a 50 ± 5 °C é chamado de biomassa inativa, a qual não apresenta atividade metabólica e, porém mantém a composição química da parede celular inalterada. A inativação da biomassa a 50 ± 5 °C produz desidratação da biomassa e a liberação de locais para ligação de metais. NAJA; VOLESKY (2011) verificaram que temperatura de 60 °C ou superior causa alterações na estrutura da parede celular das biomassas de origem microbiano e uma diminuição da capacidade de adsorção devido à destruição de grupos funcionais como, por exemplo, aminas presentes na composição de polissacarídeos. Os estudos realizados por PARK *et al.* (2004) mostraram que o tratamento térmico da biomassa de alga marrom *Ecklonia sp.* alterou as suas propriedades físico-químicas, incluindo a distribuição dos grupos funcionais, com uma redução de 76% dos grupos carboxílicos presentes na biomassa, o que ocasionou uma diminuição da taxa de adsorção pelos íons cobre.

Em relação aos pré-tratamentos químicos, os resultados listados nas **Tabelas 12 e 13** mostraram que a capacidade máxima de biossorção variou em função da concentração de HCl, NaOH e CaCl_2 (0,2 ou 0,5 mol. L^{-1}) e também da temperatura usada no pré-tratamento (28 °C ou 120 °C).

Analisando os dados referentes à biomassa pré-tratada com HCl (**Tabelas 12 e 13**), verifica-se que o tratamento com 0,2 mol L^{-1} HCl a 28 °C aumentou a biossorção dos íons em estudo, sendo que a capacidade máxima de biossorção para Ce^{3+} foi de 56,82 mg g^{-1} e para La^{3+} 60,61 mg g^{-1} . Realizando uma comparação entre os resultados obtidos com as biomassas tratadas com HCl e seus respectivos controles, pode-se observar que o pré-tratamento ácido causou pouca mudança na capacidade de biossorção dos íons em relação a biomassa em água destilada a 28 °C, os q_{max} foram de 54,95 mg g^{-1} para Ce^{3+} e 57,47 mg g^{-1} para La^{3+} . Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores (HUANG; HUANG, 1996; BAI; ABRAHAM, 2002;

TUNALI; KIRAN; AKAR, 2005; PARK; YUN; JONG, 2005; MUNGASAVALLI; VIRARAGHAVAN; JIN, 2007). De acordo a KIRAN; AKAR; TUNALI (2005), o efeito dos pré-tratamentos ácidos na capacidade de bioadsorção varia dependendo do tipo de microrganismo usado e do tipo de íons metálicos estudados. Os ácidos geralmente podem aumentar a capacidade bioadsorvente devido à “lavagem” da parede celular, com eliminação de impurezas e íons que bloqueiam os locais de ligação do adsorvente, levando ao aumento da área superficial e da porosidade da amostra original. As pesquisas realizadas por HUANG; HUANG (1996) e RAMRAKHIANI; MAJUMDER; KHOWALA, 2011, indicaram que o pré-tratamento com ácido aumenta fortemente a capacidade de adsorção do micélio de *Aspergillus oryzae* pelos íons Cu (II), por outro lado esse pré-tratamento não alterou a capacidade de bioadsorção da biomassa de *Rhizopus oryzae*. Outra observação semelhante foi realizada nos estudos bioadsorventes de Ni(II) e Cu(II) por biomassa de *Pseudomonas aeruginosa* e *Penicillium* suspensa em soluções ácidas (GALUN *et al.*, 1987; SAR *et al.*, 1999). KAPOOR; VIRARAGHAVAN (1998) relataram que o pré-tratamento ácido diminuiu a capacidade bioadsorvente da biomassa de *Aspergillus niger* para remover metais pesados.

Em relação aos pré-tratamentos com NaOH (**Tabelas 12 e 13**), verifica-se que o tratamento com 0,5 mol L⁻¹ NaOH a 28 °C aumentou a bioadsorção dos íons Ce³⁺ (q_{max} = 50,51 mg g⁻¹), enquanto que para os íons La³⁺, o tratamento com 0,2 mol L⁻¹ NaOH a 28 °C aumentou a capacidade máxima de bioadsorção (q_{max} = 93,46 mg g⁻¹). Realizada uma comparação entre os resultados obtidos com as biomassas tratadas com NaOH e seus respectivos controles, pode-se observar que o pré-tratamento alcalino causou pouca mudança na capacidade de bioadsorção dos íons em relação a biomassa em água destilada a 28 °C, cujos q_{max} foram de 54,95 mg g⁻¹ para Ce³⁺ e 57,47 mg g⁻¹ para La³⁺.

Os resultados mostram que o pré-tratamento com NaOH possibilitou o surgimento de novos grupos na superfície do bioadsorvente, aumentando a capacidade bioadsorvente, e também favoreceu mais a adsorção dos íons La³⁺ do que os íons Ce³⁺, esses resultados podem estar relacionados com a afinidade do bioadsorvente pelo sorbato. De acordo aos valores obtidos da constante de Langmuir, a biomassa tratada com 0,2 mol L⁻¹ NaOH a 28 °C, mostrou o

menor valor de K_L (0,0241) para a biossorção de íons Ce^{3+} , quando comparada com o K_L (0,3536) da biomassa tratada com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH a 28°C , isso significa que a menores valores de K_L , maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Possíveis explicações para o aumento na capacidade biossortiva da biomassa após tratamento com NaOH foram obtidas de XINJIAO, (2006), o qual relatou que o tratamento alcalino poderia estar removendo os polissacarídeos amorfos presentes na parede celular, o que alteraria a estrutura do dextrano e quitina (como pode ser observado na **Figura 4**), permitindo aumentar a adsorção dos íons na superfície da biomassa. Além disso, XINJIAO (2006) também sugere que o tratamento alcalino permite a desprotonação dos grupos ácidos que estão presentes na parede celular do fungo, o que produz um aumento da capacidade biossortiva em função do maior número de grupos funcionais carregados negativamente. Outra explicação dada por YAN; VIRARAGHAVAN (2000) supõe que o tratamento alcalino pode aumentar a capacidade biossortiva devido ao fato do tratamento conseguir destruir as enzimas autolíticas que provocam a putrefação da biomassa, remove os lipídeos e proteínas que mascaram grupos funcionais presentes na parede celular e que possuem uma elevada afinidade por íons metálicos.

Os nossos resultados sugerem que os tratamentos com NaOH em comparação com os ácidos, nas mesmas condições, foram mais eficientes na remoção de íon La^{3+} , sendo que o contrário foi observado para Ce^{3+} . RONDA *et al.*, 2013, sugere que o tratamento com NaOH diluído leva a um aumento na área de superfície, enquanto o tratamento com ácido nítrico reduz a área de superfície e o volume total de poros. Os resultados obtidos nesta pesquisa também podem ser comparáveis com alguns estudos presentes na literatura (VELAZQUEZ-JIMENEZ; PAVLICK; RANGEL-MENDEZ, 2013; RONDA *et al.*, 2013; ABDOLALI *et al.*, 2015).

Em relação aos pré-tratamentos com $CaCl_2$ (**Tabelas 12 e 13**), verifica-se que o tratamento com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $CaCl_2$ a 28°C aumentou a biossorção dos íons Ce^{3+} ($q_{\max} = 73,63 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto que para os íons La^{3+} , o tratamento com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ $CaCl_2$ a 28°C aumentou a capacidade máxima de biossorção ($q_{\max} = 93,46 \text{ mg g}^{-1}$). Realizada uma comparação entre os resultados obtidos com as biomassas tratadas com $CaCl_2$ e seus respectivos controles, pode-se

observar que o pré-tratamento salino causou pouca mudança na capacidade de biossorção dos íons em relação a biomassa em água destilada a 28 °C, cujos q_{\max} foram de 54,95 mg g⁻¹ para Ce³⁺ e 57,47 mg g⁻¹ para La³⁺, o que indica que as modificações da superfície do biossorvente causadas pelo pré-tratamento com CaCl₂ também resultaram em um aumento na capacidade máxima de biossorção para os metais cério. Vários estudos realizados com biomassa de algas mostraram que o tratamento prévio com CaCl₂ aumentou a capacidade de adsorção de Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, como consequência da formação de novos sítios de ligação através da indução de reações de reticulação (“crosslinking”) entre as cadeias poliméricas de exopolissacarídeos presentes no adsorvente (MEHTA; GAUR, 2005; KUMAR; GAUR, 2011). Algumas outras pesquisas reportam que o calcário utilizado no pré-tratamento de adsorventes obtidos de *Ecklonia sp.* e resíduos de outras plantas, aumentou a eficácia de remoção de íons metálicos (cádmio, cobre, chumbo, zinco, cromo), provavelmente devido à precipitação ou liberação de composto orgânicos e voláteis presentes na biomassa, criando sítios na superfície com capacidade ligante de metal (PARK; YUN; JONG, 2005; ABDOLALI *et al.*, 2015). Estudos realizados com biomassa fúngica e aplicando tratamento com CaCl₂, mostraram resultados similares aos descritos pelas pesquisas citadas anteriormente. De maneira semelhante ao que foi descrito para NaOH, o tratamento com CaCl₂ pode promover uma lavagem da superfície da biomassa possibilitando o surgimento de novos sítios ligantes, o que resulta no aumento da capacidade biossortiva da biomassa (RAMRAKHIANI; MAJUMDER; KHOWALA, 2011).

O outro parâmetro importante é a constante de Langmuir ($K_L = 1 / b$) que está relacionado com a energia livre de adsorção, sendo que menor K_L , maior é a afinidade do sorvente pelo sorbato. VOLESKY (2004) sugere que é desejável uma elevada afinidade entre o sorvente e o sorbato, refletida em altos valores de adsorção em baixas concentrações, e que o grau de afinidade do sorvente pelo sorbato determina sua distribuição entre as fases sólida e líquida. A afinidade do adsorvente pelo adsorbato pode ser relacionada com inclinação inicial das curvas isotérmicas de biossorção (**Figura 27 e 28**), ou seja, uma curva com aumento acentuado perto de sua origem indica que o sorvente tem uma alta afinidade para as espécies sorvidas e, é indicada pelo coeficiente de

K_L na equação de Langmuir, o seja que quanto menor o valor de K_L , maior afinidade.

Realizando uma comparação dos dados obtidos de K_L das biomassas pré-tratadas com o controle, nota-se que para os íons Ce^{3+} a biomassa tratada com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ possui o menor K_L ($0,0277 \text{ L mg}^{-1}$) e para os íons La^{3+} a biomassa tratada com $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ possui o menor K_L ($0,0241 \text{ L mg}^{-1}$). Portanto, de acordo com os resultados obtidos os diferentes pré-tratamentos promoveram alterações tanto na capacidade biossorbitiva quanto na afinidade da biomassa pelos metais em estudo.

Tabela 12 - Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para Ce^{3+} .

Tratamento	q_{max} experimental ($mg\ g^{-1}$)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		q_{max} calculado ($mg\ g^{-1}$)	K_L (l/mg)	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_s ($mg\ g^{-1}$)	E ($kJ\ mol^{-1}$)	r^2
55 °C	52,70	52,08	0,4465	0,9986	27,8574	8,726	0,7778	72,35	22,361	0,8329
70 °C	40,63	42,55	0,1060	0,9994	19,3018	7,2516	0,7054	61,68	15,814	0,7564
110 °C	54,60	57,47	0,0648	0,9996	20,9697	5,8038	0,9207	87,53	15,8114	0,9528
Biomassa viva	8,13	10,52	0,0193	0,9981	1,0764	2,4225	0,9017	28,48	10,0000	0,9337
0,2 mol L ⁻¹ HCl a 28 °C	50,79	56,82	0,0316	0,9991	12,9332	4,085	0,9587	99,11	12,9099	0,9763
0,2 mol L ⁻¹ HCl a 120 °C	41,59	45,87	0,0471	0,9994	14,7243	5,2687	0,9202	72,08	15,8114	0,9490
0,5 mol L ⁻¹ HCl a 28 °C	42,54	45,87	0,0365	0,9986	9,6881	3,7965	0,8794	88,27	12,9099	0,9165
0,5 mol L ⁻¹ HCl a 120 °C	41,11	44,84	0,0663	0,9992	16,0706	5,6433	0,8557	70,22	15,8114	0,8982
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	36,98	37,45	0,2773	0,9996	22,1315	10,6157	0,7619	48,76	22,3607	0,8183
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 120 °C	29,52	29,85	0,8072	0,9991	21,3959	16,5289	0,5621	35,7	26,7261	0,6189
0,5 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	50,48	50,51	0,3536	0,9994	28,4117	9,4877	0,6774	68,75	22,3607	0,7393
0,5 mol L ⁻¹ NaOH a 120 °C	44,6	45,87	0,3528	0,9993	27,2785	10,7181	0,712	59,91	22,3607	0,7691
0,2 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	53,33	59,17	0,0325	0,9994	10,8471	3,4771	0,8633	16,02	12,9099	0,8120
0,2 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 120 °C	52,06	56,82	0,0420	0,9997	15,1485	4,5005	0,9112	96,01	15,8114	0,9455
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	66,19	73,63	0,0277	0,9972	12,9281	3,5249	0,9249	186,22	12,9099	0,9787
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 120 °C	55,33	59,88	0,0789	0,9983	16,5651	4,3745	0,7625	112,24	12,9099	0,8180
H ₂ O destilada a 28 °C	46,67	54,95	0,0340	0,9995	11,5999	3,8241	0,9319	102,35	12,9099	0,9592
H ₂ O destilada a 120 °C	36,83	36,76	0,8608	0,9994	26,4723	15,9236	0,5222	45,14	26,7261	0,5880

Fonte: próprio autor.

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para La^{3+} .

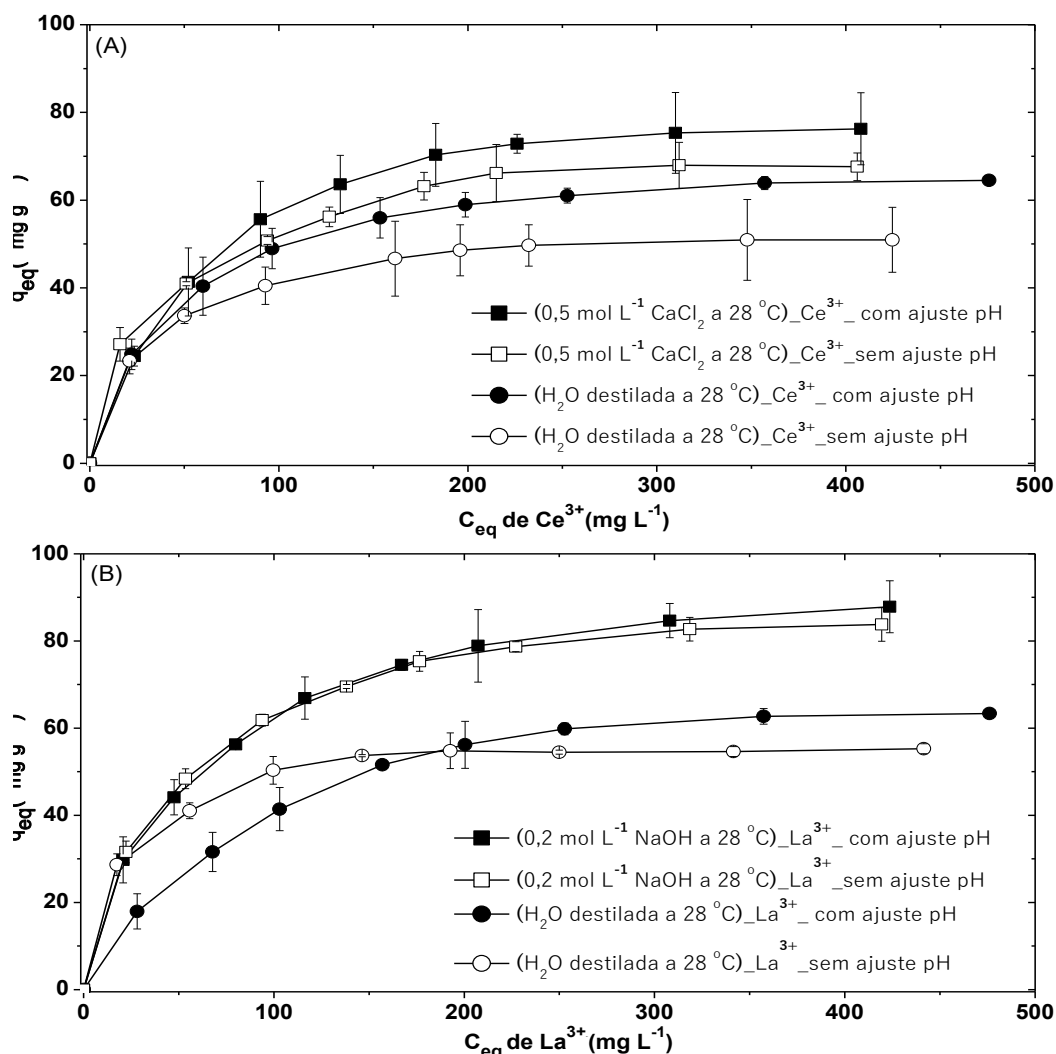
Tratamento	q_{max} experimental (mg g^{-1})	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		q_{max} calculado (mg g^{-1})	K_L (l/mg)	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_s (mg g^{-1})	E (kJ mol^{-1})	r^2
55 °C	55,26	60,24	0,0916	0,9990	26,7892	7,1327	0,8640	85,54	15,8114	0,9074
70 °C	44,87	45,05	0,5187	0,9994	27,80	11,3766	0,7612	57,87	22,3607	0,8198
110 °C	51,28	53,76	0,3000	0,9995	31,2807	10,2564	0,8144	70,20	22,3607	0,8674
Biomassa viva	12,00	12,48	0,1560	0,9995	60,9894	7,7459	0,9798	16,20	22,3607	0,9939
0,2 mol L ⁻¹ HCl a 28 °C	54,17	60,61	0,0385	0,9992	16,0690	4,5188	0,9422	101,50	15,8110	0,9670
0,2 mol L ⁻¹ HCl a 120 °C	51,28	60,14	0,0184	0,9984	8,8286	3,2185	0,9688	118,11	11,1803	0,9849
0,5 mol L ⁻¹ HCl a 28 °C	46,47	48,54	0,0776	0,9991	17,9843	5,8207	0,8095	76,46	15,8114	0,8566
0,5 mol L ⁻¹ HCl a 120 °C	29,65	30,49	0,1617	0,9992	16,2892	9,1324	0,6952	41,31	22,3607	0,7468
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	75,32	93,46	0,0241	0,9994	12,6543	3,0414	0,9446	203,61	11,1803	0,9694
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 120 °C	50,32	51,28	0,1319	0,9994	23,8933	7,4294	0,7923	73,91	15,8114	0,8424
0,5 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	51,92	53,76	0,0931	0,9984	19,9315	5,7471	0,8266	85,51	15,8114	0,8725
0,5 mol L ⁻¹ NaOH a 120 °C	35,26	37,45	0,1236	0,9989	18,7100	8,2988	0,7941	51,46	22,3607	0,8438
0,2 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	56,09	61,73	0,0684	0,9994	26,2351	6,9784	0,9309	86,77	15,8114	0,9596
0,2 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 120 °C	44,71	49,75	0,0525	0,9993	13,2355	4,3783	0,8604	89,08	12,9099	0,9042
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	37,18	38,61	0,2550	0,9992	19,7806	8,3195	0,7787	55,02	22,3607	0,8339
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 120 °C	47,44	51,81	0,0940	0,9996	20,4790	6,1050	0,7892	80,59	15,8114	0,8405
H ₂ O destilada a 28 °C	53,69	57,47	0,0640	0,9991	17,6971	4,8972	0,8714	96,73	15,8114	0,9118
H ₂ O destilada a 120 °C	40,38	45,87	0,0386	0,9988	10,6824	4,0766	0,8857	59,89	22,3607	0,7691

Fonte: próprio autor.

5.9 Isotherma de bioadsorção com ajuste de pH para os íons Ce^{3+} e La^{3+} utilizando a biomassa livre controle e pré-tratada do mutante MEL1.

No processo bioadsorptivo, o pH inicial tem um enorme impacto na capacidade bioadsorptiva de íons de metais pela biomassa, pois influencia as propriedades superficiais do adsorvente e estados de ionização/dissociação da molécula de adsorbato (SHEN *et al.*, 2013; ZHU; ZHENG; WANG, 2015a,b). Para estudar o efeito do pH na adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} pelo Mutante MEL1, o pH de cada solução foi verificado periodicamente (cada 60 min) e ajustado a $5,1 \pm 0,1$ com solução de HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) quando necessário durante todo o tempo de ensaio. Os resultados obtidos estão mostrados na **Figura 29**, a qual também apresenta os dados experimentais das isotermas de bioadsorção sem o ajuste do pH (5,1).

Figura 29 - Comparação das Isotermas de biossorção com ajuste e sem ajuste de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para as soluções metálicas contendo os íons a) Ce^{3+} e b) La^{3+} . Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L^{-1} , Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, $\text{pH} = 5,1 \pm 0,1$.



Fonte: próprio autor.

