

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA – CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Biossorção de terras-raras por *Sargassum* sp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas.

ROBSON CALDAS DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado

2011

ROBSON CALDAS DE OLIVEIRA

Biossorção de terras-raras por *Sargassum* sp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas

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

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Denise Bevilaqua
Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior
(*in memoriam*)

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

O48b Oliveira, Robson Caldas de
Biossorção de terras-raras por *Sargassum* sp. : estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas / Robson Caldas de Oliveira. – Araraquara : [s.n], 2011
188 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Denise Bevilaqua
Oswaldo Garcia Junior (*in memorian*)

1. Biotecnologia. 2. Biossorção. 3. Metais terras-raras. 4. *Sargassum* sp.. I. Título.

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais:

Nome: Robson Caldas de Oliveira

Nome em citações bibliográficas: OLIVEIRA, R. C.

Sexo: Masculino

Endereço Profissional: Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP). Av. Prof. Francisco Degni, s/n – Quitandinha – 14800-900 – Araraquara-SP, Brasil. Telefone: (16) 3301-9677

Formação Acadêmica:

1. Mestrado em Biotecnologia (2005-2007): IQ, UNESP, Araraquara. *Título:* Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bioissorção em coluna com a biomassa *Sargassum* sp. *Orientador:* Prof. Dr. Oswaldo Garcia Júnior. *Bolsista da:* Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

2. Licenciatura em Química (2006-2008): IQ, UNESP, Araraquara. *Estágio Supervisionado:* Escola Estadual Prof.^a Léa de Freitas Monteiro. *Orientadora:* Prof.^a Dr.^a Dulcimeire Aparecida Volante Zanon.

3. Bacharelado em Química (2001-2005): IQ, UNESP, Araraquara. *Título:* Estudo da bioissorção de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de bário. *Orientador:* Prof. Dr. Oswaldo Garcia Júnior.

Formação Complementar:

1. Intercâmbio Científico (2008-2009): Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d Alès (EMA), Alès, França. *Título:* Evaluation of *Sargassum* sp. biomass in biosorption process of the rare earth metals in batch and column systems. *Orientador:* Prof. Dr. Eric Guibal. *Bolsista do:* Projeto ALFA - BIOPROAM (Bioprocessos: Tecnologias limpas para a proteção e sustentabilidade do meio ambiente).

Extensão Universitária:

1. Professor de Matemática e Química em curso pré-vestibular para alunos afro-descendentes e carentes (2004-2008). Frente Organizada para a Temática Étnica (ONG-FONTE)/Prefeitura de Araraquara, Araraquara.

2. Professor de Matemática em curso pré-vestibular para alunos carentes (2003-2005).

Curso Unificado do Campus de Araraquara (CUCA)/Prefeitura de Araraquara. *Bolsista da:* Fundação para o Desenvolvimento da UNESP (FUNDUNESP). IQ, UNESP, Araraquara.

Estágios de Docência:

1. Bioquímica Geral e Experimental II (2010): IQ, UNESP, Araraquara. Realizado no 4º ano do curso de Bacharelado em Química, sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Cecília Lalue.

2. Bioquímica Geral e Experimental I (2009): IQ, UNESP, Araraquara. Realizado no 3º ano do curso de Bacharelado em Química, sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Maria Célia Bertolini.

3. Bioquímica (2009): IQ, UNESP, Araraquara. Realizado no 1º ano do curso de Odontologia da Faculdade de Odontologia de Araraquara (FOAR-UNESP), sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Sandra Regina Pombeiro Sponchiado.

Cursos, Oficinas e Workshops:

1. Workshop 2009 dos Programas de Pós-Graduação em Química e em Biotecnologia – IQ-UNESP, 15 anos da PPG em Biotecnologia, IQ, UNESP, Araraquara, 2009.

2. I Workshop “Pós-Graduação em Química: formação de recursos humanos e transferência de tecnologia”, IQ, UNESP, Araraquara, 2006.

3. Racismo e educação, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

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

5. Capoeira no Brasil, ministrado pelo Prof. Ronildo Soares dos Santos, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

6. História da África, ministrado pelo Prof. Ms. Nico Antonio Bolamas, especialista em História da África pela Universidade de Dakar, Senegal, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

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

8. Política de identidade e políticas públicas educacionais, ministrado pela Prof.^a Ms. Alessandra Nascimento, ONG FONTE, Araraquara, 2006.

9. Experimentos com materiais alternativos, ministrado pelo Prof. Daniel Dias Souza, III Evento de Educação em Química (EVEQ), IQ, UNESP, Araraquara, 2005.

10. Jogos e atividades lúdicas aplicados ao ensino de Química, ministrado pelo Prof. Dr. Marlon Soares Barbosa, III EVEQ, IQ, UNESP, Araraquara, 2005.

11. **Utilização de processos biotecnológicos para a remoção de metais em efluentes**, ministrado pelo Prof. Dr. Mauricio Cesar Palmieri, XXXIV Semana da Química, IQ, UNESP, Araraquara, 2003.
12. **Os fenômenos de superfícies: uma interface entre a química e a biotecnologia**, ministrado por Prof.^a Dr.^a Cecília Laluece, Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, Prof. Dr. Eduardo Maffud Cilli e Dr. Sandro de Souza, XXXIII Semana da Química, IQ, UNESP, Araraquara, 2003.
13. **Avaliação educacional, escolar e de aprendizagem**, ministrado pelo Prof. Sebastião Sousa Lemesda, I EVEQ, IQ, UNESP, Araraquara, 2003.
14. **A escola diante das mudanças: os desafios contemporâneos**, ministrado pelo Prof. Dr. Edson do Carmo Inforsato, I EVEQ, IQ, UNESP, Araraquara, 2003.
15. **Atualização de cachaça artesanal de qualidade**, XXII Encontro Nacional de Estudantes de Química (ENEQUI), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2003.
16. **Química Ambiental**, XXI ENEQUI, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba-PR, 2002.
17. **Técnicas de espectroscopia atômica**, ministrado pela Dr.^a Elisa A. Ozaki. XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química e XXXI Semana da Química, IQ, UNESP, Araraquara, 2001.
18. **O ensino de química no segundo grau**, ministrado por Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira e Prof.^a Dr.^a Olga Maria Mascarenhas de Oliveira, IQ, UNESP, Araraquara, 2001.