Como observado na **Figura 29**, as isotermas com o ajuste de pH ($\text{pH}_{\text{final}}=5,1$) mostraram capacidade de biossorção superior aos ensaios sem ajuste ($\text{pH}_{\text{final}} = 4,09$). Isso pode ser explicado pelo fato que os íons Ce^{3+} e La^{3+} competem com os íons H^+ e com outros íons de carga positiva pelos sítios ligantes da biomassa, assim, quanto maior a concentração de íons H^+ tanto maior a dificuldade dos íons metálicos de serem adsorvidos pela biomassa (HUANG; HUANG; MOREHART, 1991; IHSANULLAH *et al.*, 2016; RAMTEKE; GOGATE, 2016). Durante os ensaios de biossorção em pH 5,6 foi observado que ocorre uma acidificação da solução (pH próximo a 4,09) durante o

processo biossortivo. Esses resultados confirmaram que o mecanismo de troca iônica provavelmente esteja envolvido no processo, uma vez que ocorre a liberação de H^+ principalmente do grupo carboxílico em função da interação do metal Ce^{3+} ou La^{3+} .

Como é conhecido, o pH da solução é um parâmetro vital no estudo dos processos biossortivos, pois controla a carga superficial do biossorvente, o grau de dissociação do grupo funcional nos sítios ativos e influencia na especiação dos íons metálicos (ZHU; ZHENG; WANG, 2015a; ZHU; ZHENG; WANG, 2015b; IFTEKHAR *et al.*, 2018). O aumento na capacidade biossortivo dos íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas pode estar relacionado à influência que o pH da solução exerce nos locais de ligação de metal da superfície celular do adsorvente. O principal componente da biomassa fúngica é a parede celular, a qual contém uma grande quantidade de polissacarídeos e alguns deles estão associados a proteínas e outros componentes (WANG; CHENG, 2009; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Essas macromoléculas têm vários grupos funcionais (como grupos amino, carboxila, tiol e fosfato) e os fenômenos de biossorção dependem da protonação ou desprotonação desses grupos funcionais na superfície da parede celular (VOLESKY, 1990; KAPOOR *et al.*, 1999; ILHAN *et al.*, 2004; AMIN *et al.*, 2015).

O desempenho das biomassas livre (controle e pré-tratada) do mutante MEL1 para a adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} , quando o pH foi ajustado em $5,1 \pm 0,1$ durante todo o processo, foi elucidado empregando os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. As constantes dos modelos, juntamente com os coeficientes de determinação (r^2) obtidos a partir dos três modelos de isotermas são apresentados na **Tabela 14 e 15**. Com base nos coeficientes de determinação (r^2), verifica-se que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de Langmuir ($r^2 > 0,99$) em comparação aos outros modelos. Isso significa que a adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} na biomassa deste fungo ocorre através de uma adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea sem interação entre moléculas sorvidas.

No processo de adsorção, o pH pode afetar a especiação do adsorbato em solução (ESPOSITO; PAGNANELLI; VEGLIÒ, 2002; FIOL *et al.*, 2006; DAS, 2010; ZHU; ZHENG; WANG, 2015b), como por exemplo, o elemento Cério destaca-se no processo de óxido-redução por apresentar estados

oxidativos 3+ e 4+. O Ce^{3+} igual a outros lantanídeos prevalece como cátion trivalente a $pH < 6,0$ (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A oxidação de Ce-III a Ce-IV com cloro (hipoclorito) produz inicialmente um cloreto básico que passa depois a $Ce(OH)_4$ contendo algum cloreto co-precipitado. Cério-IV precipita como hidróxido a $pH 2,0$ e os hidróxidos das outras TR são precipitados a $pH 6-7$, mas os cloretos básicos das TR já são parcialmente precipitados a $pH 5$. Diferentemente do Ce (IV), outros lantanídeo (hidróxidos e cloretos) são precipitados a pH entre $6,0 - 8,0$ (MOELLER; KREMERS, 1944; ABRÃO, 1994).

Tabela 14 - Resultados das isothermas de equilíbrio sem e com ajuste de pH $5,1 \pm 0,1$ para biossorção de íons Ce^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH = $5,1 \pm 0,1$.

Tratamento	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich				
	$q_{max}^{(b)}$ experimental (mg g ⁻¹)	$q_{max}^{(a)}$ calculado (mg g ⁻¹)	$q_{max}^{(b)}$ calculado (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_s (mg/g)	E (kJ/mol)	r^2
H ₂ O destilada a 28 °C	60,87	54,95	72,99	0,0187	0,9956	7,1292	2,5661	0,9020	185,21	10,5620	0,9316
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	70,32	73,63	87,72	0,0186	0,9977	8,1923	2,5151	0,9163	225,67	11,1803	0,9462

Observações: ^(a) q_{max} calculado das isothermas sem ajuste de pH; ^(b) q_{max} calculado e experimental das isothermas com ajuste de pH.

Tabela 15 - Resultados das isothermas de equilíbrio sem e com ajuste de pH $5,1 \pm 0,1$ para biossorção de íons La^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 90 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH = $5,1 \pm 0,1$.

Tratamento	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich				
	$q_{max}^{(b)}$ experimental (mg g ⁻¹)	$q_{max}^{(a)}$ calculado (mg g ⁻¹)	$q_{max}^{(b)}$ calculado (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_s (mg/g)	E (kJ/mol)	r^2
H ₂ O destilada a 28 °C	61,03	57,47	70,92	0,0240	0,9997	10,803	3,2237	0,9246	144,72	12,9099	0,9559
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	78,89	93,46	100,00	0,0177	0,9992	10,704	2,7248	0,9611	224,80	11,1803	0,9811

Observações: ^(a) q_{max} calculado das isothermas sem ajuste de pH; ^(b) q_{max} calculado e experimental das isothermas com ajuste de pH.

Fonte: próprio autor.

De acordo com os resultados (**Tabela 14**), com a manutenção do pH em $5,1 \pm 0,1$, a capacidade bioassortiva para os íons Ce^{3+} pela biomassa controle (H_2O destilada a $28\text{ }^\circ C$) aumentou de $54,95\text{ mg g}^{-1}$ para $72,99\text{ mg g}^{-1}$, correspondendo a 33% de aumento. No caso da biomassa pré-tratada com $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ a $28\text{ }^\circ C$, a capacidade bioassortiva para os íons Ce^{3+} teve um aumento de 20%, variando de $73,63\text{ mg g}^{-1}$ para $87,72\text{ mg g}^{-1}$. Da mesma forma, o ajuste do pH durante a bioassorção também aumentou a capacidade bioassortiva para os íons La^{3+} (**Tabela 15**), sendo que para a biomassa controle (H_2O destilada a $28\text{ }^\circ C$) a capacidade bioassortiva variou de $57,47\text{ mg g}^{-1}$ para $70,92\text{ mg g}^{-1}$ com o aumento de 23% e para a biomassa pré-tratada ($0,2\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ a $28\text{ }^\circ C$) variou de $93,46\text{ mg g}^{-1}$ para $100,00\text{ mg g}^{-1}$ o que corresponde ao aumento de 7%.

Na literatura, a influencia do pH na adsorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} foi relatado em um número de adsorventes, incluindo *Pinus brutia* (KÜTAHYALI *et al.*, 2010), *Agrobacterium* sp. HN1 (SHUXIA *et al.*, 2011), *Turbinaria conoides* (VIJAYARAGHAVAN; SATHISHKUMAR; BALASUBRAMANIAN, 2011), *Citrus reticulate* (TORAB-MOSTAEDI, 2013), *Aspergillus nidulans* (D'AVOGLIO, 2007; CAPORALIN, 2011; FREITAS, 2013), *Parachlorella* (PONOU *et al.*, 2014), casca de grape fruits (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2015), Gel PSP (YUQIAN *et al.*, 2015), hidrogel granular (ZHU; ZHENG; WANG, 2015a), biopolímero (EDTA- β -CD) (ZHAO *et al.*, 2016), Hidrogel CMC-g-PAA (ZHU *et al.*, 2016), alginato de cálcio (DE CARVALHO *et al.*, 2016), nanocompósito de celulose (CL-Zn/Al ILH) (IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017a), quitosana modificado com PVA (NAJAFI LAHIJI; KESHTKAR; MOOSAVIAN, 2018).

Em nosso laboratório, o efeito do pH na adsorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} pela biomassa fúngica de *A. nidulans* (MEL1), examinada por FREITAS (2013), mostrou que as maiores capacidades bioassortivas para ambos os íons foram encontradas na faixa de 2 – 5,6, enquanto que em $pH > 6$ ocorreu uma redução da bioassorção. Esse estudo também mostrou que a concentração inicial de metal diminuiu em $pH > 6$, o que sugere que está ocorrendo a precipitação dos íons metálicos (FREITAS, 2013).

A maioria dos estudos relatam que em pH ácido, os íons de hidrogênio competem com o cátion de terras-raras pelos sítios de ligação, tornando difícil o processo de adsorção das TRs. Enquanto sob a condição de pH entre 5 - 6, um maior número de grupos funcionais com carga negativa como carboxílicos serão expostos na superfície do biossorvente o que permite a ligação das TRs (YUQIAN *et al.*, 2015). Isso ocorre devido ao valor de pH = 5 estar próximo da constante de dissociação aparente dos grupos carboxílicos ($pK_a \sim 5$) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). KRATOCHVIL; VOLESKY (1998) sugerem que grupos funcionais carregados negativamente, em particular grupos carboxílicos, são responsáveis pela ligação do cátion metálico por meio do mecanismo de troca iônica. VIJAYARAGHAVAN; SATHISHKUMAR; BALASUBRAMANIAN (2011) menciona que em valores de pH muito ácido forte, esses grupos funcionais carregados negativamente são protonados com íons H^+ ou outros íons de metais leves. Isto implica que a maioria dos locais de complexação/coordenação do adsorvente foram ocupados, e por isso os íons Ce^{3+} e La^{3+} não conseguem competir com estes íons (H^+) pela ocupação dos locais. Por tanto, em condições fortemente ácidas a captação de lantanídeos pode ser reduzida. Com o aumento do pH, a concentração de íons H^+ diminuiu, levando à interação entre os íons cério e lantânio carregados positivamente e os sítios de ligação carregados negativamente. Portanto, essa interação levou a um aumento na capacidade biossortiva.

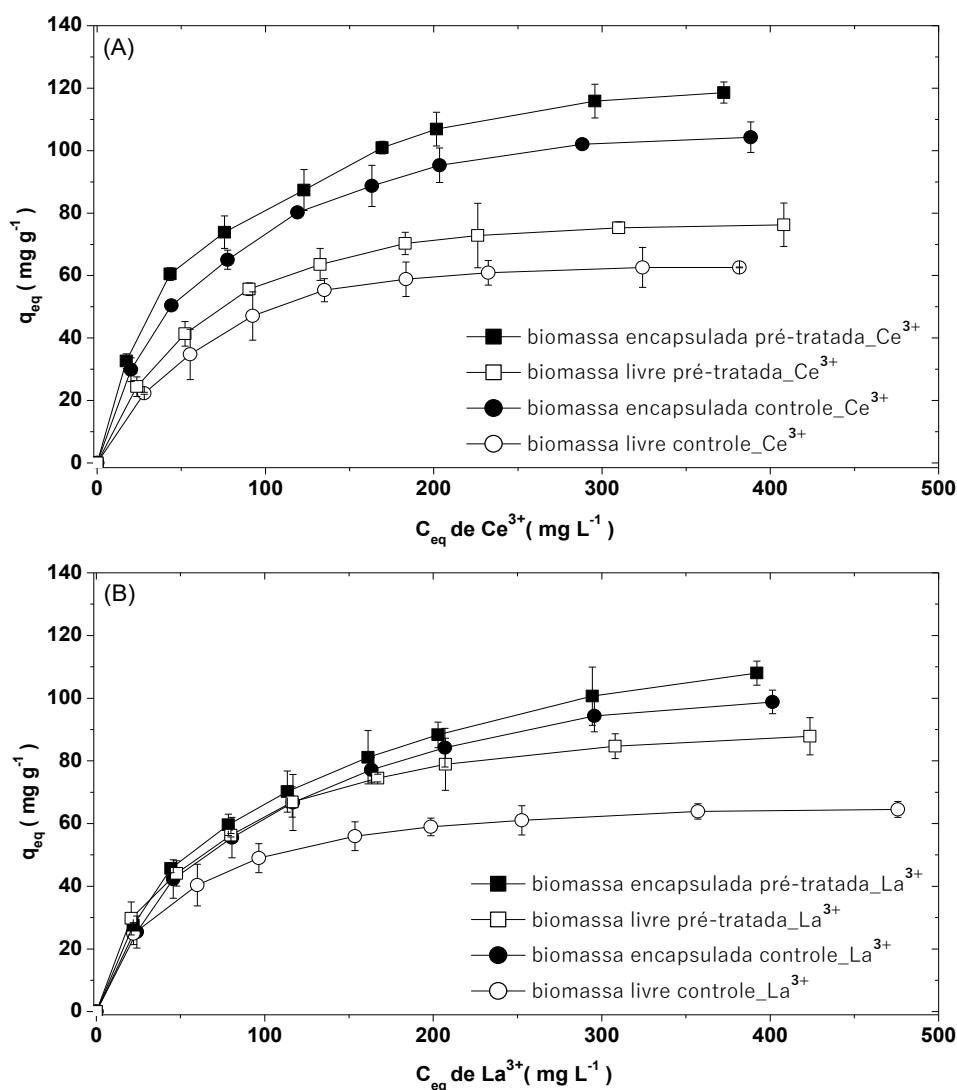
Após verificar a importância do ajuste do pH no processo biossortivo, os demais experimentos de equilíbrio foram realizados com a manutenção do pH em $5,1 \pm 0,1$.

5.10 Isoterma de biossorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} utilizando a biomassa do mutante MEL1 na forma encapsulada em membrana

Para demonstrar o potencial de remoção de metal da biomassa encapsulada em membrana de celulose como um novo biossorvente, essas biomassas encapsuladas foram colocadas em contato com soluções monometálicas de Ce^{3+} ou La^{3+} de concentrações variando de 50 a 500 $mg L^{-1}$ e pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$. Como pode ser observado na **Figura 30**, houve um

aumento da capacidade de adsorção proporcional ao aumento da concentração inicial tanto para Ce^{3+} quanto para La^{3+} . Isso ocorreu porque altas concentrações do íon metálico em solução gera uma maior força motriz resultante do gradiente de concentração, aumentando a tendência de difusão desses íons metálicos para o interior da cápsula (ZHU; ZHENG; WANG, 2015a,b). O perfil das isothermas também mostra que o processo é altamente favorável, já que uma alta capacidade de adsorção de metal é alcançada em baixas concentrações de metal.

Figura 30 - Isotherma de bioadsorção dos íons a) Ce^{3+} e b) La^{3+} usando a biomassa livre (controle e pré-tratada) e biomassa encapsulada (controle e pré-tratada) do Mutante MEL1. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 $mg L^{-1}$, tempo de contato = 180 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, $pH = 5,1 \pm 0,1$.



Fonte: próprio autor.

A partir das curvas isotérmicas experimentais, podemos inferir que após o encapsulamento das biomassas (controle e pré-tratadas), o adsorvente resultante mostra um pequeno aumento na capacidade de adsorção comparado com a biomassa livre.

A relação entre adsorção de metal no equilíbrio e a concentração de íons metálicos residuais na solução foi ajustado usando as equações linearizadas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. As constantes de adsorção e os coeficientes de determinação (r^2) obtidos a partir dos três modelos são apresentados nas **Tabelas 16 e 17**. É evidente a partir dos valores do coeficiente de determinação ($r^2 > 0,99$), que o modelo de Langmuir foi capaz de representar os dados experimentais de forma mais satisfatória. Isso indica que a biossorção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} usando a biomassa encapsulada foi realizada em monocamada sobre uma superfície homogênea com energias de sorção equivalentes e nenhuma interação entre espécies sorvidas.

Tabela 16 - Resultados das isotermas de equilíbrio para bio sorção de íons Ce^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min (para biomassa encapsulada), 150 rpm, 28 ± 2 °C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.

Tipo de biomassa	Tratamento	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		Q _{max} experimental (mg g ⁻¹)	Q _{max} calculado (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	r ²	K _f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r ²	Q _{max} (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	r ²
Encapsulada	H ₂ O destilada a 28 °C	102,06	121,95	0,0159	0,9991	9,5611	2,3529	0,9512	321,78	10,0000	0,9737
	0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	115,87	138,89	0,0163	0,9981	11,508	2,4190	0,9587	346,18	11,1803	0,9688
Livre	H ₂ O destilada a 28 °C	60,87	72,99	0,0187	0,9956	7,1292	2,5661	0,9020	185,21	10,5620	0,9316
	0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	70,32	87,72	0,0186	0,9977	8,1923	2,5151	0,9163	225,67	11,1803	0,9462

Tabela 17 - Resultados das isotermas de equilíbrio para bio sorção de íons La^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou encapsulada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L⁻¹, Tempo de contato = 180 min (para biomassa encapsulada), 150 rpm, 28 ± 2 °C, com pH ajustado em 5,1± 0,1.

Tipo de biomassa	Tratamento	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		Q _{max} experimental (mg g ⁻¹)	Q _{max} calculado (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	r ²	K _f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r ²	Q _{max} (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	r ²
Encapsulada	H ₂ O destilada a 28 °C	94,31	121,90	0,0108	0,9990	6,4154	2,0969	0,9638	337,04	10,0000	0,9790
	0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	100,64	131,58	0,0109	0,9967	7,4164	2,1580	0,9759	343,40	10,0000	0,9802
Livre	H ₂ O destilada a 28 °C	61,03	70,92	0,0240	0,9997	10,803	3,2237	0,9246	144,72	12,9099	0,9559
	0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	78,89	100,00	0,0177	0,9992	10,704	2,7248	0,9611	224,80	11,1803	0,9811

Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado nas (**Tabela 16 e 17**), o encapsulamento da biomassa produz um aumento na capacidade bioassortiva para os íons Ce^{3+} e La^{3+} .

Para íons Ce^{3+} (**Tabela 16**), a biomassa livre controle (H_2O destilada a $28\text{ }^\circ\text{C}$) após encapsulamento mostrou um aumento na capacidade bioassortiva de $72,99\text{ mg g}^{-1}$ para $121,95\text{ mg g}^{-1}$, correspondendo 67% de aumento. No caso da biomassa pré-tratada com $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ a $28\text{ }^\circ\text{C}$, a capacidade bioassortiva para os íons Ce^{3+} teve um aumento de 58% variando de $87,72\text{ mg g}^{-1}$ para $138,89\text{ mg g}^{-1}$. Da mesma forma, o encapsulamento da biomassa também aumentou a capacidade bioassortiva para os íons La^{3+} (**Tabela 17**), sendo que para a biomassa controle (H_2O destilada a $28\text{ }^\circ\text{C}$) a capacidade bioassortiva variou de $70,92\text{ mg g}^{-1}$ para $121,90\text{ mg g}^{-1}$ com o aumento de 72% e para a biomassa pré-tratada ($0,2\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ a $28\text{ }^\circ\text{C}$) variou de $100,00\text{ mg g}^{-1}$ para $131,58\text{ mg g}^{-1}$ o que corresponde ao aumento de 32%. Nestas mesmas **Tabelas (16 e 17)**, é importante observar que as biomassas pré-tratadas e encapsuladas apresentaram um aumento na capacidade bioassortiva quando comparada com a biomassa encapsulada controle.

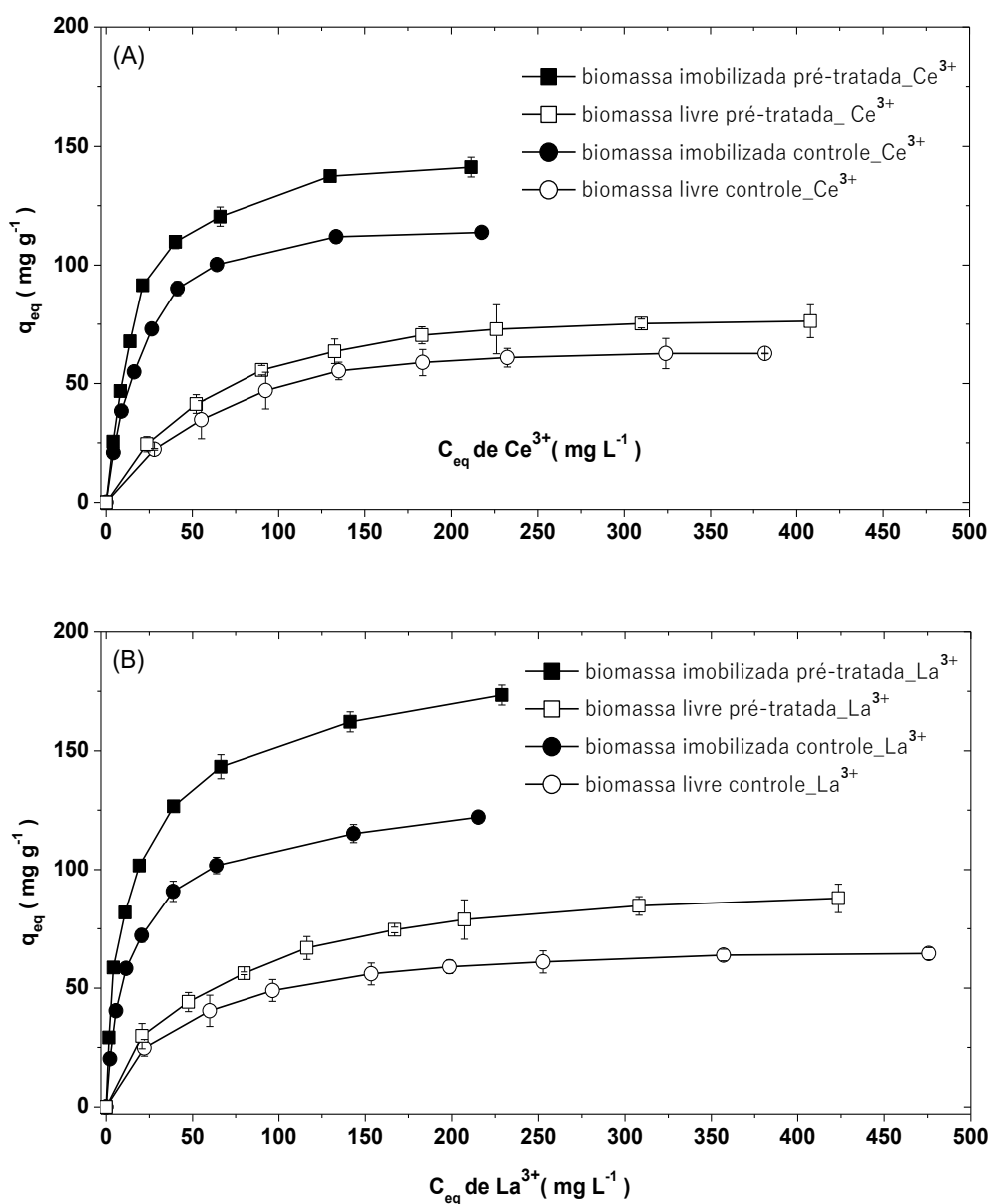
Embora vários tipos de agentes imobilizante tenham sido empregados para diversas biomassas, poucos estudos têm sido realizados com a biomassa “imobilizada” em membrana semipermeável de celulose. MIGAHED; ABDELRAZAK; FAWZY (2017) reportaram o uso de um sistema semelhante ao utilizado no presente estudo, conhecido como “tea-bag”, no qual um consórcio microbiano é suspenso numa membrana de celulose semelhante a um saquinho de chá. O adsorvente resultante mostrou-se eficiente para remover íons Cr (IV) e Pb (II) de efluentes industriais.

5.11 Isoterma de bioassorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} utilizando a biomassa do mutante MEL1 na forma imobilizada em alginato

A capacidade de uma biomassa por reter metais pode ser descrita por isotermas de adsorção que expressam as propriedades superficiais e a afinidade da biomassa pelo metal (ANAYURT; SARI; TUZEN, 2009). A

capacidade de ligação de Ce^{3+} ou La^{3+} da biomassa imobilizada em esferas de alginato foi avaliada quantitativamente em uma ampla faixa de concentrações iniciais de metal (50 a 500 $mg L^{-1}$) e pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$. Os resultados estão apresentados na **Figura 31**.

Figura 31 - Isotherma de bioissorção dos íons A) Ce^{3+} e B) La^{3+} usando a biomassa livre (controle e pré-tratada) e biomassa imobilizada (controle e pré-tratada) do Mutante MEL1. Condições: 50 mg de biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 $mg L^{-1}$, Tempo de contato = 180 min, 150 rpm, 28 ± 2 °C, pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$.



Fonte: próprio autor.

Como é possível observar na **Figura 31A,B**, os perfil das isotermas obtidas foram do tipo favorável, considerando que representam processos em que grandes quantidades de íons metálicos podem ser adsorvidas em concentrações muito baixas de metal em solução. Para cada perfil isotérmico a capacidade de adsorção aumenta acentuadamente com o aumento da concentração de equilíbrio até o sistema atingir o platô. Os resultados mostram que as esferas de alginato contendo biomassa apresentam o mesmo desempenho para ambos os metais comparado com as esferas contendo somente alginato (sem biomassa).

Neste estudo, isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram aplicadas para descrever o equilíbrio entre íons metálicos adsorvidos e íons metálicos em solução. Os parâmetros de sorção estimados a partir das isotermas e os correspondentes coeficientes de determinação (r^2) estão agrupados na **Tabela 18 e 19**. De acordo com os valores do coeficiente de determinação ($r^2 > 0,99$), o modelo de Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais. Este modelo supõe a formação em monocamada de íons metálicos na superfície externa do biossorvente.

Tabela 18 - Resultados das isotermas de equilíbrio para biossorção de íons Ce^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L^{-1} , Tempo de contato = 180 min (para biomassa imobilizada), 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, com pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$.

Tipo de biomassa	Tratamento	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		q_{max} experimental (mg g^{-1})	q_{max} calculado (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_{max} (mg g^{-1})	E (kJ mol^{-1})	r^2
Esfera sem biomassa		98,51	121,95	0,0545	0,9990	15,0403	2,4120	0,8711	1394,3	10,0000	0,8104
Imobilizada	H_2O destilada a 28°C	100,26	125,00	0,0532	0,9989	15,1509	2,3607	0,8948	416,82	11,1803	0,9341
	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ a 28°C	120,41	153,85	0,0566	0,9992	19,8400	2,4225	0,8770	500,67	11,1800	0,9172
Livre	H_2O destilada a 28°C	60,87	72,99	0,0187	0,9956	7,1292	2,5661	0,9020	185,21	10,5620	0,9316
	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ a 28°C	70,32	87,72	0,0186	0,9977	8,1923	2,5151	0,9163	225,67	11,1803	0,9462

Tabela 19 - Resultados das isotermas de equilíbrio para biossorção de íons La^{3+} com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Condições: 50 mg de biomassa livre ou imobilizada, 50 mL de solução monometálica de concentração inicial entre 50 - 500 mg L^{-1} , Tempo de contato = 180 min, 150 rpm, $28 \pm 2^\circ\text{C}$, com pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$.

Tipo de biomassa	Tratamento	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		q_{max} experimental (mg g^{-1})	q_{max} calculado (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	r^2	K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	n	r^2	q_{max} (mg g^{-1})	E (kJ mol^{-1})	r^2
Esfera sem biomassa		100,42	123,46	0,0551	0,9984	15,509	6,8399	0,8697	409,65	11,1803	0,9146
Imobilizada	H_2O destilada a 28°C	101,74	128,21	0,0686	0,9992	16,135	2,1349	0,9309	354,60	12,9099	0,9566
	$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ a 28°C	143,31	181,82	0,0758	0,9980	32,201	2,9197	0,9313	440,32	12,9099	0,9648
Livre	H_2O destilada a 28°C	61,03	70,92	0,0240	0,9997	10,803	3,2237	0,9246	144,72	12,9099	0,9559
	$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ a 28°C	78,89	100,00	0,0177	0,9992	10,704	2,7248	0,9611	224,80	11,1803	0,9811

Fonte: próprio autor.

Analisando os valores de $q_{\text{máx}}$ obtido da equação de Langmuir (**Tabela 18 e 19**), quando a biomassa não tratada (controle) foi imobilizada em alginato ocorreu um aumento de 71% no valor de $q_{\text{máx}}$ para Ce^{3+} comparada à biomassa livre (**Tabela 18**), enquanto que para La^{3+} o aumento no valor de $q_{\text{máx}}$ foi de 81% (**Tabela 19**). Em relação a biomassa pré-tratada e imobilizada em alginato ocorreu um aumento de 75% no valor de $q_{\text{máx}}$ para Ce^{3+} comparada à biomassa (**Tabela 18**), em quanto que para La^{3+} o aumento no valor de $q_{\text{máx}}$ foi de 82% (**Tabela 19**).

No entanto, os resultados referentes a esfera de alginato sem biomassa mostraram alta capacidade biossorvente, sendo para Ce^{3+} 121,95 mg g⁻¹ e para La^{3+} 123,46 mg g⁻¹. Esses resultados confirmam que o alginato de cálcio também atuou como excelente adsorvente para os íons em estudo. Resultados semelhantes foram relatados por WANG *et al.*, (2016) e BARQUILHA *et al.*, (2017) que também mostrou que o alginato de cálcio pode ser utilizado como agente biossorvente para remoção de cátions metálicos como Cu (II), Pb (II) e Níquel (II). Esse desempenho do alginato na adsorção dos íons pode ser devido à presença de vários grupos carboxílicos, que fornecem ligantes químicos para formar complexos metal-alginato (WANG *et al.*, 2016).

5.12 Remoção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} pelos biossorventes estudados

Para avaliar o potencial dos biossorventes estudados na remoção de íons metálicos, visando uma futura aplicação em larga escala, foi calculada as porcentagens de remoção de Ce^{3+} ou La^{3+} pelas biomassas nas formas livre, encapsuladas em membrana e imobilizadas em alginato, os quais estão apresentados nas **Tabelas 20 e 21**. Os resultados mostraram que as biomassas encapsuladas apresentaram maior desempenho em relação as biomassas livre e imobilizada

Como observado nas tabelas (**20 e 21**), as biomassas (controle e pré-tratadas) encapsuladas em membrana mostraram maior porcentagem de remoção dos íons cério e lantânio comparada às biomassas livres e imobilizadas. Esse resultado pode ser explicado por um efeito somatório da

adsorção de íons na superfície da biomassa juntamente com a dissolução de íons na água presente no interior da cápsula.

Em função dos resultados obtidos poderíamos concluir que a “imobilização” da biomassa do fungo *A. nidulans* (mutante MEL1) pelo método de encapsulamento em membrana de celulose possui um grande potencial de aplicação em processos de tratamento de efluentes por apresentar maior remoção de íons metálicos principalmente em baixas concentrações quando comparada à biomassa imobilizada em alginato e também devido a seu baixo custo.

Tabela 20 - Comparação da Porcentagem de remoção de íons Ce^{3+} pelas biomassas livre, encapsulada e imobilizada do Mutante MEL1, e respectivos desvios.

Tipo de biomassa	Concentração inicial ($mg L^{-1}$)							
	50	100	150	200	250	300	400	500
	%R	%R	%R	%R	%R	%R	%R	%R
Biomassa livre								
H ₂ O destilada a 28 °C	44,32 ±0,34	38,62±8,08	33,73±7,74	29,07±3,70	24,26±5,50	20,75±3,93	16,19±6,40	14,09±0,11
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	50,91± 1,01	44,19±4,49	38,14±5,15	32,43±3,68	27,76±8,08	24,37±6,96	19,55±2,34	15,75±5,60
Biomassa encapsulada (membrana)								
H ₂ O destilada a 28 °C	59,68±3,80	53,32±0,83	45,63±3,08	40,26±0,85	35,21±6,59	31,90±5,50	26,14±1,18	21,17±4,87
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	65,24 ±1,73	58,26±1,49	49,42±6,03	41,55±7,19	37,36±1,65	34,65±6,19	28,15±5,45	24,14±2,48
Biomassa imobilizada (Pellets)								
H ₂ O destilada a 28 °C	45,72±0,31	45,23±0,15	44,04±2,16	42,87±2,37	41,29±2,99	38,64±1,85	32,31±2,57	26,64±1,54
0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C	45,88±1,62	45,54±2,37	44,91±0,37	44,30±0,19	41,54±2,81	39,32±4,05	32,78±1,87	27,30±4,12

%R: Porcentagem de remoção (valores obtidos a partir das isotermas com pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$ e considerando a concentração do biossorvente igual a 0,1%. Os valores representam a média de três experimentos independentes \pm desvio padrão.

Fonte: próprio autor.

Tabela 21 - Comparação da Porcentagem de remoção de íons La^{3+} pelas biomassas livre, encapsulada e imobilizada do Mutante MEL1, e respectivos desvios.

Tipo de biomassa	Concentração inicial (mg L^{-1})							
	50	100	150	200	250	300	400	500
	%R	%R	%R	%R	%R	%R	%R	%R
Biomassa livre								
H ₂ O destilada a 28 °C	52,87±3,48	40,27±6,62	33,68±4,60	26,70±4,60	22,89±2,81	19,46±1,68	15,18±1,46	11,94±0,56
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	58,96±5,28	48,10±4,04	41,32±0,56	36,53±4,83	30,85±1,23	27,57±8,31	21,56±3,93	17,18±5,95
Biomassa encapsulada (membrana)								
H ₂ O destilada a 28 °C	61,65±0,34	49,18±4,76	41,52±6,46	36,38±8,95	32,10±3,97	28,92±9,18	24,19±8,05	19,75±3,74
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	65,37±1,59	52,67±1,02	43,21±3,40	38,25±6,57	33,48±8,50	30,32±4,08	25,48±9,29	21,60±3,85
Biomassa imobilizada (Pellets)								
H ₂ O destilada a 28 °C	47,58±0,52	46,93±1,77	45,84±0,10	44,23±2,81	41,81±4,26	38,84±3,43	31,83±3,79	27,64±0,31
0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C	48,22±0,22	47,82±2,18	46,07±1,02	44,60±1,31	42,24±2,18	39,06±5,08	32,08±4,21	20,10±4,21

%R: Porcentagem de remoção (valores obtidos a partir das isotermas com pH ajustado em $5,1 \pm 0,1$ e considerando a concentração do biossorvente igual a 0,1%. Os valores representam a média de três experimentos independentes \pm desvio padrão.

Fonte: próprio autor.

5.13 Comparação da capacidade biossorbitiva da biomassa do mutante MEL1 com outros biossorbentes

Na literatura, um número de adsorventes foi pesquisado para a adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} . Estes adsorventes incluem *Pinus brutia* (KÜTAHYALI *et al.*, 2010), *Agrobacterium* sp. HN1 (SHUXIA *et al.*, 2011), *Turbinaria conoides* (VIJAYARAGHAVAN; SATHISHKUMAR; BALASUBRAMANIAN, 2011), *Citrus reticulata* (TORAB-MOSTAEDI, 2013), *Aspergillus nidulans* (MEL1) (FREITAS, 2013), *Parachlorella* (PONOU *et al.*, 2014), casca de toronja (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2015), Gel PSP (YUQUIAN *et al.*, 2015), hidrogel granular (ZHU; ZHENG; WANG, 2015a), Biopolímero (EDTA- β -CD) (ZHAO *et al.*, 2016), Hidrogel CMC-g-PAA (ZHU *et al.*, 2016), alginato de cálcio (DE CARVALHO *et al.*, 2016), nano-compósito de celulose (CL-Zn/Al ILH) (IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017a), híbrido Quitosano modificado com PVA (NAJAFI LAHIJI; KESHTKAR; MOOSAVIAN, 2018). Estes bioadsorventes foram relatados para mostrar influencia do pH na adsorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} . Por exemplo, VIJAYARAGHAVAN; SATHISHKUMAR; BALASUBRAMANIAN, (2011) observaram aumento de 5 vezes na captação de Ce^{3+} e La^{3+} por *Turbinaria conoides* quando o pH do processo foi 5,0. Em outro estudo de TORAB-MOSTAEDI (2013), foi observado um rápido aumento na taxa de adsorcao dos íons Ce^{3+} e La^{3+} na biomassa de *Citrus reticulata* após o aumento do pH para 5,0. Similarmente, o estudo realizado por ZHU; ZHENG; WANG, (2015a) determina que o pH ótimo para adsorção de Ce^{3+} e La^{3+} pelo hidrogel granular é 5,0. A adsorção de íons Ce^{3+} e La^{3+} por biomassa fúngica de *Aspergillus nidulans* (MEL1) foi examinada por FREITAS, (2013). Neste estudo, as capacidades máximas biossorbitivas para ambos os íons foram encontradas em pH 5,6. Com base na pesquisa bibliográfica e os resultados obtidos neste trabalho, fica claro que o pH pode influenciar o processo de adsorção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} . A remoção de ambos os íons pode ser atribuída á adsorção na faixa de pH de 5,0 - 6,0. Considerando a formação de precipitados quando o valor de pH da solução excede 6, o pH da solução foi ajustado para $5,1 \pm 0,1$.

Para avaliar o potencial de aplicação de um biossorbente para a remoção de íons metálicos em processos industriais é necessário comparar a

sua capacidade máxima de biossorção com a de outros biossorventes. As capacidades máximas de biossorção para Ce^{3+} e La^{3+} obtidas no presente estudo foram comparadas com as relatadas na literatura para diferentes adsorventes (**Tabela 22**).

Tabela 22 - Comparação da capacidade de adsorção para Ce^{3+} e La^{3+} por vários adsorventes.

Biossorvente	Metal	$q_{max}^{(*)}$ ($mg\ g^{-1}$)	Referência
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (tipo mutante)	La^{3+}	80,00	DI CAPRIO <i>et al.</i> , 2016
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (tipo selvagem)	La^{3+}	67,00	DI CAPRIO <i>et al.</i> , 2016
<i>Agrobacterium sp.</i> HN1	La^{3+}	23,26	SHUXIA <i>et al.</i> , 2011
<i>Agrobacterium sp.</i> HN1	Ce^{3+}	31,15	SHUXIA <i>et al.</i> , 2011
Casca de grapefruits	La^{3+}	171,20	TORAB-MOSTAEDI <i>et al.</i> , 2015
Casca de grapefruits	Ce^{3+}	159,30	TORAB-MOSTAEDI <i>et al.</i> , 2015
Folhas de <i>Pinus brutia</i>	La^{3+}	22,94	KÜTAHYALI <i>et al.</i> , 2010
Folhas de <i>Pinus brutia</i>	Ce^{3+}	17,24	KÜTAHYALI <i>et al.</i> , 2010
Folhas de <i>Pinus brutia</i>	Ce^{3+}	62,10	KÜTAHYALI <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado preparado a partir de casca de arroz	La^{3+}	175,40	AWWAD <i>et al.</i> , 2010
Pó de osso	La^{3+}	8,43	BUTNARIU <i>et al.</i> , 2015
<i>Turbinaria conoides</i>	La^{3+}	154,70	VIJAYARAGHAVAN; SATHISHKUMAR; BALASUBRAMANIAN, 2010
Imidazolato de zeólita (ZIF-8)	La^{3+}	385,00	JIANG <i>et al.</i> , 2016
Imidazolato de zeólita (ZIF-90)	La^{3+}	168,00	JIANG <i>et al.</i> , 2016
Nanopartículas de magnetita	La^{3+}	57,20	ASHOUR <i>et al.</i> , 2017a,b
<i>Arthrospira platensis</i> (Tipo endêmico)	Ce^{3+}	18,10	SADOVSKY <i>et al.</i> , 2016
<i>Arthrospira platensis</i> (Pó comercial)	Ce^{3+}	38,20	SADOVSKY <i>et al.</i> , 2016
<i>Desmodesmus multivariabilis</i>	La^{3+}	71,30	BIRUNGI; CHIRWA; BOTAI, 2017
<i>Chlorella vulgaris</i>	La^{3+}	74,60	BIRUNGI; CHIRWA, 2014
<i>Stichococcus bacillaris</i>	La^{3+}	51,02	BIRUNGI; CHIRWA, 2014
Escamas de peixe	La^{3+}	200,00	DAS; JAYA SRE VARSHINI; DAS, 2014
Carvão ativado (casca de arroz)	La^{3+}	175,40	AWWAD <i>et al.</i> , 2010
NPs de Cys- Fe_3O_4	La^{3+}	71,50	ASHOUR <i>et al.</i> , 2016
<i>Parachlorella</i> carbonizada a 250 °C	La^{3+}	8,52	PONOU <i>et al.</i> , 2014

(*) valores obtidos das isotermas de Langmuir

Fonte: próprio autor.

Tabela 22 - Comparação da capacidade de adsorção para Ce^{3+} e La^{3+} por vários adsorventes (Continuação).

Biosorvente	Metal	$q_{max}^{(*)}$ ($mg\ g^{-1}$)	Referência
Biocarvão modificado com citrato de amônio (AC-BC300)	La^{3+}	362,32	WANG <i>et al.</i> , 2016b
Biocarvão modificado com citrato de amônio (BC700)	La^{3+}	275,48	WANG <i>et al.</i> , 2016b
hidrogel híbrido granular (AA/APT=20/1)	La^{3+}	269,37	ZHU; ZHENG; WANG, 2015a
hidrogel híbrido granular (AA/APT=1/0)	Ce^{3+}	201,34	ZHU; ZHENG; WANG, 2015a
tanino Bayberry enxertado com quitosano	Ce^{3+}	80,00	DENG <i>et al.</i> , 2018
tanino Bayberry enxertado com quitosano	La^{3+}	58,42	DENG <i>et al.</i> , 2018
hidrogel granular (AA/APT=20/1)	La^{3+}	333,33	ZHU; ZHENG; WANG, 2015b
hidrogel granular (AA/APT=20/1)	Ce^{3+}	243,90	ZHU; ZHENG; WANG, 2015b
Hidrogel CMC-g-PAA	La^{3+}	241,72	ZHU <i>et al.</i> , 2016
Hidrogel CMC-g-PAA	Ce^{3+}	245,22	ZHU <i>et al.</i> , 2016
Nano-partículas de quitosano modificado com cisteína	La^{3+}	17,00	GALHOUM <i>et al.</i> , 2015
Ca-Alg carregado com Fe_3O_4	La^{3+}	123,50	WU <i>et al.</i> , 2010
Ca-Alg-quitosano	La^{3+}	97,10	WU <i>et al.</i> , 2011
<i>Pleurotus ostreatus</i>	La^{3+}	54,54	HUSSIEN, 2014
nanofolhas de óxido de grafeno	La^{3+}	85,67	ASHOUR <i>et al.</i> , 2017 ^a
CA@ Fe_3O_4 NPs	La^{3+}	32,50	ASHOUR <i>et al.</i> , 2017b
Cys@ Fe_3O_4 NPs	La^{3+}	57,20	ASHOUR <i>et al.</i> , 2017b
Hidrogel de sílica (PAA-S-HNFs)	La^{3+}	232,60	WANG <i>et al.</i> , 2016a
Quitosano imobilizado com PVA	Ce^{3+}	251,41	NAJAFI LAHIJI; KESHTKAR; MOOSAVIAN, 2018
Quitosano imobilizado com PVA	La^{3+}	263,16	NAJAFI LAHIJI; KESHTKAR; MOOSAVIAN, 2018
Celulose amino derivado	La^{3+}	101,30	TOLBA <i>et al.</i> , 2017
Celulose amino derivado-carboxílico	La^{3+}	170,20	TOLBA <i>et al.</i> , 2017
Carvão ativado-DETADHBA	La^{3+}	144,80	MARWANI <i>et al.</i> , 2017
Nanotubos de carbono (MWCNTs-oxidado)	La^{3+}	99,01	KOOCHAKI-MOHAMMADPOUR <i>et al.</i> , 2014
Nanocompósitos SnO ₂ eTiO ₂	La^{3+}	67,73	RAHMAN <i>et al.</i> , 2017
Argila sintética (MgFe-LDH-Cyanex-272)	La^{3+}	480,80	GASSER; ALY, 2013

(*) valores obtidos das isotermas de Langmuir

Fonte: próprio autor.