Artigos completos publicados em periódicos:

1. OLIVEIRA, R. C.; JOUANNIN, C.; GUIBAL, E.; GARCIA JUNIOR, O. Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on *Sargassum* sp.: Batch study. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 3, p. 736-744, 2011.
2. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Study of biosorption of rare earth Metals (La, Nd, Eu, Gd) by *Sargassum* sp. biomass in batch systems: physicochemical evaluation of kinetics and adsorption models. **Advanced Materials Research**, v. 71-73, p. 605-608, 2009.
3. ZANON, D. A. V.; GUERREIRO, M. A. S.; OLIVEIRA, R. C. Jogo didático Ludo Químico para o ensino de nomenclatura dos compostos orgânicos: projeto, produção, aplicação e avaliação. **Ciências & Cognição (UFRJ)**, v. 13, p. 72-81, 2008.

Artigos completos sob revisão por periódico:

1. OLIVEIRA, R. C.; GUIBAL, E.; GARCIA JUNIOR, O. Biosorption and desorption of lanthanum(III) and neodymium(III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare earth metals. **Water Research**, 2011.

Resumos publicados em anais de congressos:

1. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Study of accumulation and recuperation of lanthanum and neodymium ions by column biosorption with *Sargassum* sp. biomass. In: XXXVI Annual Meeting of the SBBq and 10th IUBMB Conference, Salvador-BA. **CD-ROM PROGRAM AND ABSTRACTS**, 2007.

2. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Estudo da biossorção de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de cálcio. In: XXIII Congresso Brasileiro de Microbiologia (CBM), Santos-SP. **Livro de resumos**, v. 1, p. 248-248, 2005.

3. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O.; FREITAS, T. L.; PALMIERI, M. C. Biossorção de íons lantânio em colunas de troca-iônica com a biomassa *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de cálcio. In: XXXIV Semana da Química, IQ, UNESP, Araraquara. **CD-ROM de Resumos**, 2004.

Apresentações de trabalhos e palestras:

1. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Study of biosorption of rare earth metals (La, Nd, Eu, Gd) by *Sargassum* sp. biomass in batch systems: physicochemical evaluation of kinetics and adsorption models. **18th International Biohydrometallurgy Symposium (IBS)**, Bariloche, Argentina, 2009.

2. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Study of accumulation and recuperation of lanthanum and neodymium ions by column biosorption with *Sargassum* sp. biomass. **XXXVI Annual Meeting of the SBBq and 10th IUBMB Conference**, Salvador-BA, 2007.

3. **Biossorção de Metais Pesados e de Compostos Orgânicos (2006)**, proferida ao 1º ano do curso de Engenharia de Controle e Automação, Campus Experimental de Sorocaba, UNESP, Sorocaba-SP.

4. **Microbiologia Bucal (2005)**, proferida ao 3º ano do curso de Ciências Biológicas, Centro Universitário de Araraquara (UNIARA), Araraquara.

5. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Estudo da bio sorção de lantânio pela microalga *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de cálcio. **XXIII Congresso Brasileiro de Microbiologia (CBM)**, Santos-SP, 2005.

6. OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O.; FREITAS, T. L.; PALMIERI, M. C. Bio sorção de íons lantânio em colunas de troca-iônica com a biomassa *Monoraphidium* sp. imobilizada em alginato de cálcio. **XXXIV Semana da Química**, IQ, UNESP, Araraquara, 2004.

Produção artística/cultural:

1. OLIVEIRA, R. C.; SOUZA, R. A. **Anfótero**. Revista acadêmico-cultural do Diretório Acadêmico Waldemar Saffioti, IQ, UNESP, Araraquara.

Participação em eventos:

1. **18th International Biohydrometallurgy Symposium IBS (2009)**. Bariloche, Argentina.

2. **Workshop: Programas de Pós-Graduação Química e Biotecnologia IQ-UNESP: 15 anos do PPG em Biotecnologia (2009)**. IQ, UNESP, Araraquara.

3. **XXXVI Annual Meeting of the SBBq and 10th IUBMB Conference (2007)**. Salvador-BA.

4. **Workshop: Pós-Graduação em Química: Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia (2006)**. IQ, UNESP, Araraquara.

5. **IV Evento de Educação em Química (2006)**. IQ, UNESP, Araraquara.

6. **XXIII Congresso Brasileiro de Microbiologia (2005)**. Santos-SP.

7. **III Evento de Educação em Química (2005)**. IQ, UNESP, Araraquara.

8. **XXXIV Semana da Química (2004)**. IQ, UNESP, Araraquara.

9. **I Evento de Educação em Química (2003)**. IQ, UNESP, Araraquara.

10. **XXII Encontro Nacional de Estudantes de Química (2003)**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

11. **XXXIII Semana da Química (2003)**. IQ, UNESP, Araraquara.

12. **XXI Encontro Nacional de Estudantes de Química (2002)**. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba-PR.

13. **XIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química (2001)**. IQ, UNESP, Araraquara.

Organização de evento:

1. XXXIV Semana da Química (2004). Comissão organizadora: PLAZA, C. V.; OLIVEIRA, R. C.; FRANCISCO JUNIOR, W. E.; CRYSTALE, J.; SOUZA, R. A.

Co-orientação científica:

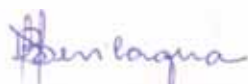
1. Iniciação Científica (2008): Monografia realizada no IQ, UNESP, Araraquara, para obtenção do grau de Engenheira de Minas por Claire Jouannin, discente da Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d Alès (EMA – Alès, França), sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior. *Título:* Performance of *Sargassum* sp. biomass in biosorption process of the rare-earth metals praseodymium and samarium in batch systems. *Bolsista da:* Projeto ALFA - BIOPROAM (Bioprocessos: Tecnologias limpas para a proteção e sustentabilidade do meio ambiente).

ROBSON CALDAS DE OLIVEIRA

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

Araraquara, 25 de março de 2011.