Tabela 22 - Comparação da capacidade de adsorção para Ce^{3+} e La^{3+} por vários adsorventes (Continuação).

Biosorvente	Metal	$q_{max}^{(*)}$ ($mg\ g^{-1}$)	Referência
Celulose	La^{3+}	38,4	TOLBA <i>et al.</i> , 2017
Nanocompósito de celulose (CL-Zn/Al LDH)	La^{3+}	92,51	IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017 ^a
Nanocompósito de celulose (CL-Zn/Al ILH)	Ce^{3+}	96,25	IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017 ^a
Folhas (pó) de <i>Pinus brutia</i>	Ce^{3+}	62,10	KÜTAHYALI <i>et al.</i> , 2012
Óxido de grafeno	Ce^{3+}	96,15	FAKHRI; MAHJOUR; AGHAYAN, 2017
Sílica mesoporosa SBA-15	Ce^{3+}	49,00	DASHTIAN; ZARE-DORABEI, 2017
<i>Citrus reticulata</i>	La^{3+}	154,86	TORAB-MOSTAEDI, 2013
<i>Citrus reticulata</i>	Ce^{3+}	162,79	TORAB-MOSTAEDI, 2013
Carapaça de camarão	Ce^{3+}	218,30	VARSIHINI C; DAS; DAS, 2014
Sílica magnética	La^{3+}	55,90	WU; SUN; WANG, 2013
Serragem de <i>Azadirachta indica</i> (nim)	La^{3+}	160,20	DAS; JAYA SRE VARSHINI; DAS, 2014
Ligante poli (ácido hidroxâmico) à base de celulose	Ce^{3+}	260,00	RAHMAN <i>et al.</i> , 2017
Sílica híbrida (APTES-C3-PAN)	La^{3+}	120,70	RAMASAMY <i>et al.</i> , 2017
Sílica magnética	La^{3+}	55,90	WU; SUN; WANG, 2013
nanocompósito de sílica à base de celulose (CLN/SiO ₂)	La^{3+}	29,48	IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017b
Bentonita magnética	La^{3+}	18,40	WU <i>et al.</i> , 2012
Biomassa livre controle (H ₂ O destilada a 28 °C)	Ce^{3+}	54,95	Este estudo
Biomassa livre controle (H ₂ O destilada a 28 °C)	La^{3+}	57,47	Este estudo
Biomassa livre pré-tratada (0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C)	Ce^{3+}	73,63	Este estudo
Biomassa livre pré-tratada (0,2 mol L ⁻¹ NaOH a 28 °C)	La^{3+}	93,46	Este estudo
Biomassa livre controle (H ₂ O destilada a 28 °C)	Ce^{3+}	72,99 ^(†)	Este estudo
Biomassa livre controle (H ₂ O destilada a 28 °C)	La^{3+}	70,92 ^(†)	Este estudo
Biomassa livre pré-tratada (0,5 mol L ⁻¹ CaCl ₂ a 28 °C)	Ce^{3+}	87,82 ^(†)	Este estudo

(*): valores obtidos das isotermas de Langmuir (†): valores obtidos das isotermas com ajuste de pH

Fonte: próprio autor.

Tabela 22 - Comparação da capacidade de adsorção para Ce^{3+} e La^{3+} por vários adsorventes (Continuação).

Biosorvente	Metal	$q_{max}^{(*)}$ ($mg\ g^{-1}$)	Referência
Biomassa livre pré-tratada ($0,2\ mol\ L^{-1}\ NaOH$ a $28\ ^\circ C$)	La^{3+}	100,00 ^(#)	Este estudo
Biomassa encapsulada controle (H_2O destilada a $28\ ^\circ C$)	Ce^{3+}	121,95	Este estudo
Biomassa encapsulada controle (H_2O destilada a $28\ ^\circ C$)	La^{3+}	121,90	Este estudo
Biomassa encapsulada pré-tratada ($0,5\ mol\ L^{-1}\ CaCl_2$ a $28\ ^\circ C$)	Ce^{3+}	138,89	Este estudo
Biomassa encapsulada pré-tratada ($0,2\ mol\ L^{-1}\ NaOH$ a $28\ ^\circ C$)	La^{3+}	131,58	Este estudo
Biomassa imobilizada controle (H_2O destilada a $28\ ^\circ C$)	Ce^{3+}	125,00	Este estudo
Biomassa imobilizada controle (H_2O destilada a $28\ ^\circ C$)	La^{3+}	128,21	Este estudo
Biomassa imobilizada pré-tratada ($0,5\ mol\ L^{-1}\ CaCl_2$ a $28\ ^\circ C$)	Ce^{3+}	153,85	Este estudo
Biomassa imobilizada pré-tratada ($0,2\ mol\ L^{-1}\ NaOH$ a $28\ ^\circ C$)	La^{3+}	181,71	Este estudo

(^{*}): valores obtidos das isotermas de Langmuir ([#]): valores obtidos das isotermas com ajuste de pH
Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na **Tabela 22** alguns dos adsorventes encontrados na literatura possuem uma capacidade biossortiva maior do que os adsorventes utilizados neste estudo. Por exemplo, a imobilização de quitosano com PVA apresenta uma capacidade biossortiva para íons Ce^{3+} de $251,41\ mg\ g^{-1}$, o que resulta em uma capacidade biossortiva 2 vezes maior do que as biomassas encapsuladas pré-tratadas ($0,5\ mol\ L^{-1}\ CaCl_2$ a $28\ ^\circ C$) ($0,2\ mol\ L^{-1}\ NaOH$ a $28\ ^\circ C$), as quais tem valor de $q_{m\acute{a}x} = 138,89$ para Ce^{3+} e $131,58$ La^{3+} . No entanto deve-se levar em consideração o custo do agente imobilizante utilizado. No caso da quitosana o valor comercial é de R\$ 10.686,00 por Kg e do PVA R\$ 1.240,00 por Kg. Dessa forma, o uso de tais adsorventes torna-se inviável em processos industriais. Nesse sentido, a biomassa encapsulada em membrana de celulose pode ser considerada um biossorvente promissor por apresentar baixo custo uma vez que o valor comercial da membrana é de R\$ 50,00 por metro.

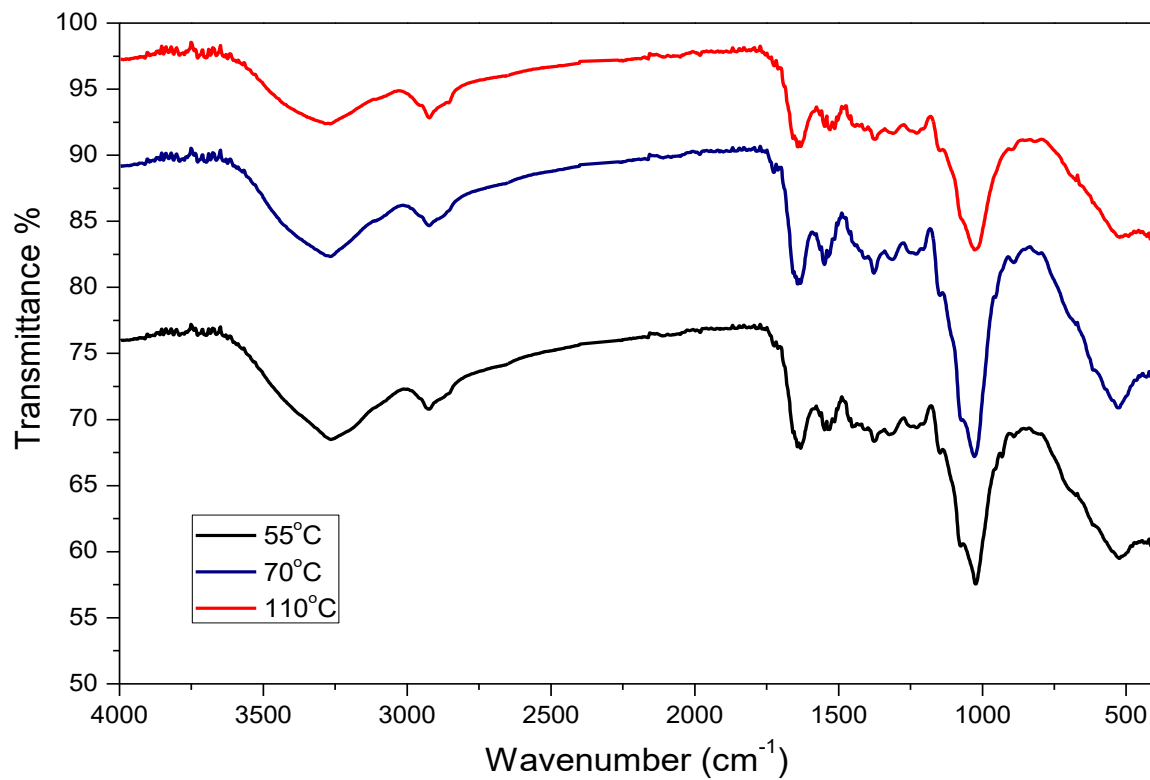
5.14 Estudo da superfície química dos bioissorventes

A caracterização das biomassas pré-tratadas foi realizada para analisar as possíveis alterações ocorridas nos grupos funcionais presentes na superfície dos bioissorventes, em função dos diferentes pré-tratamentos aplicados. Também foi determinada quantitativamente a possível contribuição dos grupos metil e carboxílicos no processo bioissorvivo para os íons Ce^{3+} e La^{3+} .

5.14.1 Análise por FTIR da biomassa fúngica antes e depois dos pré-tratamentos

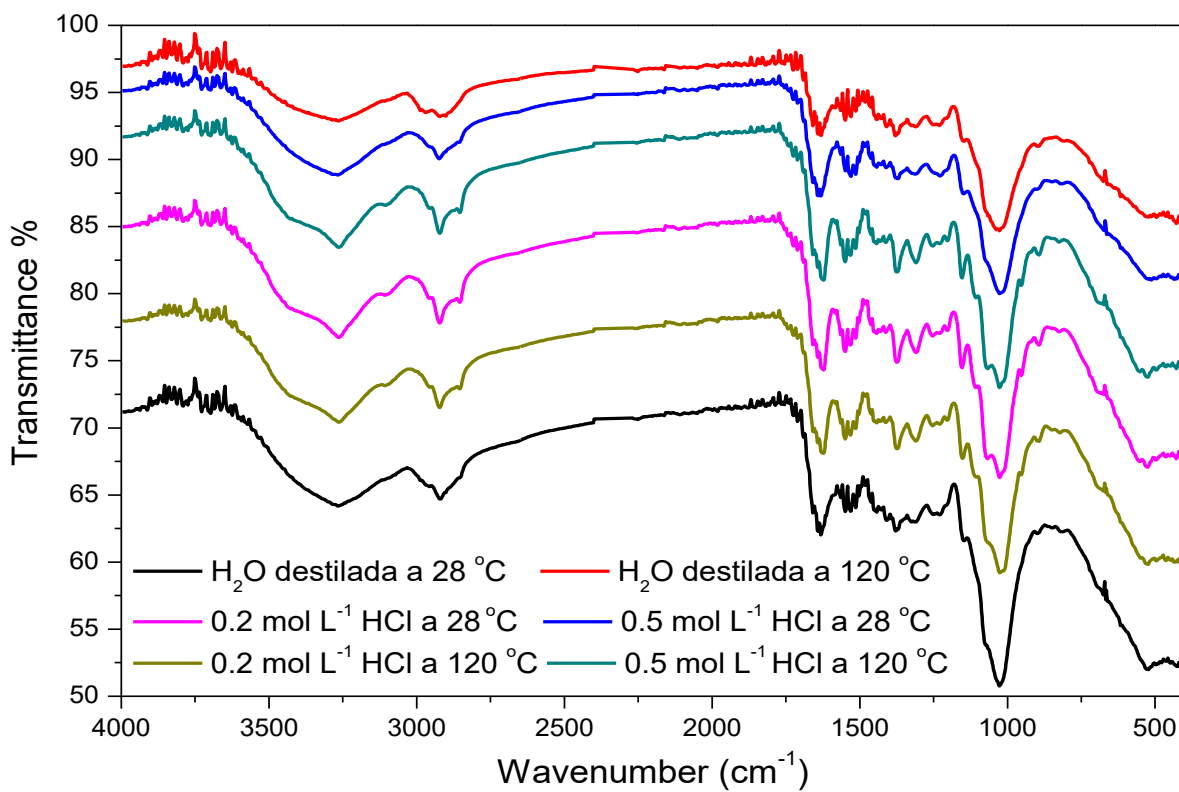
A técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma importante ferramenta usada para determinar características estruturais, principalmente no que se referem a grupos funcionais presentes em moléculas orgânicas (SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016). Os fungos filamentosos, como *Aspergillus nidulans*, possuem uma composição complexa, sendo os principais componentes da parede celular as proteínas, lipídios e exopolissacarídeos como glicano, quitosana, celuloses e quitina, os quais representam sítios ligantes de metal (**Figura 4**) (WANG; CHENG, 2009; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Alterações na superfície da biomassa causadas pelos pré-tratamentos podem promover mudanças significativas nos grupos funcionais da parede celular, e como consequência aumentando ou diminuindo a capacidade da biomassa para remover íons metálicos. As análises por FTIR foram realizadas para fornecer informações sobre os grupos funcionais presentes nas biomassas do mutante MEL1 submetidas aos diferentes pré-tratamentos. As **Figuras 32 - 35** representa os espectros de FTIR da biomassa livre do Mutante MEL1 antes e depois dos pré-tratamentos.

Figura 32 - Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento com temperatura.



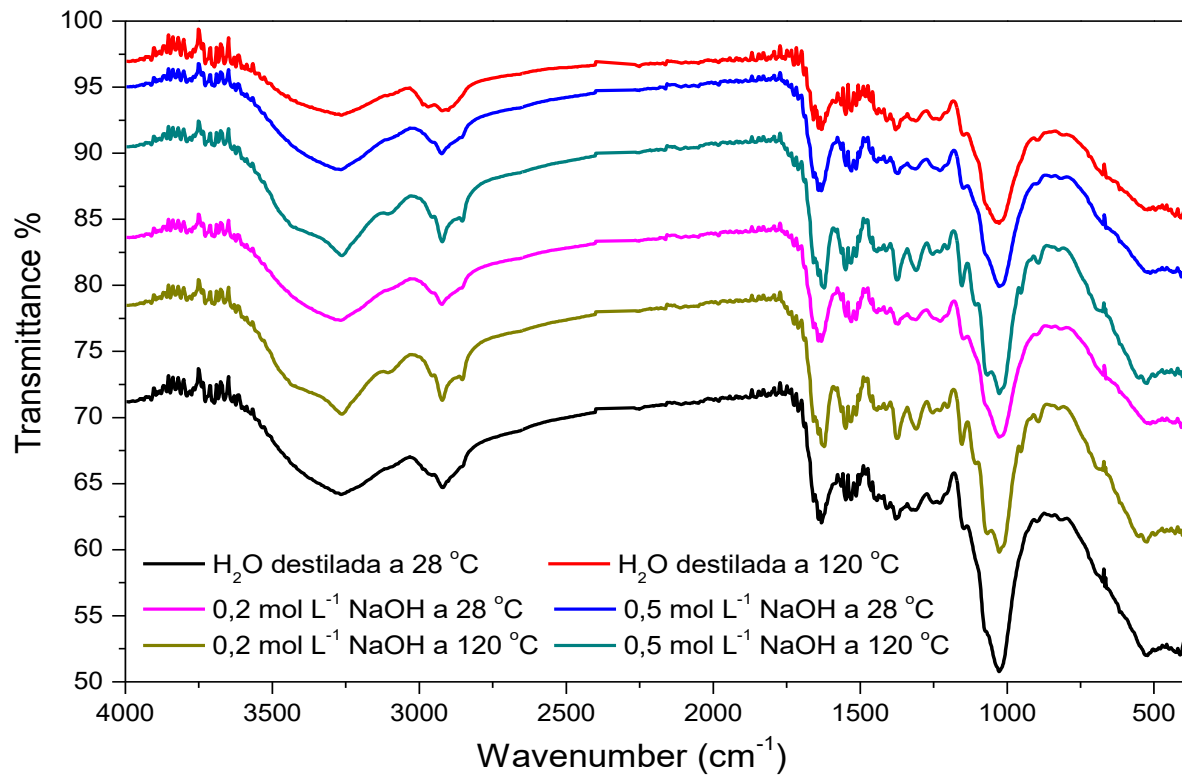
Fonte: Próprio autor.

Figura 33 - Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento com HCl.



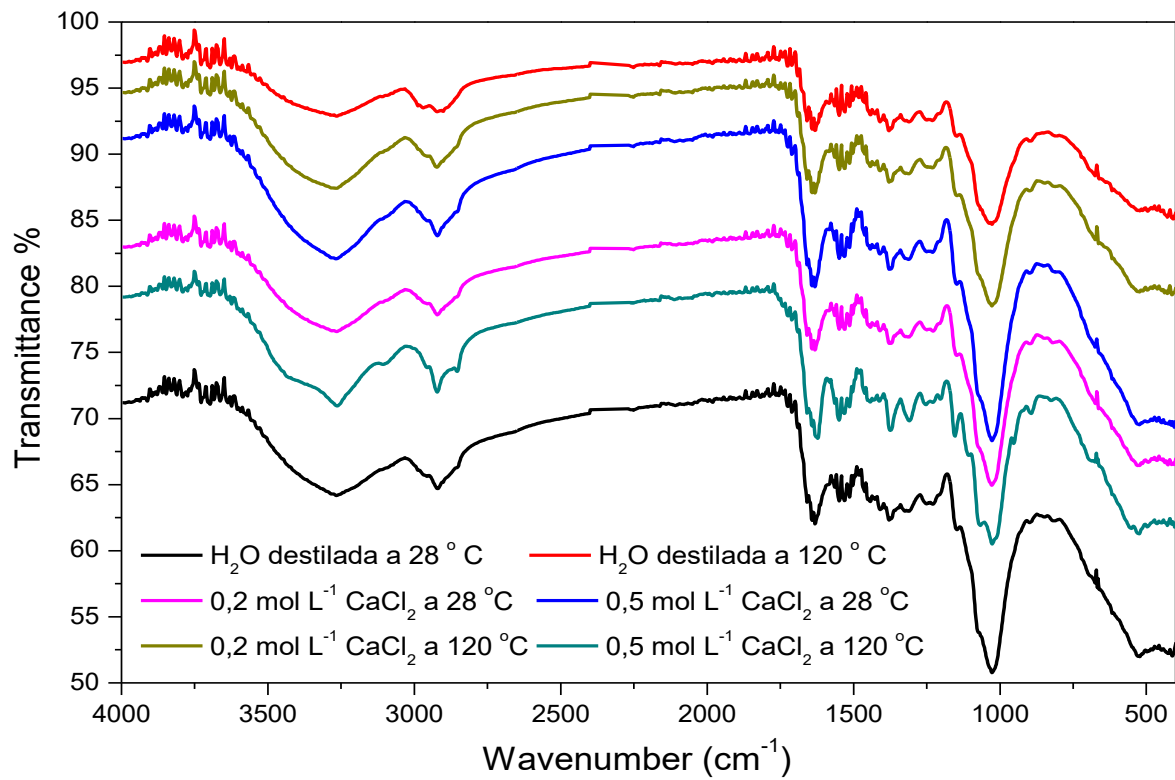
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento NaOH.



Fonte: próprio autor.

Figura 35 - Espectro FTIR da biomassa livre do mutante MEL1 submetida a pré-tratamento CaCl_2 .



Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado nas **Figuras 32 - 35**, os perfis espectrofotométricos são muito similares em todas as condições testadas. A análise espectral das biomassas “controles” mostra uma banda larga entre 3500-3200 cm^{-1} que representa o estiramento de -OH e -NH dos grupos carboxílicos e amina respectivamente, os quais são provavelmente devido a presença de proteínas na parede celular do fungo (BULL, 1970; SIEGEL *et al.*, 1990). Picos observados na região de 2930 e 2860 cm^{-1} representam deformação assimétrica ou simétrica de grupo -CH₂, o que indica um alto conteúdo de grupos alifáticos, atribuída aos carboidratos presentes na parede celular, como beta-glicanos (BULL, 1970). A banda acentuada na região de 1647 - 1637 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação angular N-H dos grupos amida I (XI *et al.*, 2013). A presença destas bandas mostra que o micélio fúngico é rico em quitosana e quitina (SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016). PAIM *et al.*, (1990) e GONÇALVES *et al.*, (2012) sugerem que essa banda pode ser indicativa de compostos contendo grupos carbonila conjugado com anel benzênico, o qual corresponde à estrutura da quinona presente no pigmento melanina do mutante MEL1. O pico observado entre 1545 - 1537 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento N-H das amidas primárias e secundárias. A presença desta banda pode ser atribuída às unidades de N-acetilglicosamina da quitina e também a ligação peptídica das proteínas presentes na parede celular (BULL, 1970; SIEGEL *et al.*, 1990). De acordo a PAIM *et al.*, (1990); BILIŃSKA, (1996); GONÇALVES *et al.*, (2012), esta banda também pode sugerir a presença de anéis pirrólicos e/ou indólicos presentes na estrutura da melanina, como está apresentado na **Figura 5**. O grupo fosfato apresenta certos picos de adsorção características, como P=O que se estende a 1150 cm^{-1} ; P-OH que se estende a 1100 cm^{-1} (SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016). A banda forte na região de 1027-1021 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de C-O, confirma a presença de polissacarídeos, como a quitina, na biomassa do fungo (PAIM *et al.*, 1990; SIEGEL *et al.*, 1990). Essas análises confirmaram a composição da parede celular do fungo *Aspergillus nidulans* descrita na literatura, a qual evidencia a presença dos grupos carboxílicos (-COOH), amina (-NH₂), e hidróxido (-OH), atribuídos à presença de polissacarídeos, como a quitina, associados às proteínas e pigmentos, como possíveis sítios para ligação de íons metálicos (MAHESWARI; MURUGESAN, 2011; XI *et al.*, 2013; SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016).