BANCA EXAMINADORA



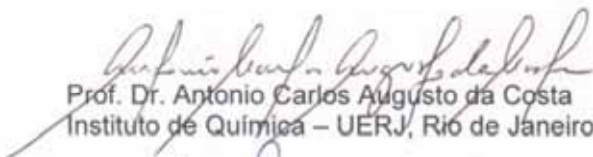
Profª Drª Denise Bevilaqua (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Elizabeth Berwerth Stucchi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Peter Hammer
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa
Instituto de Química – UERJ, Rio de Janeiro



Profª Drª Ana Teresa Lombardi
Centro de Ciências Biológicas e da Saúde – UFSCAR, São Carlos

*Dedico esta Tese à memória de
Oswaldo Garcia Junior:
Grande amigo, homem e mestre.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior, pela oportunidade de conhecê-lo e por ter me influenciado com seu profissionalismo e ética. Experiência essa que pretendo perpetuar durante minha vida. Obrigado mestre por ter aberto as portas para mim.

Ao Dr. Eric Guibal e à Claire Jouannin por me possibilitarem o intercâmbio científico e pela rica colaboração profissional e pessoal trocadas, tanto no Brasil quanto na França, a qual resultou em boa parte deste Doutorado.

Ao Prof. Dr. Peter Hammer pela paciência e prontidão na elucidação dos espectros XPS realizados, e, principalmente, por me ensinar sobre a técnica e por passar um pouco de sua experiência.

À Vanessa, minha esposa. Pessoa de brilho especial, sem a qual não seria pleno. Sou imensamente grato por tê-la como companheira, por sua paciência comigo e por seu amor. Eu te amo.

Aos meus pais pelo esforço e trabalho para me fazer o homem que sou hoje. Amo vocês.

Ao Grupo de Biohidrometalurgia e a todos os amigos que por lá fiz. Agradecimentos especiais aos amigos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta Tese. Tenho certeza que o Oswaldo olha por vocês e tem muito orgulho de todos.

À CAPES e ao Projeto ALFA pelo auxílio financeiro durante o trabalho.

RESUMO

O processo de bioissorção tem sido reconhecido como alternativa potencial na concentração de metais pesados e radioisótopos a partir de corpos d'água que recebem ação antropogênica (indústria, mineração, etc.). A bioissorção é um processo que se baseia na remoção de íons metálicos em solução aquosa através de interações entre o metal e determinados sítios ativos presentes em revestimentos celulares, provenientes de biomassas como algas, bactérias e fungos. Na última década, há na literatura um crescente interesse na aplicação deste processo para concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado e/ou de grande demanda tecnológica, tais como as terras-raras (TR) – essenciais para fabricação de um sem-número de produtos, a citar: lasers, supercondutores, equipamentos miniaturizados, etc. Apesar de apresentarem uma considerável disponibilidade na natureza, as TR possuem alto valor agregado devido aos dispendiosos e complexos processos de separação e purificação de misturas de TR, resultado da alta similaridade química entre os elementos do grupo. Poucos países detêm processos industriais completos de separação destes metais, dessa forma, o domínio dessa tecnologia determina uma importância considerável nos aspectos geopolíticos, estratégicos e econômicos, visto a extensão de investimentos em P&D envolvidos e as descobertas geológicas nas últimas décadas das jazidas chinesas, que abrangem 80% das reservas mundiais. Este trabalho consiste em uma avaliação preliminar da utilização do processo de bioissorção na biomassa *Sargassum* sp. para a concentração, recuperação e separação de misturas de metais TR a partir de soluções sintéticas. As interações metal-biomassa seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem e são descritas pelo modelo de adsorção de Langmuir. Análises potenciométricas e espectroscópicas (MEV/EDX, FTIR e XPS) indicam que a biomassa se liga às TR por meio de grupamentos oxigenados via mecanismos de troca-iônica e complexação, bem como a presença de diatomáceas, as quais não influem na bioissorção. Os procedimentos em colunas apresentaram-se satisfatórios para a concentração e recuperação de TR. Com respeito à separação desses metais, os experimentos em colunas com solução binária de lantânio e neodímio mostram que existem interações ligeiramente diferenciadas dos metais com a biomassa: tanto na análise frontal (bioissorção) quanto na eluição cromatográfica (dessorção); demonstrando a possibilidade da aplicação do processo de bioissorção para finalidades de separação.

Palavras-chave: Bioissorção; *Sargassum* sp.; Metais terras-raras; Modelagem físico-química; Interações metal-biomassa; Colunas de leito fixo.

ABSTRACT

The biosorption process has been recognized as potential alternative to concentrate heavy metal and radioisotopes from wastewaters of the anthropogenic activities (industry, mining, etc.). The biosorption is a process based on removal of metallic ions in aqueous solution from interactions among the metal and determined active sites on cellular envelope of biomasses as such algae, bacteria, and fungus. In last decade, there are in the literature a crescent interest to apply this process for the concentration, recovery, and separation of metals of high aggregated value and/or high technologic demand as the rare earth metal (RE), which are essential for the manufacturing of a great number of products; e.g. lasers, superconductors, miniaturized equipments, etc. Despite of the RE present a relevant availability, they have high aggregated value due to expansive and complicate processes of separation and purification of RE mixtures, which is resulted of the high chemical similarities of the group. Few countries have complete industrial processes of separation of these metals, so the domain of this technology determines a considerable importance in geopolitical, economic, and strategic aspects because the extension of R&D investments involved and the geological discoveries of the Chinese ore deposits in the last decades, which comprise 80 % of world reserves. This work consists on evaluation of the biosorption process by *Sargassum* sp. biomass for the concentration, recovery, and separation of RE metals from synthetic solutions. The metal-biomass interactions follow the pseudo-second-order kinetics and they are described by the Langmuir adsorption model. Potentiometric and spectroscopic (SEM/EDX, FTIR e XPS) analyses indicate that the biomass is bounded to the RE by oxygenated groups via ion-exchange and complexation mechanisms as well as the diatoms presence, which do not perform the biosorption. The columns procedures present satisfactory results for the RE concentration and recovery. Regarding the separation of these metals, the columns experiments with lanthanum and neodymium binary solution showed slight differential interactions of the metal with the biomass as such in the frontal analysis (biosorption) as in the chromatographic elution (desorption), which indicate the possibility of the biosorption process application for separation finalities.

Keywords: Biosorption; *Sargassum* sp.; Rare earth metals; Physicochemical modeling; Metal-biomass interactions; Fixed-bed columns.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da parede celular de algas marrons.	44
Figura 2 – Estrutura monomérica e polimérica do alginato.	46
Figura 3 – Representação esquemática da ligação de íons cálcio ao alginato.....	49
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de complexos de glucuronato de metal terra-rara.	50
Figura 5 – Curva típica de uma isoterma de adsorção.	53
Figura 6 – Isotermas de biossorção em diferentes valores de pH para sulfato de lantânio em <i>Sargassum fluitans</i>	56
Figura 7 – Especificação química de lantânio em solução aquosa: fração molar em função do pH.	57
Figura 8 – Isotermas de adsorção a pHs 4 e 5 para sulfato e cloreto de lantânio em <i>Sargassum fluitans</i>	57
Figura 9 – Imobilização da biomassa <i>Monoraphidium</i> sp. em alginato de bário (2%)..	59
Figura 10 – Cinéticas de biossorção de lantânio por biomassa <i>Monoraphidium</i> sp. imobilizada em gel de alginato de bário (2%) usando as massas celulares: (a) 25 mg; (b) 50 mg; (c) 100 mg; (d) 200 mg; e (e) 500 mg.....	59
Figura 11 – Representação esquemática de uma curva de ruptura.	62
Figura 12 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo	63
Figura 13 – Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.....	73
Figura 14 – Diferentes informações obtidas no microscópio eletrônico de varredura.	74
Figura 15 – Princípio de funcionamento da espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier	76
Figura 16 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico.	79
Figura 17 – Esquema do equipamento usado em espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X.	79
Figura 18 – Princípio de funcionamento da espectroscopia de fotoelétrons emitidos induzida por raios-X.....	80
Figura 19 – Coluna com a macroalga <i>Sargassum</i> sp. empacotada.	83
Figura 20 – Cinéticas de biossorção das terras-raras estudadas para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem.....	88
Figura 21 – Aproximação dos dados experimentais das cinéticas de biossorção das terras-raras estudadas pelo modelo cinético de difusão intrapartículas	89
Figura 22 – Cinéticas de biossorção da mistura samário-praseodímio para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem	90

Figura 23 – Isotermas de bioissorção das terras-raras estudadas para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. descritas pelo modelo de Langmuir	92
Figura 24 – Isotermas de bioissorção de samário e praseodímio na biomassa <i>Sargassum</i> sp. descritas pelo modelo de Langmuir: curvas projetadas para os modelos (a) teórico, (b) matematicamente modificado e (c) não-competitivo.....	94
Figura 25 – Projeções 3-D esquemáticas das isotermas de bioissorção de samário e praseodímio no sistema bimetálico para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.....	97
Figura 26 – Curvas de titulação potenciométrica de <i>Sargassum</i> sp. protonado: (a) sem metal, (b) depois da bioissorção de samário e (c) de praseodímio.....	98
Figura 27 – Curva da derivada primeira da curvas de titulação potenciométrica de <i>Sargassum</i> sp. protonado: (a) sem metal, (b) depois da bioissorção de samário e (c) de praseodímio.....	99
Figura 28 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da bioissorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2) <i>Sargassum</i> sp.	101
Figura 29 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da bioissorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2), (3) e (4) <i>Sargassum</i> sp.	102
Figura 30 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da bioissorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2) <i>Sargassum</i> sp.	103
Figura 31 – Micrografia eletrônica da biomassa após a bioissorção com lantânio e espectros de raios-X relacionados: (1) e (2) <i>Sargassum</i> sp. e (3) diatomácea.	104
Figura 32 – Diagrama esquemático da sucessão de comunidades de epífitas sobre folhas de <i>Thalassia testudinum</i>	105
Figura 33 – Domínio de diatomáceas em função da concentração de silicato	106
Figura 34 – Exemplos de processos de biomineralização em diatomáceas: (a) mapeamento de alumínio e silício por MEV/EDX de uma frústula íntegra em diatomito; e (b) MEV/EDX de <i>Auscoseira</i> sp. em três regiões: [A] diatomácea; [B] filme fino; e [C] agregado mineral.....	108
Figura 35 – Espectros de transmissão na região do infravermelho para alginato de sódio e <i>Sargassum</i> sp. nas condições avaliadas.....	110
Figura 36 – Espectros de transmissão na região do infravermelho (1800-1450 cm^{-1}) para <i>Sargassum</i> sp. nas condições avaliadas.....	112
Figura 37 – Espectros totais de fotoemissão para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. e picos elásticos mais significativos.....	115
Figura 38 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço C 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 0,05 g L^{-1} ; (c) 0,10 g L^{-1} ; e (d) 0,50 g L^{-1}	117
Figura 39 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 0,05 g L^{-1} ; (c) 0,10 g L^{-1} ; e (d) 0,50 g L^{-1}	119
Figura 40 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço N 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 0,05 g L^{-1} ; (c) 0,10 g L^{-1}	