É possível observar na **Figura 32**, que após o tratamento térmico, a biomassa do mutante MEL1 apresentou uma leve diminuição das bandas nas regiões de $3275 - 3271 \text{ cm}^{-1}$, $2930 - 2925 \text{ cm}^{-1}$ e $1027 - 1021 \text{ cm}^{-1}$ do espectro de IR. Em relação ao pré-tratamento térmico, NAJA; VOLESKY (2011) sugere que temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ou superior causa alterações na estrutura da parede celular das biomassas de origem microbiano e uma diminuição da capacidade de adsorção devido à destruição de grupos funcionais como, por exemplo, aminos presentes na composição de polissacarídeos.

A análise da biomassa tratada com HCl mostrou uma leve redução de bandas de adsorção a $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, $2930 - 2925 \text{ cm}^{-1}$, $1647-1637 \text{ cm}$, $1545 - 1537 \text{ cm}^{-1}$, $1377 - 1372 \text{ cm}^{-1}$, $1318 - 1314 \text{ cm}^{-1}$, $1027 - 1031 \text{ cm}^{-1}$ (**Figura 33**). De acordo a BULL, (1970) e AHLUWALIA; GOYAL, (2007), esses resultados podem ser explicados com base na remoção de certos polissacarídeos e proteínas presentes na biomassa.

A análise de FTIR da biomassa tratada com NaOH (**Figura 34**) mostra uma leve diminuição das bandas $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, $2930 - 2925 \text{ cm}^{-1}$, $1645-1634 \text{ cm}$, $1542 - 1538 \text{ cm}^{-1}$, $1377 - 1371 \text{ cm}^{-1}$, $1320 - 1314 \text{ cm}^{-1}$, $1035 - 1026 \text{ cm}^{-1}$. Essa diminuição nas bandas poderia estar relacionado à capacidade que o NaOH possui para hidrolisar lipídios e proteínas que mascaram locais ativos (KAPOOR; VIRARAGHAVAN; CULLIMORE 1999; GAZEM; NAZARETH, 2012). Alguns estudos sugerem que o tratamento com NaOH causa ruptura da membrana celular, permitindo a liberação de polissacarídeos amorfos que possuem uma alta capacidade de ligação aos metais (SANA *et al.*, 2015; RAMRAKHIANI *et al.*, 2011).

Os espectros de FTIR da biomassa tratada com CaCl_2 mostraram uma pequena diminuição nas bandas de transmissão a $3275 - 3271 \text{ cm}^{-1}$, $2930 - 2925 \text{ cm}^{-1}$, $1377-1372 \text{ cm}^{-1}$, $1318-1321 \text{ cm}^{-1}$, $1027 - 1021 \text{ cm}^{-1}$ (**Figura 35**). Essa leve diminuição das bandas pode estar associada ao efeito de lavagem que ocasiona o uso de CaCl_2 (AHLUWALI; GOYA, 2007).

Como observado na **Figura 32 - 35** em todos os espectros, não houve mudanças significativas nas bandas de absorção IR características da biomassa do mutante MEL1 em função dos diferentes pré-tratamentos, o que torna difícil relacionar as alterações ocorridas na superfície da biomassa com as diferenças nas capacidades biossorbitivas obtidas. Os resultados obtidos neste trabalho

foram similares a outros descritos na literatura (MAHESWARI; MURUGESAN, 2011; XI *et al.*, 2013; SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016).

5.14.2 Modificação de grupos funcionais por tratamento químico da biomassa do mutante MEL1

Em função dos inúmeros grupos carboxílicos e amino presentes na estrutura da melanina (**Figura 5**), neste estudo foi avaliada a contribuição desses grupos no processo biossorbitivo. Para a realização destes ensaios, foram selecionadas as biomassas pré-tratadas com maior capacidade biossorbitiva, sendo para os íons Ce^{3+} foi escolhida a biomassa tratada com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ e para os íons La^{3+} , a biomassa tratada com $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ e como controle para ambas, a biomassa em água destilada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após as alterações estruturais da superfície dessas biomassas causadas por reações de esterificação e metilação (**Figuras 18 - 20**) foi avaliada a sua capacidade de biossorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} . As **Tabelas 23 e 24** mostram os efeitos dessas modificações na capacidade de biossorção para íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas selecionadas.

Tabela 23 - Capacidades de biossorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo biossorbitivo para íons Ce^{3+} .

Pré-tratamento	Metilação			Esterificação		
	Q_{antes} (mg g^{-1})	$Q_{\text{após}}$ (mg g^{-1})	%	Q_{antes} (mg g^{-1})	$Q_{\text{após}}$ (mg g^{-1})	%
H ₂ O destilada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$	54,95	40,82	25,71	54,95	45,66	16,91
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$	74,63	60,61	18,79	74,63	45,02	40,01

%: redução na capacidade biossorbitiva

Fonte: próprio autor

Tabela 24 - Capacidades de bioissorção da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após modificação dos grupos amino e carboxílico e seu efeito no processo bioissorativo para íons La^{3+} .

Pré-tratamento	Metilação			Esterificação		
	Q_{antes} (mg g^{-1})	$Q_{\text{após}}$ (mg g^{-1})	%	Q_{antes} (mg g^{-1})	$Q_{\text{após}}$ (mg g^{-1})	%
H_2O destilada a $28\text{ }^\circ\text{C}$	57,47	42,37	26,28	57,47	40,32	29,84
$0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $28\text{ }^\circ\text{C}$	93,46	35,97	61,51	93,46	44,84	52,02

%; redução na capacidade bioissorativa

Fonte: próprio autor.

A análise das **Tabelas 23** e **24** mostraram que a metilação dos grupos amina impediu a participação desses grupos na bioissorção dos íons metálicos, levando a uma redução da capacidade bioissorativa da biomassa. Para os íons Ce^{3+} , essa redução foi de 25,71 % para a biomassa não tratada (controle) e de 18,79% para a biomassa pré-tratada com $0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 a $28\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, para os íons La^{3+} houve uma maior redução da capacidade de bioissorção, chegando a 26,28% biomassa não tratada (controle) e 61,51% para a biomassa pré-tratada com $0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $28\text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados comprovaram a participação dos grupos amino da biomassa (controle) como sítios ligantes ativos no processo bioissorativo de Ce^{3+} e La^{3+} , não sendo observado uma preferência de ligação por um dos íons, pois a porcentagem de redução foram muito próximas (25,71 % para Ce^{3+} e 26,28% para La^{3+}). É importante ressaltar que os pré-tratamentos aplicados à biomassa tiveram um efeito diferente nesses sítios ligantes. Como pode ser observado nas **Tabelas 23** e **24**, o tratamento com $0,5\text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 a $28\text{ }^\circ\text{C}$ pode ter causado a destruição dos grupos amino, diminuindo a disponibilidade desses grupos como ligantes do íon Ce^{3+} , pois a redução da capacidade bioissorativa foi menor (18,79%) comparado a biomassa controle (25,71 %). Por outro lado, no tratamento com $0,2\text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $28\text{ }^\circ\text{C}$ parece que houve o surgimento de um maior número de grupos amino com capacidade ligante do íons La^{3+} , aumentando a contribuição desse grupo na ligação metal-biomassa, uma vez que a porcentagem de redução da capacidade bioissorativa da biomassa pré-tratada foi maior (61,51%) que aquela da biomassa controle (26,28%).

A esterificação dos grupos carboxílicos também teve como consequência uma redução na capacidade bioassortiva para Ce^{3+} e La^{3+} , fato que comprova a participação deste grupo como sítio ligante para as terras-raras estudadas. Para íons Ce^{3+} , essa redução foi de 16,91 % para a biomassa não tratada (controle) e de 40,41% para a biomassa pré-tratada com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, para os íons La^{3+} houve uma maior redução da capacidade de bioassorção, chegando a 29,84% para biomassa não tratada (controle) e 52,02% para a biomassa pré-tratada com $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Também verifica-se que ambos os pré-tratamentos aplicados na biomassa promoveram uma maior disponibilidade de grupos carboxílicos com capacidade ligante para os dois íons. O tratamento com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ aumentou a contribuição desse grupo na ligação de íons Ce^{3+} , uma vez que a porcentagem de redução da capacidade bioassortiva da biomassa pré-tratada foi maior (40,01%) que aquela da biomassa controle (16,91%). O mesmo aconteceu para os íons La^{3+} , a porcentagem de redução da biomassa pré-tratada ($0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$) foi maior (52,02%) que aquela da biomassa controle (29,84%).

Resultados semelhantes foram obtidos por SHROFF; VAIDYA (2011) os quais mostram que a modificação química dos grupos aminos e carboxílico da biomassa de *Rhizopus arrhizus* diminuiu significativamente a capacidade de adsorção de Cr (VI). Contrário a isso, CHEN *et al.*, 2014 mostraram que a capacidade bioassortiva para urânio (VI) da biomassa do fungo *Fusarium sp.* após esterificação e metilação superou em muito a biomassa bruta, conseguindo adsorver $318,04 \text{ mg g}^{-1}$ com a biomassa tratada com formaldeído, $311,95 \text{ mg g}^{-1}$ com a biomassa tratada com metanol, conseguindo assim superar a capacidade bioassortiva da biomassa controle ($21,42 \text{ mg g}^{-1}$). Baseando-se nos resultados obtidos, pode-se constatar que tanto o grupo amino como os carboxílicos participam como sítios ligantes aos metais em estudo, tendo assim, uma contribuição ativa no processo bioassortivo.

5. 15 Análises de MEV-FEG/ EDS

Para dar continuidade ao estudo da superfície química da biomassa livre do mutante MEL1 antes e após da bioadsorção de Ce^{3+} e La^{3+} foi realizado a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e por espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS).

O uso desta técnica analítica permite a determinação da composição elementar em uma área muito específica da biomassa, bem como a detecção de possíveis alterações morfológicas após a adsorção de cada metal. Nas **Figuras 36 a 42** ilustram-se as micrografias obtidas por MEV-FEG para as biomassas livre controle e pré-tratadas do mutante MEL1 antes e após a bioadsorção e seus respectivos espectros de dispersão (EDS). De forma geral, ao observar as micrografias obtidas com ampliação de 50,000 vezes, percebe-se a natureza irregular, áspera e porosa do material analisado, característica fundamental e desejada que proporcione maior área de superfície e favorece a aderência superficial dos metais. Além disso, a existência de poros reduz a resistência à transferência de massa, melhorando a capacidade e taxa de adsorção (XI *et al.*, 2013). Resultados semelhantes para o MEV-FEG de *A. nidulans* foram observados em outros estudos (XI *et al.*, 2013; KHAKPOUR; YOUNESI; MOHAMMADHOSSEINI, 2014; SINGHAL; JHA; THAKUR, 2016). A partir da análise visual das imagens obtidas, observa-se que a superfície das biomassas não sofreram alterações significativas após os ensaios de bioadsorção. Os espectros EDS das biomassas expostas a íons Ce^{3+} ou La^{3+} confirmaram a presença desses íons na superfície do bioadsorvente, o que confirma a capacidade das biomassas para remover estes íons das soluções aquosas utilizadas. Além da presença dos íons metálicos em estudo, os espectros também mostraram a presença de íons Ca^{2+} e Na^+ que aparecem a partir do $CaCl_2$ e $NaOH$ utilizados durante o processo de pré-tratamento da biomassa livre. A presença de outros íons, como C, F, O^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Na, pode ser explicado pela origem do adsorvente (origem biológico) ou pelo meio de crescimento (soluções de sais) que contem vários compostos (KHAKPOUR; YOUNESI; MOHAMMADHOSSEINI, 2014).

Figura 36 - Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H_2O destilada a 28°C) e análise elementar (EDS) antes da biossorção.

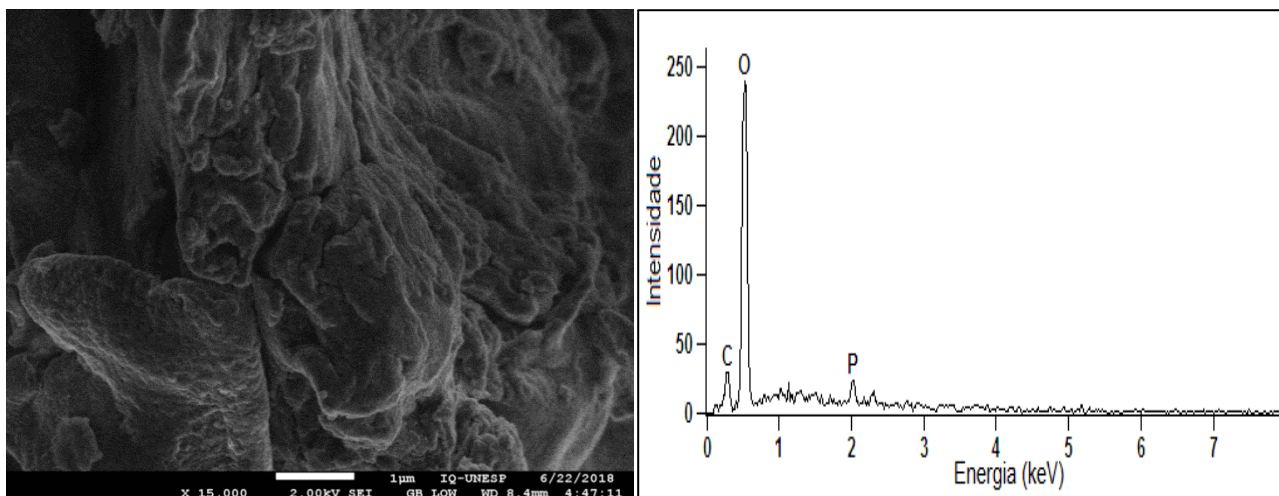


Figura 37 - Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H_2O destilada a 28°C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons Ce^{3+} .

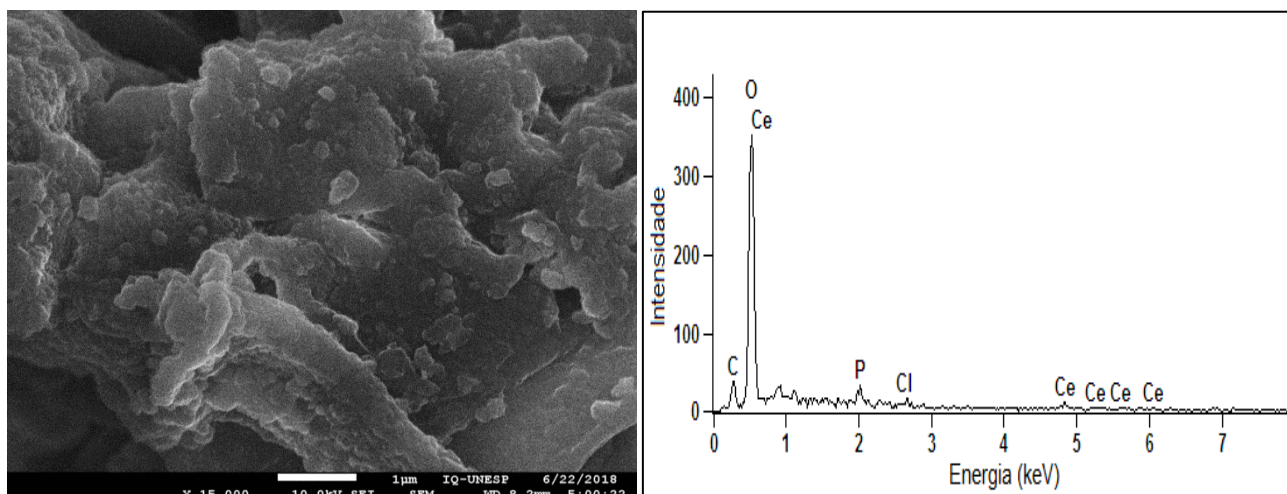
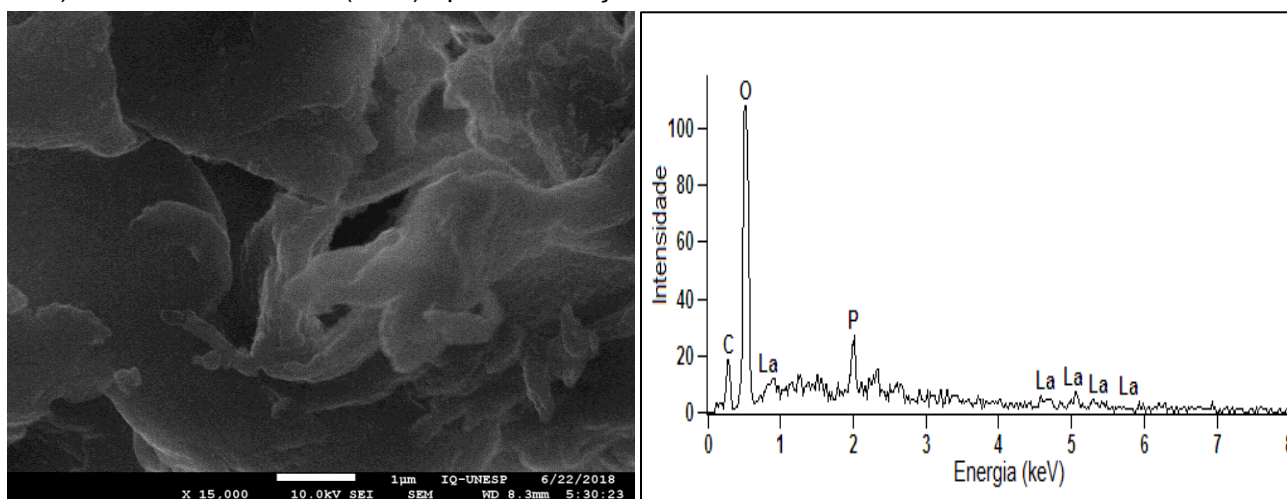


Figura 38 - Micrografia eletrônica da biomassa livre controle (H_2O destilada a 28°C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons La^{3+} .



Fonte: próprio autor.

Figura 39 - Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a 28°C) e análise elementar (EDS) antes da biossorção.

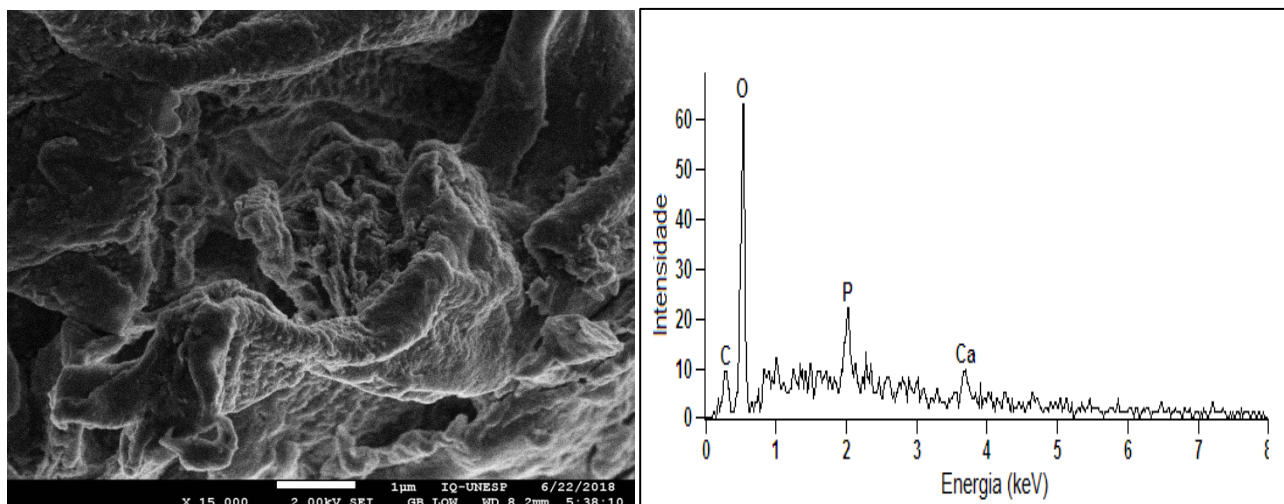
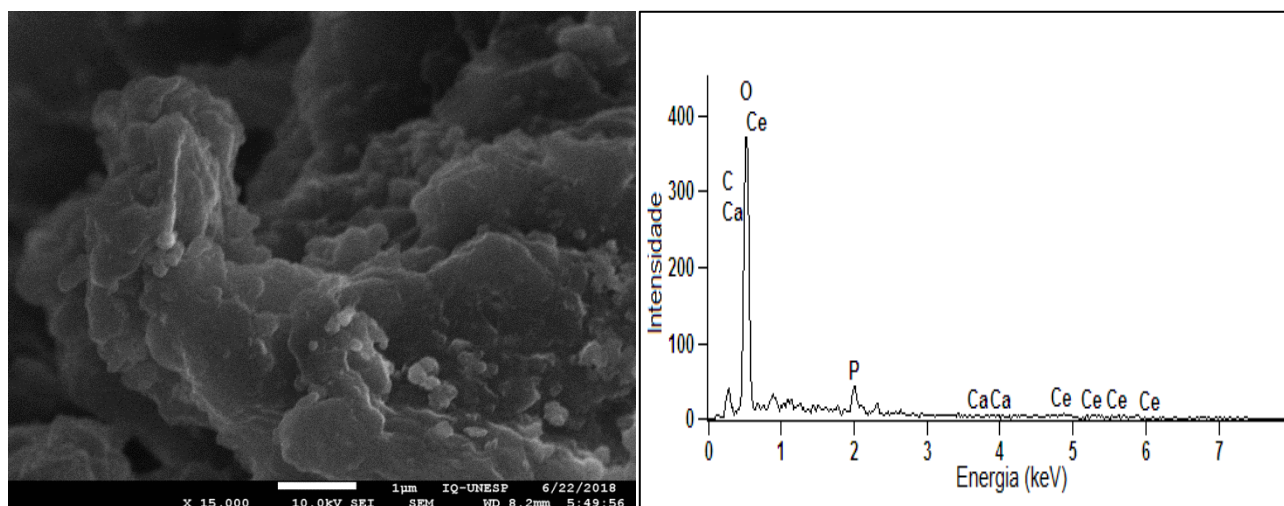


Figura 40 - Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a 28°C) e análise elementar (EDS) após biossorção de íons Ce^{3+} .