L ⁻¹ ; e (d) 0,50 g L ⁻¹	120
Figura 41 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço S 2p para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 0,05 g L⁻¹; (c) 0,10 g L⁻¹; e (d) 0,50 g L⁻¹	122
Figura 42 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço La 3d para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: após a bioissorção com lantânio a (a) 0,05 g L⁻¹; (b) 0,10 g L⁻¹; e (c) 0,50 g L⁻¹	123
Figura 43 – Espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Si 2p e La 4d para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 0,05 g L⁻¹; (c) 0,10 g L⁻¹; e (d) 0,50 g L⁻¹	125
Figura 44 – Espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Ca 2p e Al 2p para a biomassa <i>Sargassum</i> sp.: (a) antes; e (b) após a bioissorção com lantânio a 0,50 g L⁻¹	127
Figura 45 – Bioissorção de soluções monometálicas por <i>Sargassum</i> sp. em coluna: (a) lantânio (Q = 0,97 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40); e (b) neodímio (Q = 1,00 mL min⁻¹; ρ_B = 101 g L⁻¹; ε = 0,40)	129
Figura 46 - Curvas de ruptura para a bioissorção de soluções monometálicas por <i>Sargassum</i> sp. em coluna: lantânio (Q = 0,97 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40); e neodímio (Q = 1,00 mL min⁻¹; ρ_B = 101 g L⁻¹; ε = 0,40).....	130
Figura 47 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de <i>Sargassum</i> sp. em coluna carregada com soluções monometálicas: (a) lantânio (Q = 0,97 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40); e (b) neodímio (Q = 1,00 mL min⁻¹; ρ_B = 101 g L⁻¹; ε = 0,40) ..	133
Figura 48 – Bioissorção de solução bimetálica por <i>Sargassum</i> sp. em coluna (Q = 0,90 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40).....	134
Figura 49 – Curvas de ruptura para a bioissorção de solução bimetálica por <i>Sargassum</i> sp. em coluna (Q = 0,90 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40).....	135
Figura 50 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de <i>Sargassum</i> sp. em coluna carregada com solução bimetálica (Q = 0,90 mL min⁻¹; ρ_B = 102 g L⁻¹; ε = 0,40): (a) lantânio + neodímio; e (b) lantânio e neodímio	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos funcionais responsáveis pela biossorção de metais em revestimentos celulares	28
Tabela 2 – Métodos convencionais de remoção de metais de sistemas aquosos	29
Tabela 3 – Biossorção de algumas terras-raras por variadas biomassas.	30
Tabela 4 – Abundância de algumas terras-raras na crosta terrestre	34
Tabela 5 – Consumo de terras-raras por diferentes setores industriais.....	34
Tabela 6 – Algumas aplicações das terras-raras em diversos setores industriais	35
Tabela 7 – Número atômico, massa atômica e raio iônico efetivo de alguns lantanídeos de acordo com o número de coordenação.....	36
Tabela 8 – Reserva mundial dos metais terras-raras.....	37
Tabela 9 – Composição dos minérios e concentrados comerciais de terras-raras: valores médios em porcentagem de massa	38
Tabela 10 – Tecnologias de separação e faixas de concentração de trabalho nelas empregadas.	39
Tabela 11 – Alguns grupos de algas e suas características.....	43
Tabela 12 – Influência da razão M/G na biossorção de cádmio em algumas algas marrons	46
Tabela 13 – Exemplos de modelos físico-químicos de adsorção.....	52
Tabela 14 – Exemplos de modelos físico-químicos multicomponentes de adsorção.....	54
Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para as terras-raras estudadas.	87
Tabela 16 – Parâmetros e coeficientes de correlação do modelo cinético de pseudo-ordem para a mistura samário-praseodímio.	90
Tabela 17 – Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para as terras-raras estudadas.....	91
Tabela 18 – Capacidade máxima de biossorção de terras-raras por distintas espécies de <i>Sargassum</i> em alguns estudos a partir do modelo de adsorção de Langmuir.	92
Tabela 19 – Parâmetros e coeficientes de correlação para os modelos de Langmuir matematicamente modificado e não-competitivo no sistema bimetálico samário-praseodímio.....	95
Tabela 20 – Raízes quadradas dos erros médios ao quadrado para os modelos de Langmuir teórico, matematicamente modificado e não-competitivo para o sistema bimetálico de samário e praseodímio.	96
Tabela 21 – Propriedades ácido-base de <i>Sargassum</i> sp. protonado antes e após a biossorção com samário e praseodímio.	100

Tabela 22 – Prováveis grupos químicos e compostos associados presentes na biomassa <i>Sargassum</i> sp. e nas diatomáceas	106
Tabela 23 – Abundância de alguns elementos químicos em ambientes marinhos ...107	
Tabela 24 – Atribuições prováveis dos espectros de transmissão na região do infravermelho para alginato de sódio e <i>Sargassum</i> sp. antes e após a bioissorção com lantânio	111
Tabela 25 – Atribuições de estiramentos de carboxilato para as condições estudadas e resultados do parâmetro Δ	113
Tabela 26 – Prováveis grupos funcionais ácidos presentes na biomassa <i>Sargassum</i> sp. e respectivos pKas.	114
Tabela 27 – Composição atômica dos elementos químicos identificados por XPS para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. antes e após a bioissorção com lantânio.	115
Tabela 28 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço C 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico.....	117
Tabela 29 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico.....	119
Tabela 30 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico.....	121
Tabela 31 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço S 2p para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico.....	122
Tabela 32 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço La 3d para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico	124
Tabela 33 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Si 2p e La 4d para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico	125
Tabela 34 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Ca 2p e Al 2p para a biomassa <i>Sargassum</i> sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico	127
Tabela 35 – Bioissorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por <i>Sargassum</i> sp. em coluna: massa adsorvida e capacidade máxima de bioissorção.	129
Tabela 36 – Parâmetros, raízes quadradas dos erros médios ao quadrado e coeficientes de correlação dos modelos de curva de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson para a bioissorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por <i>Sargassum</i> sp. em coluna.	131
Tabela 37 – Tempos de ruptura e saturação e altura da zona de transferência de massa dos modelos de curva de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson para a bioissorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por <i>Sargassum</i> sp. em coluna.	132

Tabela 38 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de <i>Sargassum</i> sp. em coluna carregada com soluções monometálicas: massa de metal desorvida, porcentagem de recuperação do metal e fator de concentração.	133
Tabela 39 – Biossorção de solução bimetálica de lantânio e neodímio por <i>Sargassum</i> sp. em coluna: massa adsorvida e capacidade máxima de biossorção.	134
Tabela 40 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de <i>Sargassum</i> sp. em coluna carregada com solução bimetálica: massa de metal desorvida, porcentagem de recuperação do metal, volume de desorção e fator de concentração.	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% at.: porcentagem atômica.

CHA: analisador hemisférico concêntrico.

CTS: número de fotoelétrons por segundo.

DNA: ácido desoxirribonucleico.

DRX: difração de raios-X.

EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético.

EDX: espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

EPS: substância exopoliméricas.

FTIR: espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier.

FWHM: largura de meio pico.

G: ácido gulurônico.

GL: gaussiana-lorentziana.

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

M: ácido manurônico.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

NaAlg: alginato de sódio.

NC: número de coordenação.

n° de onda: número de onda.

PVC: cloreto de polivinila.

P&D: pesquisa e desenvolvimento.

RMN: ressonância magnética nuclear.

RMSE: raiz quadrada dos erros médios ao quadrado.

Sarg.: *Sargassum* sp.

SAXS: espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

TR: metais terras-raras.

UHV: câmara de ultra-alto vácuo.

XPS: espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X.

ZTM: zona de transferência de massa.

LISTA DE SÍMBOLOS

a : capacidade de saturação por unidade de volume de leito fixo.

Al: alumínio.

b : constante de afinidade no modelo de adsorção de Langmuir.

Ba: bário.

C: carbono.

C : concentração no eluato.

C_0 : concentração inicial ou concentração no eluente.

Ca: cálcio.

C/C_0 : perfil de concentração.

Ce: cério.

C_{EQ} : concentração de equilíbrio.

Co: cobalto.

Cl: cloro.

C_{MAX} : pico de concentração máxima na dessorção.

CUM : dado cumulativo.

D : coeficiente de difusão de Fick.

D_L : parâmetro que representa os fenômenos difusivos de colunas de leito fixo.

Dy: disprósio.

δ : deformação angular no plano (tesoura).

Δ : parâmetro de Nakamoto.

E_B : energia de ligação.

E_C : energia cinética.

E_{Fermi} : energia no nível de Fermi.

Er: érbio.

Eu: európio.

$E_{Vácuo}$: energia no nível do vácuo.

EXP : dado experimental.

ε : fração de vazios.

f : fator de concentração no dessorvente.

Fe: ferro.

φ : função de trabalho.

Gd: gadolínio.

h : constante de Planck.

Ho: hólmio.

i : dado amostrado.

I : intercepto linear da regressão do modelo cinético de difusão intrapartículas ou número de fotoelétrons por segundo.

J : número quântico de momento angular total.

K: potássio.

k_1 : constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

k_2 : constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

k_{BA} : constante do modelo de ruptura de Bohart-Adams.

K_F : constante de afinidade no modelo de adsorção de Freundlich.

k_f : constante do modelo cinético de difusão intrapartículas.

k_{Th} : constante do modelo de ruptura de Thomas.

k_{YN} : constante do modelo de ruptura de Yoon-Nelson.

L : altura da coluna empacotada ou número quântico momento angular orbital.

La: lantânio.

Ln: lantanídeo.

Lu: lutécio.

M : massa de biomassa.

m_{ADS} : massa adsorvida.

m_{DES} : massa dessorvida.

Mg: magnésio.

MOD : dado modelado.

N: nitrogênio.

n : número de monocamadas adsorvidas no modelo de adsorção de Freundlich ou número total de dados amostrados ou quantidade de matéria.

Nd: neodímio.

O: oxigênio.

ω : deformação angular fora do plano (sacudida).

P: fósforo.

p : porcentagem de recuperação no dessorvente.

pH: logaritmo negativo na base 10 da concentração de íons hidrônio.

pK_a : logaritmo negativo na base 10 da constante de equilíbrio de um ácido.

Pr: praseodímio.

q : capacidade de bioissorção.

q_{EQ} : capacidade de bioissorção no equilíbrio.

q_{MAX} : capacidade máxima de bioissorção.

Q : vazão volumétrica.

R^2 : coeficiente de correlação.

S : área superficial ou número quântico de *spin* ou fator de sensibilidade atômica relativa.

S: enxofre.

Sc: escândio.

Si: silício.

Sm: samário.

Sr: estrôncio.

σ : desvio-padrão.

Σ : somatório.

t : tempo.

T : transmitância ou fração adimensional do comprimento útil da coluna.

t_b : tempo de ruptura.

t_s : tempo de saturação.

t_u : tempo útil de ruptura.

t_t : tempo útil total.

Tb: térbio.

Th: tório.

Ti: titânio.

Tm: túlio.

τ : tempo requerido para a concentração atingir 50% da saturação ou deformação angular fora do plano (torção).

u : velocidade superficial.

U: urânio.

V : volume de solução em bateladas ou volume percolado em colunas ou incremento de volume em titulação potenciométrica.

v : velocidade linear ou estiramento ou comprimento de onda.

v_0 : velocidade inicial de adsorção.

V_B : volume total do leito.

V_T : volume total percolado.

V_V : volume de vazios.

V_{DES} : volume de dessorção na biossorção.

V_{SAT} : volume de saturação na biossorção.

Xe: xenônio.

Y: ítrio.

Yb: itérbio.

z: coordenada axial da coluna.

Z: número atômico ou altura da zona de transferência de massa.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 Interações metal-biomassa	27
1.2 Bioissorção de metais	28
1.3 Metais terras-raras.....	33
1.4 Bioissorventes: algas marrons e alginato	40
1.5 Bioissorção em sistemas em bateladas.....	50
1.5.1 Isotermas de bioissorção	51
1.5.2 Cinéticas de bioissorção	54
1.5.3 Influência do pH na especiação química	55
1.5.4 Bioissorção na presença de contra-íons	57
1.5.5 Dessorção.....	58
1.5.6 Imobilização de biomassa microbial e influência da concentração de biomassa na bioissorção	58
1.6 Bioissorção em colunas de leito fixo.....	59
1.6.1 Bioissorção em colunas: análise frontal e curvas de ruptura.....	60
1.6.2 Dessorção em colunas: eluição cromatográfica e reuso da biomassa	64
2. OBJETIVOS.....	66
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1 Pré-tratamento da biomassa <i>Sargassum</i> sp.....	67
3.2 Soluções de terras-raras e determinação da concentração metálica	67
3.3 Ensaio em bateladas	68
3.3.1 Cinéticas de bioissorção	68
3.3.2 Isotermas de bioissorção	69
3.4 Caracterização da biomassa	72
3.4.1 Titulação potenciométrica.....	72
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDX).....	73
3.4.2.1 Princípio do método.....	73
3.4.2.2 Ensaio e condições experimentais.....	75
3.4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	75
3.4.3.1 Princípio do método.....	75
3.4.3.2 Ensaio e condições experimentais.....	77
3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS).....	78