Fonte: próprio autor.

Figura 41 - Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada ($0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a 28°C) e análise elemental (EDS) antes da biossorção.

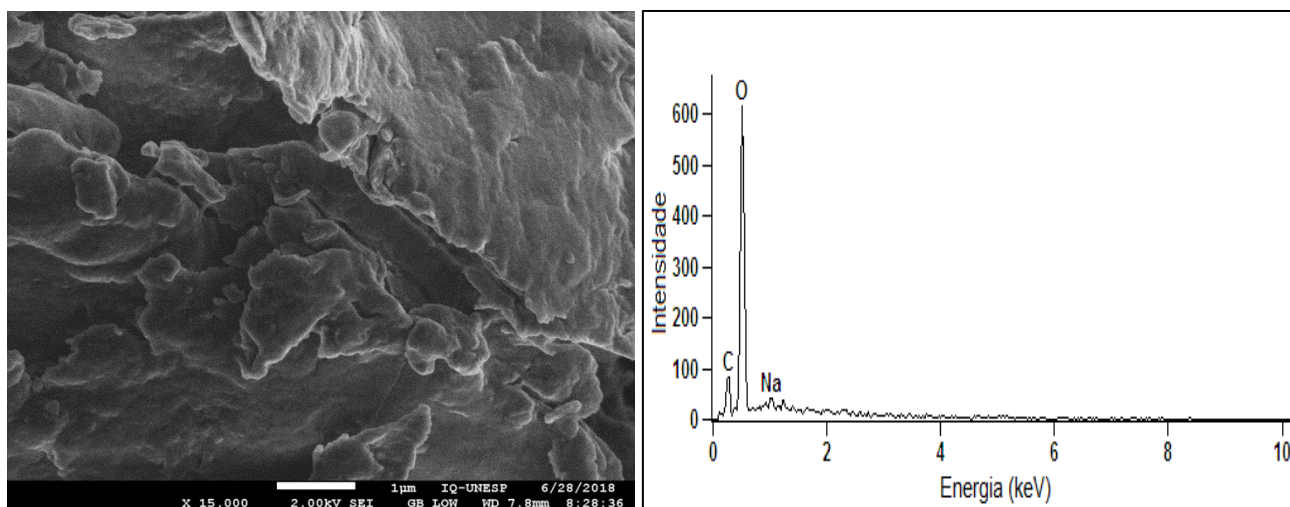
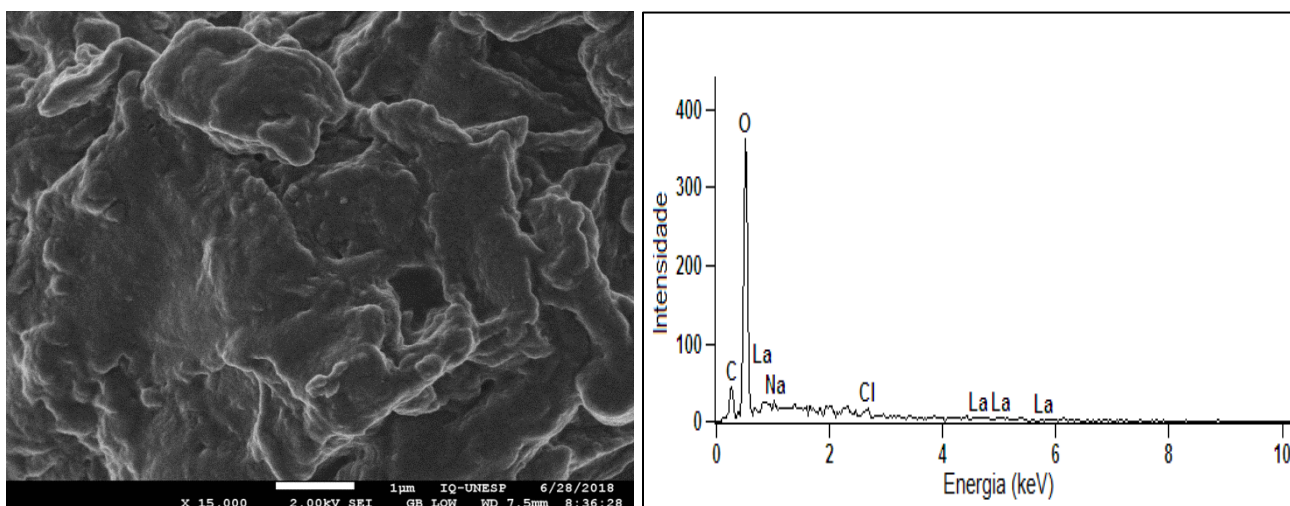


Figura 42 - Micrografia eletrônica da biomassa livre pré-tratada ($0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ a 28°C) e análise elemental (EDS) após biossorção de íons La^{3+} .



Fonte: próprio autor.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas com o presente estudo são apresentadas a seguir:

A biomassa pigmentada do mutante MEL1 do fungo *Aspergillus nidulans* apresentou maior capacidade bioselectiva para Ce^{3+} e La^{3+} , comparada à biomassa do fungo *Cladosporium sp.*

Os pré-tratamentos físicos e químicos aplicados à biomassa pigmentada do mutante MEL1 alteraram a sua capacidade bioselectiva para os íons Ce^{3+} e La^{3+} , sendo que o tratamento da biomassa do mutante MEL1 com $CaCl_2$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) e com NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) promoveram um aumento da capacidade bioselectiva para os íons Ce^{3+} e La^{3+} , respectivamente.

Os estudos cinéticos indicaram que o tempo de equilíbrio para as biomassas imobilizadas ou encapsuladas foi maior que para a biomassa livre, provavelmente devido a um aumento da resistência de transferência de massa; e as interações metal-biomassa seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual descreve os processos de adsorção química.

Em relação as isotermas de bioadsorção, os dados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo de Langmuir, o qual supõe que a adsorção dos íons Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas livre, encapsulada e imobilizada ocorre por monocamada sobre uma superfície homogênea.

O ajuste de pH das soluções monometálicas em 5,1 favoreceu positivamente o processo bioselectivo, aumentando a capacidade bioadsorção para os íons Ce^{3+} e La^{3+} .

A caracterização da biomassa por MEV mostrou a natureza irregular e porosa do material, o que proporciona uma maior área de superfície e favorece a adsorção dos metais na superfície, como foi confirmado pelos espectros EDS.

As análises de FTIR indicaram a presença de grupos carboxílicos, amínicos e hidroxílicos na parede celular do fungo, os quais podem interagir com metais.

A análise da superfície química da biomassa livre revelou que os grupos amina e carboxílicos participam como sítios ligantes de metal, em função da redução da capacidade biossorbitiva observada após a modificação química destes grupos.

A capacidade máxima de biossorção (q_{max}) de Ce^{3+} e La^{3+} pelas biomassas encapsuladas e imobilizadas foi maior comparada com a biomassa livre; sendo que a biomassa encapsulada apresentou uma maior porcentagem de remoção de Ce^{3+} e La^{3+} .

Comparando os resultados deste trabalho com outros descritos na literatura conclui-se que as biomassas pré-tratadas com $CaCl_2$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) e $NaOH$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente) encapsuladas em membrana de celulose mostram ser eficientes na remoção de íons TRs de soluções monometálicas. Portanto, este trabalho apresenta um novo biossorvente de baixo custo com potencial aplicação no tratamento de efluentes da indústria de mineração, visando a remoção e posterior recuperação desses metais para aplicações futuras.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- (a) Realizar estudos de caracterização (balanço de massa, curva de titulação, BET, XPS) para identificar os grupos funcionais envolvidos na ligação do metal e as possíveis interações.
- (b) Realizar ensaios de termodinâmica para avaliar a natureza das forças envolvidas no processo de biossorção.
- (c) Avaliação do sistema de imobilização proposto (cápsula) para efluentes reais e o seu uso em processo de larga escala.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. H.; ISMAIL, I. M.; MOSTAFA, T. M.; SULAYMON, A. H. Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 74–102, 2014.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; DU, B., WEI, Q; NGUYEN, P. D. Characterization of a multi-metal binding biosorbent: chemical modification and desorption studies. **Bioresource technology**, v. 193, p. 477-487, 2015.
- ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. **Série Tecnologia Mineral**, n. 66, CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, 212 p, 1994.
- ABREU, D. C. A.; DE SOUZA FIGUEIREDO, K. C. SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS DE UMA SOLUÇÃO SALINA POR MEMBRANA DE DIÁLISE DE ACETATO DE CELULOSE. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 7, p. 1023-1033, 2017.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of Heavy Metals. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 7, n. 4, p. 71–79, 2003.
- AHEMAD, M.; KIBRET, M. Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Biochemistry and Molecular Biology**, v. 1, n.1, p. 19-26. 2013.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, 2007.
- AKAR, T.; TUNALI, S.; KIRAN, I. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb (II) from aqueous solutions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 25, n. 3, p. 227-235, 2005.
- AKAR, T.; TUNALI, S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 15, p. 1780-1787, 2006.
- AKBARI, M.; HALLAJISANI, A.; KESHTKAR, A. R.; SHAHBEIG, H.; GHORBANIAN, S. A. Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu (II) and Co (II) synergistic biosorption from Cu (II)-Co (II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 140-149, 2015.
- AKSU, Z.; SAG, Y.; KUTSAL, T. The biosorption of Copper(II) by *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*. **Environmental Technology**, v. 13, n. 6, p. 579–586, 1992.
- AKSU, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. **Process biochemistry**, v. 38, n. 1, p. 89-99, 2002.

ALLEMAN, J. E.; PRAKASAM, T. B. S. Reflections on Seven Decades of Activated Sludge History. **Source Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 55, n. 5, p. 436–443, 1983.

AMIN, F.; TALPUR, F. N.; BALOUCH, A.; SURHIO, M. A.; BHUTTO, M. A. Biosorption of fluoride from aqueous solution by white-rot fungus *Pleurotus eryngii* ATCC 90888. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 3, p. 30–37, 1 maio 2015.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 954-962, 2016.

ANAYURT, R. A.; SARI, A.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 255–261, 2009.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. Sumário Mineral 2015. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 35, 2015, p. 108-109.

ANTONIASSI, J. L. Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticas do Brasil. 2017. 207 p. Tese (Doutorado em ciências)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, 2017.

ARANAZ, I.; MENGÍBAR, M.; HARRIS, R.; PAÑOS, I.; MIRALLES, B.; ACOSTA, N.; HERAS, Á. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current chemical biology**, v. 3, n. 2, p. 203-230, 2009.

DE CARVALHO, G. G. A.; KONDAVEETI, S., PETRI, D. F.; FIOROTO, A. M.; ALBUQUERQUE, L. G.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP OES analysis. **Talanta**, v. 161, p. 707-712, 2016.

ARDERN, E.; LOCKETT, W. T. Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. **Journal of the society of chemical industry**, v. 33, n. 10, p. 523-539, 1914.

ARMOA, M. H., JUNIOR, M. J. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal*, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011. ISSN 2178-9436.

ASHKENAZY, R.; GOTTLIEB, L.; YANNAI, S. Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption. **Biotechnology and bioengineering**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 1997.

ASHOUR, R. M.; ABDEL-MAGIED, A. F.; ABDEL-KHALEK, A. A.; HELALY, O. S.; ALI, M. M. Preparation and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by L-cysteine: Adsorption and desorption behavior for rare earth metal ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3114-3121, 2016.

(ASHOUR *et al.*, 2017a) ASHOUR, R. M. et al. Rare Earth Ions Adsorption onto Graphene Oxide Nanosheets. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 35, n. 2, p. 91–103, 2017.

(ASHOUR *et al.*, 2017b) ASHOUR, R. M. et al. Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 286–296, 2017.

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

AYANGBENRO, A.; BABALOLA, O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents. **International journal of environmental research and public health**, v. 14, n. 1, p. 94, 2017.

BAKATULA, E. N. et al. A zeoponic system modified with *Penicillium simplicissimum* for the removal of trace elements from aqueous solutions and gold mine leachates. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 156, p. 34–43, 2015.

BHAVE, R. Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications. New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84, 1991.

BAI, R. S.; ABRAHAM, T. E. Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1224-1236, 2002.

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

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

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; AZARPIRA, H.; JOGHATAEI, A. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Ampicilin unto Montmorillonite Nanoparticles. **Journal of Pharmaceutical Research International**, v. 20, n. 2, p. 1–9, 2017.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58–64, 2017.

BAYAT; HASSANSHAHIAN; CAPPELLO. Immobilization of microbes for bioremediation of crude oil polluted environments: a mini review. **The open microbiology journal**, v. 9, p. 48, 2015.

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

BILIŃSKA, B. Progress of infrared investigations of melanin structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 52, n. 9, p. 1157-1162, 1996.

BINNEMANS *et al.*, 2013A. BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; ACKER, V. K.; BLANPAIN, B.; MISHRA, B.; APELIAN, D. Rare-earth economics: The balance problem. *JOM*, v. 65, n. 7, p. 846-848, 2013.

BINNEMANS *et al.*, 2013B. BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M., Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, jul. 2013.

BINNEMANS *et al.*, 2013C. BINNEMANS, K.; PONTIKES, Y.; JONES, P. T.; VAN GERVEN, T.; BLANPAIN, B. Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review. In *Proceedings of the 3rd International Slag Valorisation Symposium: the Transition to Sustainable Materials Management*, p.191 -205, 2013.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; PONTIKES, Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 17-38, 2015.

BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N. The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis. **Bioresource technology**, v. 160, p. 43-51, 2014.

BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N.; BOTAI, O. J. Competitive adsorption in a ternary system of toxic metals and rare earth elements using *Desmodium*

multivariabilis: empirical and kinetic modelling. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 6, p. 2899–2910, 2017.

BUICE, 2006b. BRUICE, P. Y. Química orgânica. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2, p. 159- 163.

BULL, A. T. Chemical composition of wild-type and mutant *Aspergillus nidulans* cell walls. The nature of polysaccharide and melanin constituents. **Journal of General Microbiology**, v. 63, n. 1, p. 75–94, 1970.

BUTNARIU, M.; NEGREA, P.; LUPA, L.; CIOPEC, M.; NEGREA, A.; PENTEA, M.; SAMFIRA, I. REMEDIATION OF RARE EARTH ELEMENT POLLUTANTS BY SORPTION PROCESS USING ORGANIC NATURAL SORBENTS. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH AND PUBLIC HEALTH**, V. 12, N. 9, P. 11278-11287, 2015.

CALVALCANTE, P. M. M.; DA SILVA, R. L.; DE FREITAS, J. J. R.; DE FREITAS, J. C. R.; DE FREITAS FILHO, J. R. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación química**, v. 26, n. 4, p. 319-329, 2015.

CAPORALIN, C. B. **Comparação da bio sorção de metais terras-raras pela biomassa melanizada do fungo *Aspergillus nidulans* nas formas livre e imobilizada**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

CAPORALIN, J. B.; CAPORALIN, C. B.; LEITE, C. A.; PRETTI, T. S.; MARQUES, M. P.; BERLINCK, R. G. S.; SPONCHIADO, S. R. P. Potential application of marine-derived fungi for the concentration and recovery of rare earth metals. **HOLOS Environment**, v. 9. p. 103, 2009. Simpósio de Microbiologia Aplicada, 4.

CASSIDY, M. B.; LEE, H.; TREVORS, J. T. Environmental applications of immobilized microbial cells: a review. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 16, n. 2, p. 79-101, 1996.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare earth elements. **Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado**, p. 769-792, 2006.

CAREY, F. A. Química Orgânica – Vol. 2. 7. ed. São Paulo: Mcgraw Hill Brasil, 2008. p. 750-755.

CAVALLIERI, A. P.; GARCIA JUNIOR, O.; SPONCHIADO, S. R. P. Bio sorção de lantânio e neodímio pela biomassa de *Aspergillus nidulans*. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 19., 2007, Botucatu. Anais... São Paulo, UNESP, 2007.

CHELGANI, S. C.; RUDOLPH, M.; LEISTNER, T.; GUTZMER, J.; PEUKER, URS A. A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime. **International Journal of Mining Science and Technology** , v. 25, n. 6, p. 877-883, 2015.

CHEN, F.; TAN, N.; LONG, W.; YANG, S. K.; SHE, Z. G.; LIN, Y. C. Enhancement of uranium (VI) biosorption by chemically modified marine-derived mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp.# ZZF51. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, n. 1, p. 193-201, 2014.

CHOJNACKA, KATARZYNA. Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. **Environment international**, v. 36, n. 3, p. 299-307, 2010.

CONICELLI, Bianca Pirilo. **Biossorção de chumbo e mercúrio pelas linhagens selvagem e recombinante de *C. metallidurans* em meio aquoso**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

CORNELL, D. H. Rare earths from supernova to superconductor. **Pure and applied chemistry**, v. 65, n. 12, p. 2453-2464, 1993.

COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp.** 2000. 147 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2000.

COVE, D. J. The induction and repression of nitrate reductase in the fungus *Aspergillus nidulans*. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA): Enzymology and Biological Oxidation**, v. 113, n. 1, p. 51-56, 1966.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CUNHA, M.A.A. **Bioprodução de xilitol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em sistemas com células de *Candida guilliermondii* imobilizadas em hidrogeis de álcool povilínico**. 2006. 105 f. Tese (doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

D'AVOGLIO, J. B. C. Comparação dos parâmetros de biossorção dos elementos terras raras lantânio e neodímio utilizando biomassas de fungos filamentosos. 2007. 62 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

DALLA-VECCHIA, R.; NASCIMENTO, M. D. G.; SOLDI, V. Aplicações sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 623-630, 2004.

DAMÁSIO, A. R. L.; SILVA, T. M.; ALMEIDA, F. B. R.; SQUINA, F. M.; RIBEIRO, D. A.; LEME, A. F. P. et al. Heterologous expression of an *Aspergillus niveus* xylanase GH11 in *Aspergillus nidulans* and its characterization and application. **Process biochemistry**, v. 46, n. 6, p. 1236-1242, 2011.

DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption—a review. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1-4, p. 180-189, 2010.

DAS, S.; DASH, H. R. **Handbook of Metal-microbe Interactions and Bioremediation**. CRC Press, 2017.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals—An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 933-943, 2013.

DAS, D.; VARSHINI, C. J. S.; DAS, N. Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 40-56, 2014.

DASHTIAN, K.; ZARE-DORABEI, R. Synthesis and characterization of functionalized mesoporous SBA-15 decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for removal of Ce (III) ions from aqueous solution: ICP–OES detection and central composite design optimization. *Journal of colloid and interface science*, 494, 114-123.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

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

DEMETER. Disponível em: <https://etn-demeter.eu/what-are-rare-earth-elements-rees/>. Acesso: Maio 2018.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220–229, 2008.

DENG, X. *et al.* Adsorption of La³⁺, Ce³⁺ from Aqueous Solutions by Bayberry Tannin Grafted Chitosan Related content Fabricating a graphene oxide-bayberry tannin sponge for effective radionuclide removal Adsorption of Cd (II) From Aqueous Solutions by Raw and Modified . **IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci**, v. 153, n. 022017, p. 22017, 2018.

DI CAPRIO, F.; ALTIMARI, P.; ZANNI, E.; UCCELLETTI, D.; TORO, L., PAGNANELLI, F. Lanthanum biosorption by different *Saccharomyces cerevisiae* strains. **CHEMICAL ENGINEERING**, v. 49, p. 37-42. 2016.

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

DOSTÁLEK, P. Immobilized Biosorbents Immobilized biosorbents for Bioreactors and Commercial Biosorbents Commercial biosorbents. In: **Microbial Biosorption of Metals**. Springer, Dordrecht, 2011. p. 285-300.

DUBININ, M. M.; ASTAKHOV, V. A. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. **Russian Chemical Bulletin**, v. 20, n. 1, p. 3-7, 1971.