3.4.4.1	<i>Princípio do método</i>	78
3.4.4.2	<i>Ensaio e condições experimentais</i>	82
3.5	<i>Biossorção em colunas</i>	82
3.5.1	<i>Biossorção</i>	83
3.5.2	<i>Curvas de ruptura</i>	84
3.5.3	<i>Dessorção</i>	86
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1	<i>Cinéticas de biossorção</i>	87
4.1.1	<i>Sistemas monometálicos</i>	87
4.1.2	<i>Sistema bimetálico samário-praseodímio</i>	89
4.2	<i>Isotermas de biossorção</i>	91
4.2.1	<i>Sistemas monometálicos</i>	91
4.2.2	<i>Sistema bimetálico samário-praseodímio</i>	93
4.3	<i>Caracterização da biomassa</i>	97
4.3.1	<i>Titulação potenciométrica</i>	97
4.3.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDX)</i>	100
4.3.3	<i>Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	109
4.3.4	<i>Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)</i>	114
4.3.4.1	<i>Linha espectral C 1s</i>	116
4.3.4.2	<i>Linha espectral O 1s</i>	118
4.3.4.3	<i>Linha espectral N 1s</i>	120
4.3.4.4	<i>Linha espectral S 2p</i>	121
4.3.4.5	<i>Linha espectral La 3d</i>	122
4.3.4.6	<i>Linhas espectrais Si 2p e La 4d</i>	125
4.3.4.7	<i>Linhas espectrais Ca 2p e Al 3p</i>	126
4.4	<i>Biossorção em colunas</i>	128
4.4.1	<i>Sistemas monometálicos</i>	128
4.4.1.1	<i>Curvas de ruptura</i>	130
4.4.1.2	<i>Dessorção</i>	132
4.4.2	<i>Sistema bimetálico</i>	134
4.4.2.1	<i>Curvas de ruptura</i>	135
4.4.2.2	<i>Dessorção</i>	136
4.4.3	<i>Considerações finais</i>	137
5.	CONCLUSÕES	139

REFERÊNCIAS 143
APÊNDICES..... 157

1. INTRODUÇÃO

1.1 Interações metal-biomassa

As interações entre células e metais estão presentes desde a origem da vida e ocorrem com sucesso na natureza. Estas interações são realizadas tanto nos revestimentos celulares (paredes e membrana) quanto no interior celular. Elas são baseadas na absorção e na adsorção de metais pelas células para a produção de biomoléculas e em processos metabólicos vitais (PALMIERI, 2001). Alguns metais como cálcio, cobalto, cobre, ferro, magnésio, níquel, potássio, sódio e zinco, dentre outros, são requeridos como nutrientes essenciais para a existência da vida. As principais funções biológicas dos metais são: a catálise de reações bioquímicas, a estabilização de estruturas protéicas e a manutenção do balanço osmótico. Metais de transição como ferro, cobre e zinco estão envolvidos em reações redox. Outros metais como manganês e zinco estabilizam enzimas e fitas de DNA por atrações eletrostáticas. Ferro, manganês, níquel e cobalto são componentes de biomoléculas complexas com uma variedade de funções. O cálcio é o principal elemento na formação dos ossos. Sódio e potássio são primordiais para a regulação da pressão osmótica intracelular (BRUINS, KAPIL e OEHME, 2000).

Tais interações entre metais e biomassas se realizam: (a) nos revestimentos celulares por adsorção, complexação e precipitação pela interação dos grupamentos químicos em sua superfície pelos metais, ou por volatilização pela alteração do estado de oxidação do metal seguida da formação de compostos voláteis por ação enzimática; (b) no interior celular por absorção, onde o metal pode ser utilizado como parte da nutrição, e caso o metal esteja em excesso ou seja nocivo, este pode ser precipitado intracelularmente e/ou excretado para o meio externo; e (c) no exterior por adsorção, complexação e precipitação do metal, nocivo ou não, na presença de material excretado pela célula, principalmente através de substâncias exopoliméricas – responsáveis pela adesão de células a substratos e por facilitar o acesso a nutrientes (GADD, 2008; PALMIERI, 2001; SEN e SHARADINDRA, 2009).

A remoção de íons metálicos de uma solução aquosa por sistemas celulares acontece de forma passiva e/ou ativa (AKSU, 2001; MODAK e NATARAJAN, 1995). Tanto células vivas como mortas realizam interações com espécies metálicas. O termo bioacumulação descreve um processo ativo, de tal forma que a remoção dos metais requer a atividade metabólica dos organismos. No processo ativo, os organismos tendem a apresentar tolerância

e/ou resistência aos metais, quando estes estão a altas concentrações e/ou não fazem parte de sua nutrição (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004).

Biossorção é um termo que descreve a remoção de metais por sua ligação passiva em biomassas vivas e inativas (mortas) a partir de soluções aquosas em um mecanismo que não é controlado metabolicamente, isto é, a ligação do metal à biomassa é baseada nas propriedades químicas de seus revestimentos celulares e não em sua atividade biológica (GADD, 2008; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; VALDMAN et al., 2001; VOLESKY, 2001). O processo ocorre através das interações entre o metal e determinados sítios ativos (grupos carboxila, amino, sulfato, etc.) presentes nos revestimentos celulares (GADD, 2008; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; VULLO et al., 2008). Alguns desses grupamentos e seus respectivos pK_a s estão descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Grupos funcionais responsáveis pela biossorção de metais em revestimentos celulares.
Fonte: ECCLES, 1999.