DUTTA, T.; KIM, K. H.; UCHIMIYA, M.; KWON, E. E.; JEON, B. H.; DEEP, A.; YUN, S. T. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. **Environmental research**, v. 150, p. 182-190, 2016.

EROGLU, E.; SMITH, S. M.; RASTON, C. L. Application of various immobilization techniques for algal bioprocesses. In: **Biomass and biofuels from microalgae**. Springer, Cham, 2015. p. 19-44.

ERRASQUIN, E. L.; VAZQUEZ, C. Tolerance and uptake of heavy metals by *Trichoderma atroviride* isolated from sludge. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 137-143, 2003.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 3, p. 307–313, 2002.

FAKHRI, H.; MAHJOUR, A. R.; AGHAYAN, H. Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 303–315, 2017.

FAN, T.; LIU, Y.; FENG, B.; ZENG, G.; YANG, C.; ZHOU, M.; WANG, X. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 655-661, 2008.

FARIAS, Y. M. M. **Biossorção de metais pesados pelo fungo *Penicillium corylophilum***. 2014. 96 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5043-5053, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2/3, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H. D.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. D. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Equilibrium and kinetic study of Pb²⁺ biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

FERREIRA, L. S.; RODRIGUES, M. S.; DE CARVALHO, J. C. M.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; PEREGO, P.; CONVERTI, A. Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 326-333, 2011.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company, New York. 1993.

FETTER, Charles Willard; BOVING, Thomas; KREAMER, David. **Contaminant hydrogeology**. Waveland Press, 2017.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 1, p. 132-140, 2006.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOGARTY, R. V.; TOBIN, J. M. Fungal melanins and their interactions with metals. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 4, p. 311-317, 1996.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Metal sorption by biomass of melanin-producing fungi grown in clay-containing medium. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, n. 1, p. 23-34, 2003.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 1 maio 2014.

FOUREST, E.; ROUX, J. C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 399-403, 1992.

FREITAS, M. G. M. DE. **Estudo comparativo da biossorção dos metais terras-raras (Nd⁺³, La⁺³ e Ce³) pela biomassa melanizada e pigmento, na forma livre e imobilizada, obtidos do fungo *Aspergillus nidulans***. 71 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

GADD, G. M. Interactions of fungip with toxic metals. **New Phytologist**, v. 124, n. 1, p. 25–60, 1993.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009.

GALHOUM, A. A.; MAFHOUZ, M. G.; ABDEL-REHEM, S. T.; GOMAA, N. A.; ATIA, A. A.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Cysteine-Functionalized Chitosan Magnetic Nano-Based Particles for the Recovery of Uranium(VI): Uptake Kinetics and Sorption Isotherms. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 50, n. 18, p. 2776–2789, 2015.

GALUN, M.; GALUN, E.; SIEGEL, B. Z.; KELLER, P.; LEHR, H.; SIEGEL, S. M. Removal of metal ions from aqueous solutions by Penicillium biomass: Kinetic and uptake parameters. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 33, n. 3–4, p. 359–371, 1987.

GAO, R.; WANG, J. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 3, p. 398–403, 2007.

GASSER, M. S. S.; ALY, M. I. I. Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel–metal-hydride batteries using synthetic adsorbent. **International Journal of Mineral Processing**, v. 121, p. 31–38, 2013.

GAZEM, M. A. H.; NAZARETH, S. Isotherm and kinetic models and cell surface analysis for determination of the mechanism of metal sorption by *Aspergillus versicolor*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 28, n. 7, p. 2521-2530, 2012.

GHARIEB, M.; AL-FAKIH, A.; ALI, M. Biosorption of Pb (II) and Co (II) ions from aqueous solutions using pretreated *Rhizopus oryzae* (bread mold). **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, n. 4, p. 2435-2446, 2014.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GOODENOUGH, K. M.; WALL, F.; MERRIMAN, D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 201-216, 2018.

GOLEV, A.; SCOTT, M.; ERSKINE, P. D.; ALI, S. H.; BALLANTYNE, G. R. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, v. 41, p. 52-59, 2014.

GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption

spectrometric determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 8, p. 1531-1540, 2003.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfuração por adsorção**. 2011. 125 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

GONÇALVES, R. C. R.; LISBOA, H. C. F.; POMBEIRO-SPONCHIADO, S. R. Characterization of melanin pigment produced by *Aspergillus nidulans*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 1467-1474, 2012.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. **Environmental Engineering Research**, v. 20, n. 1, p. 1-18, 2015.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 396-402, 2009.

HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, n. 3, p. 224–233, 2013.

HABIB, K.; WENZEL, H. Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, n. 1, p. 348–359, 2014.

HAQUE, N.; HUGHES, A.; LIM, S.; VERNON, C. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. **Resources**, v. 3, n. 4, p. 614–635, 29 out. 2014.

HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 692–700, 2006.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; VIGNESWARAN, S.; NGUYEN, T. V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 79–88, 2014.

HUANG, C.; HUANG, C. P.; MOREHART, A. L. Proton competition in Cu(II) adsorption by fungal mycelia. **Water Research**, v. 25, n. 11, p. 1365-1375, 1991.

HUANG, C.; HUANG, C. P. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal. **Water Research**, v. 30, n. 9, p. 1985–1990, 1996.

HUANG, C. P.; WESTMAN, D.; QUIRK, K.; HUANG, J. P. The removal of cadmium (II) from dilute aqueous solutions by fungal adsorbent. **Water Science and Technology**, v. 20, n. 11-12, p. 369-376, 1988.

HULST, A. C.; TRAMPER, J. Immobilized plant cells: a literature survey. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 11, n. 9, p. 546-558, 1989.

HUNT, N. C.; GROVER, L. M. Cell encapsulation using biopolymer gels for regenerative medicine. **Biotechnology letters**, v. 32, n. 6, p. 733-742, 2010.

HUSSIEN, S. S. Biosorption of lanthanum from aqueous solution using *Pleurotus ostreatus* basidiocarps. **International Journal of Biotechnology Research**, v. 2, n. May, p. 26–36, 2014.

(IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017a) IFTEKHAR, S.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 151–159, 2017a.

(IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017b) IFTEKHAR, S.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs). **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 130–139, 2017b.

IFTEKHAR, S.; RAMASAMY, D. L.; SRIVASTAVA, V.; ASIF, M. B.; SILLANPÄÄ, M. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. **Chemosphere**, v. 204, p. 413-430, 2018.

IHSANULLAH; ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; KHRAISHEH, M.; ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 2016.

ILHAN, S.; ÇABUK, A.; FILIK, C.; CALISKAN, F. Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. **Trakya Univ J Sci**, v. 5, n. 1, p. 11-17, 2004.

ISKANDAR, N. L.; ZAINUDIN N. A. I. M.; TAN, S. G. Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 5, p. 824-830, 2011.

IZATT, S. R.; MCKENZIE, J. S.; IZATT, N. E.; BRUENING, R. L.; KRAKOWIAK, K. E.; IZATT, R. M. Molecular recognition technology: a green chemistry process for

separation of individual rare earth metals. **White Paper on Separation of Rare Earth Elements**, p. 1-13, 2016.

JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 1005-1028, 2004.

JAVAID, A.; BAJWA, R.; MANZOOR, T. Biosorption of heavy metals by pretreated biomass of *Aspergillus niger*. **Pak. J. Bot**, v. 43, n. 1, p. 419-425, 2011.

JAVANBAKHT, V.; ALAVI, S. A.; ZILOUEI, H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 9, p. 1775-1787, 2014.

JIANG, L. U.; ZHANG, W.; LUO, C.; CHENG, D.; ZHU, J. Adsorption toward trivalent rare earth element from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 22, p. 6365-6372, 2016.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97-114, 2013.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption: an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 63, n. 2, p. 109–113, 1998.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, D. R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 95-104, 1999.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose utilizando glicosiltransferase microbiana. **Química Nova**, v. 31, p. 134, 2008.

KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S.; JHA, B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 489-495, 2009.

KHAKPOUR, H.; YOUNESI, H.; MOHAMMADHOSSEINI, M. Two-stage biosorption of selenium from aqueous solution using dried biomass of the baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 532-542, 2014.

KIRAN, I.; AKAR, T.; TUNALI, S. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 11, p. 3550–3558, 2005.

KOOCHAKI-MOHAMMADPOUR, S. M. A.; TORAB-MOSTAEDI, M.; TALEBIZADEH-RAFSANJANI, A.; NADERI-BEHDANI, F. Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies of Lanthanum and Dysprosium on Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 244–254, 2014.

KUMARI, A.; PANDA, R.; JHA, M. K.; KUMAR, J.R.; LEE, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 102–115, 1 ago. 2015.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2529–2535, 2011.

KÜTAHYALI, C.; SERT, Ş.; CETINKAYA, B.; INAN, S.; ERAL, M. Factors affecting lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 1456-1462, 2010.

KÜTAHYALI, C.; SERT, Ş.; ÇETINKAYA, B.; YALÇINTAŞ, E.; ACAR, M. B. Biosorption of Ce(III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 721–736, 2012.

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

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press, Boca Raton, 2005, 86 p.

KURNIATI, E., ARFARITA, N., IMAI, T.; HIGUCHI, T.; KANNO, A.; YAMAMOTO, K.; SEKINE, M. Potential bioremediation of mercury-contaminated substrate using filamentous fungi isolated from forest soil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 6, p. 1223-1231, 2014.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y.S.; LO, WAI H.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 1 maio 2006.

KÜTAHYALI, C.; SERT, Ş.; CETINKAYA, B.; INAN, S.; ERAL, M. Factors affecting lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 1456-1462, 2010.

KÜTAHYALI, C.; SERT, Ş.; ÇETINKAYA, B.; YALÇINTAŞ, E.; ACAR, M. B. Biosorption of Ce (III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design. **Wood science and technology**, v. 46, n. 4, p. 721-736, 2012.

LAGERGREN, S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. Ksver **Veterskapsakad Handl**, v. 24, p. 1-39. 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, H. et al. Biosorption of Cu(II) by immobilized microalgae using silica: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 1025–1034, 2016.

LEENEN, E. J.; DOS SANTOS, V. A.; GROLE, K. C.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R. Characteristics of and selection criteria for support materials for cell immobilization in wastewater treatment. **Water Research**, v. 30, n. 12, p. 2985-2996, 1996.

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

LI, X.; LI, A.; LONG, M.; TIAN, X. Equilibrium and kinetic studies of copper biosorption by dead *Ceriporia lacerata* biomass isolated from the litter of an invasive plant in China. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 37, 2015.

LIMA, P.C.R., TR: Elementos estratégicos para o Brasil. Câmara dos Deputados-Brasília, 2012.

LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K. L. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 349–354, 2012.

LODI, A.; FINOCCHIO, E.; CONVERTI, A.; SOLISIO, C. Removal of bivalent and trivalent ions by *Spirulina platensis* biomass: batch experiments and biosorbent characterisation. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 12, n. 2- 4, p. 202-213, 2010.

LONG, K. R.; VAN, G. B. S.; FOLEY, N. K.; CORDIER, D. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. In: **Non-Renewable Resource Issues**. Springer, Dordrecht, p. 131-155, 2012.

LOUREIRO F. E. L. Terras-raras no Brasil: Depósitos, recursos identificados, reservas. Ministério de Ciencia e Tecnologia, CNPq, CETEM, v. 21, 1994, 183 p.

LUO, J. M.; XIAO, X. I. A. O. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by industrial fungus *Rhizopus cohnii*. **Transactions of nonferrous metals society of China**, v. 20, n. 6, p. 1104-1111, 2010.

MACEK, T.; MACKOVA, M. Martina. Potential of biosorption technology. In: **Microbial Biosorption of Metals**. Dordrecht: Springer, 2011. Chap.2. p. 7-17.

MACK, C.; WILHELMI, B.; DUNCAN, J. R.; BURGESS, J. E. Biosorption of precious metals. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 3, p. 264-271, 2007.

MADRID, Y.; CÁMARA, C. Biological substrates for metal preconcentration and speciation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 36-44, 1997.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MAHESWARI, S.; MURUGESAN, A. G. Biosorption of As (III) ions from aqueous solution using dry, heat-treated and NaOH-treated *Aspergillus nidulans*. **Environmental technology**, v. 32, n. 2, p. 211-219, 2011.

MALLICK, N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: a review. **biometals**, v. 15, n. 4, p. 377-390, 2002.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment international**, v. 30, n. 2, p. 261-278, 2004.

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

MARTINS, Wanessa Alves; OLIVEIRA, Andréa Maria Brandão; MORAIS, Carlos Eduardo Pereira de; COELHO, Luiz Fernando de Oliveira; MEDEIROS, Jeanne Freire. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 10, n. 1, p. 96–102, 2015.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, n. 1, p. 36–43, 1 mar. 2013.

MARWANI, H. M.; ALBISHRI, H. M.; JALAL, T. A.; SOLIMAN, E. M. Study of isotherm and kinetic models of lanthanum adsorption on activated carbon loaded with recently synthesized Schiff's base. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1032-S1040, 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993.

MEHTA, S. K.; GAUR, J. P. Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, p. 113–152, 2005.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process: A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389-1416, 2013.

MIGAHED, F.; ABDELRAZAK, A.; FAWZY, G. Batch and continuous removal of heavy metals from industrial effluents using microbial consortia. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 6, p. 1169–1180, 2017.

MILESSI, T. S. D. S. **Imobilização de células de *Scheffersomyces stipitis* para obtenção de etanol de segunda geração em biorreator STR tipo cesta**. 2012. 148 p. Dissertação 148 p. (Mestre em Biotecnologia Industrial)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2012.

MME. Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM-2030). Brasília: MME/SGM, 2010.

MOELLER, T.; KREMERS, H. E. Observations on the rare earths. LI. An electrometric study of the precipitation of trivalent hydrous rare earth oxides or hydroxides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 395–406, 1944.

MUKHERJI, A. K. Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and the rare earths with xylenol orange. **Microchemical Journal**, v. 11, n. 2, p. 243-254, 1966.

MUNGASAVALLI, D. P.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1–3, p. 214–223, 2007.

NAKASONE, V. M. F. **Semicarbazonas de aldeídos aromáticos heterocíclicos: preparação, caracterização, mecanismo da formação e ensaios de atividade antimicrobiana**. 1988. 207 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1988.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; QUADROS MELO, D. de; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NASIRPOUR, N.; ZAMIR, S. M.; SHOJAOSADATI, S. A. Immobilization Techniques for Microbial. In: DAS; DASH (Ed.). **Handbook of Metal-Microbe Interactions and Bioremediation**. CRC Press, 2017. Chap. 21, p. 357-370.

NAJA, G.; VOLESKY, B. The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: **Microbial biosorption of metals**. Springer, Dordrecht. p. 19-58, 2011.

NAJAFI LAHIJI, M.; KESHTKAR, A. R.; MOOSAVIAN, M. A. Adsorption of cerium and lanthanum from aqueous solutions by chitosan/polyvinyl alcohol/3-mercaptopropyltrimethoxysilane beads in batch and fixed-bed systems. **Particulate Science and Technology**, v. 36, n. 3, p. 340–350, 2018.

NUNES, N.D.P. Aplicação das membranas na área médica-Órgãos artificiais. 2011. 39f. Trabalho de diplomação em Engenharia Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OBER, J. A. **Mineral Commodity Summaries 2018**; US Geological Survey: Reston, VA, USA, 2018.

OGBONNA, J. C.; AMANO, Y.; NAKAMURA, K.. Elucidation of optimum conditions for immobilization of viable cells by using calcium alginate. **Journal of fermentation and Bioengineering**, v. 67, n. 2, p. 92-96, 1989.

OLIVEIRA, R. C. D. **Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bioadsorção em coluna com a biomassa Sargassum sp.** 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

OLIVEIRA, R.; PALMIERI, M.; GARCIA JUNIOR, O. Biosorption of metals: state of the art, general features, and potential applications for environmental and technological processes. In: SHAUKAT, S. S. (Ed.). **Progress in biomass and bioenergy production**. Rijeka: InTech, 2011. Chap. 8, p. 151-176.

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

OLIVEIRA, R. C.; HAMMER, P.; GUIBAL, E.; TAULEMESSE, J. M.; GARCIA, Jr, O. Characterization of metal–biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on Sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: preliminary studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 381-391, 2014.

OMAR, N. B.; MERROUN, M. L.; PEÑALVER, J. M. A.; MUÑOZ, M. T. G. Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and Myxococcus xanthus biomass. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2277-2283, 1997.

OVES, M.; KHAN, M. S.; ZAIDI, A. Biosorption of heavy metals by Bacillus thuringiensis strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. **Saudi journal of biological sciences**, v. 20, n. 2, p. 121-129, 2013.

OZER, A.; OZER, D. Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto S. cerevisiae: determination of biosorption heats. **Journal of hazardous materials**, v. 100, n. 1-3, p. 219-229, 2003.

PAGNANELLI, F. Equilibrium, kinetic and dynamic modeling of biosorption processes. In: KOTRBA P.; MacKOVA, M.; MACEK T. (Ed.). **Microbial biosorption of metals**. Dordrecht: Springer, 2011. Chap. 4, p. 59-120.

PAIM, S., LINHARES, L. F.; MANGRICH, A. S.; MARTIN, J. P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biology and Fertility of Soils**, v. 10, n. 1, p. 72–76, 1990.

PARK, D.; YUN, Y. S.; JONG, M. P. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1356–1364, 2005.

PARK, D.; YUN, Y. S.; CHO, H. Y.; PARK, J. M. Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown Seaweed, *Ecklonia* sp. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 26, p. 8226-8232, 2004.

PARK, D.; YUN, Y. S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010.

PAULICK, H.; MACHACEK, E. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. **Resources Policy**, v. 52, p. 134-153, 2017.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1968.

PETHKAR, A. V.; KULKARNI, S. K.; PAKNIKAR, K. M. Comparative studies on metal biosorption by two strains of *Cladosporium cladosporioides*. **Bioresource technology**, v. 80, n. 3, p. 211-215, 2001.

PLAZA, C. J.; VIERA, M.; DONATI, E. Dynamic Cr (III) uptake by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida* biomasses. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 3, p. 6-6, 2013.

POLANYI, M. The potential theory of adsorption. **Science**, v. 141, n. 3585, p. 1010-1013, 1963.

POMBEIRO-SPONCHIADO S. R.; SOUSA, G. S.; ANDRADE, J. C.; LISBOA, H. F.; GONÇALVES, R. C. Production of melanin pigment by fungi and its biotechnological applications. In: **Melanin**. InTech, 2017.

PONOU, J.; WANG, L. P.; DODBIBA, G.; OKAYA, K.; FUJITA, T. K.; ATARASHI, T.; SATOH, G.; NODA, M. Recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from Vietnamese clay minerals using dried and carbonized *parachlorella*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1070–1081, 2014.

PONOU, J.; DODBIBA, G.; ANH, J. W.; FUJITA, T. Selective recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from coal power plant ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 3761-3766, 2016.

QUEIROZ, S. C; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, 2001.

RABANEL, J. M.; BANQUY, X.; ZOUAOUI, H.; MOKHTAR, M.; HILDGEN, P. Progress technology in microencapsulation methods for cell therapy. **Biotechnology progress**, v. 25, n. 4, p. 946-963, 2009.

RAHMAN, M. L.; BISWAS, T. K.; SARKAR, S. M.; YUSOFF, M. M.; SARJADI, M. S.; ARSHAD, S. E.; MUSTA, B. Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose-based poly (hydroxamic acid) ligand. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 616-623, 2017.

RAJESH, V.; KUMAR, A. S. K.; RAJESH, N. Biosorption of cadmium using a novel bacterium isolated from an electronic industry effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 176-185, 2014.

RAMASAMY, D. L.; WOJTUŚ, A.; REPO, E.; KALLIOLA, S.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Ligand immobilized novel hybrid adsorbents for rare earth elements (REE) removal from waste water: Assessing the feasibility of using APTES functionalized silica in the hybridization process with chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1370-1379, 2017.

RAMRAKHIANI, L., MAJUMDER, R.; KHOWALA, S. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1060-1068, 2011.

RAMTEKE, L. P.; GOGATE, P. R. Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 215-227, 2016.

REMACLE, J. The cell wall and metal binding. In: Volesky B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. CRC Press Boca Raton, 1990, p. 83-92.

RIBEIRO, R. F.; MAGALHÃES, S. M.; BARBOSA, F. A.; NASCENTES, C. C.; CAMPOS, I. C.; MORAES, D. C. Evaluation of the potential of microalgae *Microcystis novacekii* in the removal of Pb²⁺ from an aqueous medium. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1-3, p. 947-953, 2010.

RIBEIRO, L. F.; DE LUCAS, R. C.; VITCOSQUE, G. L.; RIBEIRO, L. F.; WARD, R. J.; RUBIO, M. V.; *et al.* A novel thermostable xylanase GH10 from *Malbranchea pulchella* expressed in *Aspergillus nidulans* with potential applications in biotechnology. **Biotechnology for biofuels**, v. 7, n. 1, p. 115, 2013.

RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M. A.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 278–285, 2013.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. (RSC) Cross-linking polymer–alginate worms. Disponível em <<http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Inspirational/resources/3.1.9.pdf>>. Acesso em 28/05/2018.

SAĞ, Y. Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review. **Separation and Purification Methods**, v. 30, n. 1, p. 1-48, 2001.

SADOVSKY, D.; BRENNER, A.; ASTRACHAN, B.; ASAF, B.; GONEN, R. Biosorption potential of cerium ions using *Spirulina* biomass. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 6, p. 644–652, 2016.

SAINI, A. S.; MELO, J. S. Biosorption of uranium by melanin: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 149, p. 155-162, 2013.

SAMEERA, V.; NAGA, D. CH.; SRINU, B. G.; RAVI, T. Y. Role of Biosorption in Environmental Cleanup. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 03, n. 03, 2011.

SANA, S.; ROOSTAAZAD, R.; YAGHMAEI, S. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by pretreated *aspergillus niger* using sodium hydroxide. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 34, n. 1, p. 65-74, 2015.

SANTOS, L. R. B. dos. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 217 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SANTOS, F. A.; IDREES, M.; SILVA, M.; DE LIMA, P. H. E.; BUENO, N.; NOME, F., et al. Cr (III) biosorption by forest wastes from *Araucaria angustifolia* and *Pinus elliottii*: biosorbent surface characterization and chromium quantification by spectrofluorimetry in micellar medium. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 28-30, p. 5617-5626, 2013.

SAR, P.; KAZY, S. K.; ASTHANA, R. K.; SINGH, S. P. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 44, n. 2-3, p. 101-110, 1999.

SAWYER, C. N. Milestones in the Development of the Activated Sludge Process. **Water Pollution Control Federation**, v. 37, n. 2, p. 151–162, 1965.

SCOTT, C. D. Immobilized cells: a review of recent literature. **Enzyme and microbial technology**, v. 9, n. 2, p. 66-72, 1987.

SIDDIQUEE S, AISHAH SN, AZAD SA, SHAFAWATI SN, NAHER L. Tolerance and biosorption capacity of Zn²⁺, Pb²⁺, Ni³⁺ and Cu²⁺ by filamentous fungi (*Trichoderma harzianum*, *T. aureoviride* and *T. virens*). **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 4, n. 04, p. 570, 2013.

SIDDIQUEE, S.; ROVINA, K.; AZAD, S. A., NAHER, L.; SURYANI, S.; CHAIKAEW, P. Heavy metal contaminants removal from wastewater using the potential filamentous fungi biomass: a review. **J Microb Biochem Technol**, v. 7, p. 384-393, 2015.

SIEGEL, S. M.; GALUN, M.; SIEGEL, B. Z. Filamentous fungi as metal biosorbents: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 53, n. 3/4, p. 335-344, 1990.

SIEGEL, S. M.; GALUN, M.; KELLER, P.; SIEGEL, B. Z.; GALUN, E. Fungal biosorption: a comparative study of metals uptake by *Penicillium* and *Cladosporium*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF METAL SPECIATION, SEPARATION AND RECOVERY, 3., 1986, Chicago. Proceedings...[S.l.; s.n.]. p. 77-94, 1986.

SILVA, R. M. P.; RODRÍGUEZ, A. A.; DE OCA, J. M. G. M.; MORENO, D. C. Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p. 1533-1538, 2009.

SILVA, S. S.; MUSSATTO, S. I.; SANTOS, J. C.; SANTOS, D. T.; POLIZEL, J. Cell immobilization and xylitol production using sugarcane bagasse as raw material. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 141, n. 2-3, p. 215-227, 2007.

SINGHAL, A.; JHA, P. K.; THAKUR, I. S. Biosorption of pulp and paper mill effluent by *Emericella nidulans*: isotherms, kinetics and mechanism. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 22413-22428, 2016.

SINGH, S.; PRADHAN, S.; RAI, L. C. Metal removal from single and multimetallic systems by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping voltammetry. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 1-2, p. 175-182, 2000.

SHAHVERDI, F.; AHMADI, M.; AVAZMOGHADAM, S., FARAMARZI, M. A. Comparative study of the kinetics and equilibrium of nickel (II) biosorption from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus awamori*. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 5, p. 1356-1364, 2015.

SHROFF, K. A.; VAIDYA, V. K. Effect of pre-treatments on biosorption of Ni (II) by dead biomass of *Mucor hiemalis*. **Engineering in Life Sciences**, v. 11, n. 6, p. 588-597, 1 dez. 2011.

SHULER, M. L.; KARGI, F. **Bioprocess engineering: Basic concepts**. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002. 553 p.

SHUXIA, X. U.; ZHANG, S.; KE, C.; JINFENG, H. A. N.; HUASHAN, L. I. U.; KUN, W. U. Biosorption of La^{3+} and Ce^{3+} by *Agrobacterium* sp. HN1. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 3, p. 265-270, 2011.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil CI Reactive Blue 203**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Campus Pato Branco, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras-raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SOUZA, F. B.. Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SPONCHIADO, S. R. P.; ANDRADE, J. C. R. Biosorption rare-earth elements by pigmented fungi for wastewater treatment. In: VALLÉS PÉREZ, G.; GONZALES, J. E. (Org.). **Contenidos innovadores dentro de las ciencias aplicadas y naturales**. Columbus: McGrawHill, 2016. v. 1, chap. 13, p. 147-159.

SRIVASTAVA, S.; AGRAWAL, S. B.; MONDAL, M. K. A. Review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 20, p. 15386-15415, 2015.

SUART, B. Infrared spectroscopy: Fundamental and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2004.

SULAIMAN, M. S. FACTORS AFFECTING BIOSORPTION OF Cu (II) IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER. **Applied Research Journal**, v. 1, n. 5, p. 311–315, 2015.

TAŞAR, Ş.; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1018–1026, 2014.

TAYAR, S.P. **Estudo de bioprocessos redutivos de sulfato e oxidativos de sulfeto visando tratamento de resíduos líquidos e gasosos**. 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

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

TOLBA, A. A.; MOHAMADY, S. I.; HUSSIN, S. S.; AKASHI, T.; SAKAI, Y.; GALHOUM, A. A.; GUIBAL, E. Synthesis and characterization of poly (carboxymethyl)-cellulose for enhanced La (III) sorption. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1809-1820, 2017.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Research on Chemical Chemical Intermediates**, v. 41, n. 2, p. 559-573, 2015. **Intermediates**, v. 41, n. 2, p. 559–573, 2015.

TORAB-MOSTAEDI, M. BIOSORPTION OF LANTHANUM AND CERIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING TANGERINE (*Citrus reticulata*) PEEL: EQUILIBRIUM, KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDIES. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 19, n. 1, p. 79–88, 2013.

TUNALI, S.; KIRAN, I.; AKAR, T. Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 7, p. 681–689, 2005.

ULLRICH, A. H.; SMITH, M. W. The biosorption process of sewage and waste treatment. **Sewage and Industrial Wastes**, v. 23, n. 10, p. 1248–1253, 1951.

U.S DOE. **Critical Materials Strategy**. p. 86-100, 2011. U.S DOE. Disponível em: www.energy.gov/sites/prod/files/edg/news/documents/criticalmaterialsstrategy.pdf. Acesso em: 09 maio. 2018.

VARSIHINI C, J. S.; DAS, D.; DAS, N. Optimization of parameters for cerium(III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 8, p. 745–758, 2014.

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; PAVLICK, A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 200-206, 2013.

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

VIERA, E. V.; LINS, F. F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. **Série Tecnologia Mineral**, 73. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ. P. 53, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K.; SATHISHKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 54-59, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of environmental management**, v. 160, p. 283-296, 2015.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J. Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 11, p. 1196–1203, 2015.

VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Fungal biosorption and biosorbents. In: **Microbial Biosorption of Metals**. Springer, Dordrecht, 2011. p. 143-158.

VISWANATH, B.; CHANDRA, M. S.; KUMAR, K. P.; PALLAVI, H.; REDDY, B. R. Fungal laccases and their biotechnological applications with special reference to

bioremediation. **Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology**, v. 2, n. 1, p. 1–13, 2008.

VOLESKY, B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. **Biosorption of heavy metals**, p. 7-43, 1990.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R.. BIOSORPTION OF HEAVY METALS. **BIOTECHNOLOGY PROGRESS**, V. 11, N. 3, P. 235-250, 1995.

VOLESKY, B. Equilibrium biosorption performance. **Sorption and biosorption**, p. 103-128, 2004.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

VOLESKY, B. Equilibrium biosorption performance. Sorption and biosorption - new book 2004: chapter 6. p. 103-116. Montreal: McGill University, 2004. Disponível em: <http://www-biosorption.mcgill.ca/publication/index.htm>.. Acesso em: 03 jul. 2018.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. Química Orgânica: Estrutura e Função. 6. Ed. Bookman: Porto Alegre, 2013. p. 797-801.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology advances**, v. 24, n. 5, p. 427-451, 2006.

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

WANG, Y. Y.; LU, H. H.; LIU, Y. X.; YANG, S. M. Ammonium citrate-modified biochar: An adsorbent for La(III) ions from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 550–563, 2016.

(WANG *et al.*, 2016a) WANG, M.; LI, X.; HUA, W.; SHEN, L.; YU, X.; WANG, X. Electrospun poly (acrylic acid)/silica hydrogel nanofibers scaffold for highly efficient adsorption of lanthanide ions and its photoluminescence performance. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 36, p. 23995-24007, 2016.

(WANG *et al.*, 2016b) WANG, Y. Y.; LU, H. H.; LIU, Y. X.; YANG, S. M. Ammonium citrate-modified biochar: An adsorbent for La (III) ions from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 550-563, 2016.

WARD, O. P., QIN, W. M.; DHANJOON, J.; YE, J.; SINGH, A. Physiology and biotechnology of *Aspergillus*. **Advances in applied microbiology**, v. 58, p. 1-75, 2005.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, 1974.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEI D, LI M, WANG X, HAN F, LI L, GUO J, WEI Q. Extracellular polymeric substances for Zn (II) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 407–415, 2016.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, 2011.

WON, S. W.; KOTTE, P.; WEI, W.; LIM, A.; YUN, Y. S. Biosorventes para recuperação de metais preciosos. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 203-212, 2014.

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

WU, D.; SUN, Y.; WANG, Q. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 409–419, 2013.

WU, D.; ZHANG, L.; WANG, L.; ZHU, B.; FAN, L. Adsorption of lanthanum by magnetic alginate-chitosan gel beads. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 345-352, 2011.

WU, D.; ZHU, C.; CHEN, Y.; ZHU, B.; YANG, Y.; WANG, Q.; YE, W. Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite. **Applied Clay Science**, v. 62–63, p. 87–93, 2012

XI, Y.; SHEN, Y.; YANG, F.; YANG, G.; LIU, C.; ZHANG, Z.; ZHU, D. Removal of azo dye from aqueous solution by a new biosorbent prepared with *Aspergillus nidulans* cultured in tobacco wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 815-820, 2013.

XINJIAO, D. Biosorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by pretreated *Cladosporium* sp. **Journal of Environmental Biology**, v. 27, n. 4, p. 639–643, 2006.

YANG, G.; ZHANG, L.; YAMANE, C.; MIYAMOTO, I.; INAMOTO, M.; OKAJIMA, K. Blend membranes from cellulose/konjac glucomannan cuprammonium solution. **Journal of membrane science**, v. 139, n. 1, p. 47-56, 1998.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. **WATER SA-PRETORIA-**, v. 26, n. 1, p. 119-124, 2000.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4486–4496, 2003.

YAZDANI, M.; CHEE, K. Y.; FARIDAH, A.; SOON, G. T. An in vitro study on the adsorption, absorption and uptake capacity of Zn by the bioremediator *Trichoderma atroviride*. **Environment Asia**, v. 3, n. 1, p. 53-59, 2010.

YUQIAN, G.; ZHANG, S.; KAIYA, Z.; ZHIWEI, W.; SHUXIA, X.; LIANG, Z.; KUN, WU. Adsorption of La^{3+} and Ce^{3+} by poly- γ -glutamic acid crosslinked with polyvinyl alcohol. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 8, p. 884-891, 2015.

YUVARAJA G, KRISHNAIA N, SUBBAIAH MV, RISHNAIAH A. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 75–81, 2014.

ZHANG, Z.; WANG, P.; ZHANG, J.; XIA, S. Removal and mechanism of Cu (II) and Cd (II) from aqueous single-metal solutions by a novel biosorbent from waste-activated sludge. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 18, p. 10823–10829, 2014.

ZHAO, F.; REPO, E.; MENG, Y.; WANG, X.; YIN, D.; SILLANPÄÄ, M. An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. **Journal of colloid and interface science**, v. 465, p. 215-224, 2016.

ZHAO, F., *et al.* Polyethylenimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and mechanism study. **Green Chem.**, 2017.

ZHOU, Q.; FU, Y.; ZHANG, X.; LUO, T.; LUO, W. Light induced growth of polyelectrolyte brushes on kaolinite surface with superior performance for capturing valuable rare-earth Ce^{3+} from wastewater. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 227, p. 89–99, 2018.

ZHOU, J. L. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 5, p. 686-693, 1999.

(ZHU; ZHENG; WANG, 2015a) ZHU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 410–420, 2015a.

(ZHU; ZHENG; WANG, 2015b) ZHU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Preparation of granular hydrogel composite by the redox couple for efficient and fast adsorption

of La(III) and Ce(III). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1416–1425, 2015b.

ZHU, Y.; WANG, W.; ZHENG, Y.; WANG, F.; WANG, A. Rapid enrichment of rare-earth metals by carboxymethyl cellulose-based open-cellular hydrogel adsorbent from HIPEs template. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 51–58, 2016.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909–916, 30 abr. 2004.

APÊNDICES

Apêndice A: Composição da solução de sais.

A solução de sais foi preparada de acordo a COVE, (1966) e apresenta a seguinte composição:

Fosfato de potássio monobásico.....	14 g
Fosfato de potássio bibásico	6,86 g
Cloreto de potássio	1 g
Sulfato de magnésio.....	1g
Água destilada (esterilizada) q.s.p.....	100 mL

Colocar em agitação à água destilada e adicionar os componentes um a um. Posterior à preparação adicionar 1 mL de clorofórmio e armazenar na geladeira.

Apêndice B: Composição da solução de elementos traços.

A solução de elementos traços também descrita por Cove (1966), constituída por:

Borato de sódio decahidratado.....	0,04 g
Sulfato de cobre pentahidratado.....	0,4 g
Sulfato de ferro heptahidratado.....	0,532 g
Sulfato de manganês monohidratado.....	0,292 g
Molibdato de sódio bihidratado.....	0,8 g
Sulfato de zinco heptahidratado.....	0,008 g
Água destilada (esterilizada) q.s.p.....	100 mL

Colocar em agitação à água destilada e adicionar os componentes um a um. Posterior à preparação adicionar 1 mL de clorofórmio e armazenar na geladeira.

Apêndice C: Solução salina p/v 0,85 %

NaCl.....	0,85 g
Água destilada.....	100 mL

Adicionar o NaCl à água destilada previamente esterilizada (em frascos cor âmbar). A solução foi mantida em banho-maria durante 10 minutos e posteriormente armazenada na geladeira.

Apêndice D: Médios de cultura para crescimento do fungo *Cladosporium sp.*

Médio D.1 – PDA ou Potato Dextrose Agar (pH= 5,6)

Potato Dextrose Agar.....	3,9 g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Médio D.2 – BDA ou Batata Dextrose Agar (pH= 6.0)

Extrato de batata cozida.....	20 g
Dextrose.....	2 g
Agar.....	1,5 g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Médio D.3 – Aveia (pH= 5,0)

Aveia em pó.....	4 g
Agar	1,5g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Médio D.4 – Czapek-Dox (pH= 7,3)

Sacarose.....	7,5 g
Nitrato de Sódio.....	0,5 g
Fosfato de potássio bibásico.....	0,25 g
Sulfato de Magnésio.....	0,125 g
Cloreto de potássio.....	0,125 g
Sulfato ferroso.....	0,0025 g
Agar.....	3,75 g
Água destilada q.s.p.....	250 mL

Médio D.5 – Sabouraud (pH= 5,6)

Dextrose.....	4 g
Peptona de caseína.....	0,5 g

Peptona de carne.....	0,5 g
Agar.....	1,5 g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Médio D.6 – Completo marinho (pH= 5,8)

Glicose.....	2 g
Amido.....	1 g
Peptona de Caseína.....	0,5 g
Extrato de levedura.....	0,5 g
Soytone.....	2 g
Peptona de Carne.....	0,3 g
Solução de sais marinha (ver apêndice D)	10 mL
Agar.....	1,5 g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Médio D.7 – Completo (pH= 6,8)

Solução de sais (ver apêndice A)	1 mL
Peptona.....	0,2 g
Caseína hidrolizada.....	0,15 g
Extrato de levedura.....	0,10 g
Solução de vitaminas (ver apêndice E).....	0,2 mL
Solução de elementos traços (ver apêndice B).....	0,1 mL
Agar.....	1,5 g
Água destilada q.s.p.....	100 mL

Apêndice E: Composição da solução de sais marinha.

A solução de soluções marinhas descrita por PRAVASOLI (1957) constitui-se de:

Fosfato de Potássio monobásico.....	0,7 g
Fosfato de Potássio bibásico.....	0,7 g
Sulfato de Magnésio.....	0,7 g
Nitrato de amônio.....	1 g
Cloreto de Sódio.....	0,005 g
Elementos traços.....	1 mL
Água destilada (esterilizada) q.s.p.....	100 mL

Colocar em agitação à água destilada e adicionar os componentes um a um. Posterior à preparação adicionar 1 mL de clorofórmio e armazenar na geladeira.

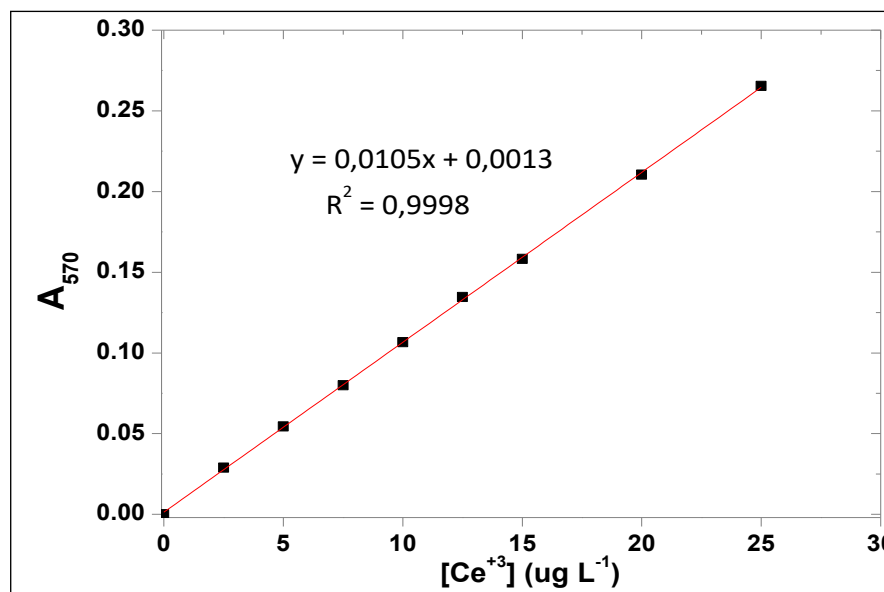
Apêndice F: Composição da solução de vitaminas

Acido fólico.....	0,025 mg
Acido nicotínico.....	0,1 mg
Acido p-aminobenzóico.....	0,01 mg
b-mesoinositol.....	0,2 mg
Biotina.....	0,001 mg
Cloreto de colina.....	0,10 mg
Piridoxina.....	0,05 mg
Riboflavina.....	0,1 mg
Tiamina.....	0,05 mg
Água destilada q.s.p.....	100 mL

As vitaminas foram adicionadas à água destilada previamente esterilizada (em frascos cor âmbar). A solução foi mantida em banho-maria durante 10 minutos e posteriormente armazenada na geladeira.

Apêndice G: Curva Analítica Cério

[Ce ³⁺]		XO	TP Acetato	Vol. solução de metal	Vol. Água	A 570				MÉDIA	D.P
(µg/L)	(mg/L)	(µL)	(µL)	(µL)	(µL)	T1	T2	T3	T4		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	50	500	10000	50	14450	0,0350	0,0277	0,0270	0,0272	0,0290	0,003
5	100	500	10000	50	14450	0,0573	0,0530	0,0523	0,0554	0,0545	0,002
7,5	150	500	10000	50	14450	0,0823	0,0790	0,0793	0,0794	0,0800	0,001
10	200	500	10000	50	14450	0,1103	0,1060	0,1000	0,1107	0,1067	0,004
12,5	250	500	10000	50	14450	0,1303	0,1327	0,1297	0,1477	0,1349	0,007
15	300	500	10000	50	14450	0,1587	0,1570	0,1547	0,1629	0,1583	0,003
20	400	500	10000	50	14450	0,2107	0,2117	0,2030	0,2170	0,2105	0,005
25	500	500	10000	50	14450	0,2590	0,2647	0,2613	0,2773	0,2655	0,007



Apêndice H: Curva Analítica Lantânio.

[La ³⁺]		XO (µL)	TP Acetato (µL)	Vol. solução estoque (µL)	Vol. Água (µL)	A 570				MÉDIA	D.P
(µg/L)	(mg/L)					T1	T2	T3	T4		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	50	500	10000	50	14450	0,0240	0,0240	0,0250	0,0240	0,0242	0,000
5	100	500	10000	50	14450	0,0510	0,0510	0,0510	0,0490	0,0505	0,001
7,5	150	500	10000	50	14450	0,0780	0,0770	0,0750	0,0770	0,0767	0,001
10	200	500	10000	50	14450	0,1040	0,1030	0,1020	0,1000	0,1022	0,001
12,5	250	500	10000	50	14450	0,1290	0,1310	0,1280	0,1260	0,1285	0,002
15	300	500	10000	50	14450	0,1580	0,1570	0,1520	0,1520	0,1547	0,003
20	400	500	10000	50	14450	0,2060	0,2110	0,2070	0,2070	0,2077	0,002
25	500	500	10000	50	14450	0,2580	0,2560	0,2590	0,2670	0,2600	0,004