Grupo	Local de ocorrência	pK_a
Carboxila	Ácido urônico	3-4,4
Sulfato	Ácido cistéico	1,3
Fosfato	Polissacarídeos	0,94-2,1
Imidazol	Histidina	6-7
Hidroxila	Tirosina-fenólica	9,5-10,5
Amino	Citidina	4,1
Imino	Peptídeos	13

1.2 Biossorção de metais

A questão ambiental vem recebendo, nas últimas décadas, grande destaque nas políticas públicas de várias nações mundiais, resultado das pressões dos órgãos de mídia, da grande divulgação dos impactos ambientais pela comunidade científica e a uma maior conscientização da sociedade civil sobre a relevância do tema (KARNITZ JUNIOR, 2007; VOLESKY, 2001). Tais pressões intensificaram a criação, por parte dos governos, de marcos regulatórios de monitoramento ambiental, dentre os quais estão o controle e o manejo de corpos d'água provenientes das atividades antropogênicas (SEN e SHARADINDRA, 2009). Águas residuárias da mineração e da metalurgia são consideradas as maiores fontes da contaminação por metais pesados (cádmio, mercúrio, zinco, chumbo e cromo); mesmo em baixas concentrações, podem ser nocivos aos seres vivos. A recuperação de metais pesados a partir desses efluentes industriais está aumentando de importância, em um momento no qual a

sociedade tem a necessidade da reciclagem e conservação de metais essenciais (HASHIM e CHU, 2004; KARNITZ JUNIOR, 2007; SEN e SHARADINDRA, 2009).

A necessidade de métodos efetivos e econômicos para remoção de metais pesados de sistemas aquosos tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias de concentração e separação (VEGLIÒ e BEOLCHINI, 1997; VOLESKY, 2006). A bioissorção, em grande parte da literatura científica, tem sido estudada com o objetivo de remoção desses metais, uma vez que essas espécies metálicas ao se incorporarem em um ecossistema são de difícil remoção, por se acumularem e se mobilizarem entre diversos níveis tróficos (VOLESKY, 2001; VEGLIÒ et al., 2003). A bioissorção é uma das ferramentas emergentes na biorremediação desses efluentes que está ganhando atenção na comunidade científica (CHU, 2003).

Como os metais pesados não são biodegradáveis, geralmente são removidos fisicamente ou quimicamente de efluentes contaminados (AHLUWALIA e GOYAL, 2007; HASHIM e CHU, 2004; TIEN, 2002). A bioissorção é uma alternativa biotecnológica, sendo promissora a sua utilização para a substituição das clássicas técnicas físico-químicas aplicadas: precipitação química, separação eletroquímica, separações por membrana, osmose reversa, resinas de troca-iônica ou resinas de adsorção (AHLUWALIA e GOYAL, 2007; DENG e BAI, 2004; VEGLIÒ, ESPOSITO e REVERBERI, 2002; VEGLIÒ et al., 2003; ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004). Os métodos convencionais (**Tabela 2**) ou envolvem altos custos de capital e operacional, ou são ineficientes na faixa de 1,0 a 100 ppm, ou podem estar associados à produção de resíduos secundários que apresentam problemas de tratamento (AHLUWALIA e GOYAL, 2007; AKSU, 2001).

Tabela 2 – Métodos convencionais de remoção de metais de sistemas aquosos. Fonte: ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004.

Método	Desvantagens	Vantagens
Precipitação química	(a) Difícil separação; (b) Resulta em resíduos tóxicos; (c) Não é muito eficaz.	(a) Simples; (b) Relativamente barata.
Tratamento eletroquímico	(a) Aplicável em altas concentrações de metais; (b) Sensível a condições específicas, tais como a presença de certos interferentes.	(a) Recuperação do metal.
Osmose reversa	(a) Aplicação de altas pressões; (b) Membranas que podem sujar ou descamar; (c) Alto custo.	(a) Efluente puro, disponível para reciclagem.
Troca-iônica	(a) Sensível a presença de partículas; (b) Resinas de alto custo.	(a) Eficaz; (b) Possível recuperação do metal.
Adsorção	(a) Não muito efetiva para certos metais.	(a) Adsorventes convencionais (por exemplo, carvão ativado e zeólitas)

Os primeiros incentivos para o desenvolvimento da bioissorção dentro de um processo industrial completo em escala são os custos reduzidos dos bioissorventes (que podem ser reaproveitados de outros processos industriais) e de processo, a alta eficiência na remoção dos metais de soluções contendo baixas concentrações, a regeneração do bioissorvente e potencial recuperação do metal, as rápidas cinéticas de adsorção e dessorção e a minimização de resíduos (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; NADAFFI et al., 2007; VOLESKY e NAJA, 2006). Ademais, a vantagem na utilização de biomassas inativas está no fato de células vivas possuírem limitações de crescimento e manutenção da vida, oriundas da toxicidade que as células apresentam pelos metais em solução, das condições ambientais do efluente e da necessidade contínua de fornecimento de nutrientes (MODAK e NATARAJAN, 1995; SHENG et al., 2004; VOLESKY, 2006).

Proposições mais atuais buscam o uso da bioissorção para a recuperação de metais de alta demanda e/ou alto valor agregado – tais como ouro, prata, urânio, terras-raras (TR), etc.; com perspectivas de se empregar o processo de bioissorção na concentração e separação destes metais, aplicando o processo como uma ferramenta cromatográfica. Para tanto, quando se selecionam metais de interesse na ordem de examinar as opções de remoção – sejam elas ambientais ou tecnológicas, devem-se tomar as seguintes considerações: (a) o risco ambiental, baseado em um grupo de fatores (usos tecnológicos, valor agregado, etc.) que traduzem o custo-benefício da extração do metal em detrimento do impacto ambiental decorrente; e (b) a taxa de esgotamento das reservas do metal, que é usada como um indicador de uma provável variação no preço de mercado do metal (ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004).

Existe ampla literatura sobre a bioissorção de metais pesados e radioisótopos. Entretanto, para os metais TR, objetos desse estudo, as referências são mais limitadas e recentes; alguns estudos a respeito da bioissorção de TR em diversas biomassas estão sumarizados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Bioissorção de algumas terras-raras por variadas biomassas.

TR	Biomassa	Referência
Sc	<i>Candida utilis</i>	KORENEVSKII, SOROKIN e KARAVAIKO, 1999
Y	Consórcio de microorganismos	TSURUTA, 2007
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al. 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Chlorella vulgaris Beijerinck</i>	HAO et al., 1997
	<i>Candia utilis</i>	KORENEVSKII, SOROKIN e KARAVAIKO, 1999
La	<i>Sargassum fluitans</i>	PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002
	<i>Sargassum polycystum</i>	DINIZ E VOLESKY, 2005; DINIZ et al., 2006; DINIZ et al., 2008
	<i>Pseudonomas aeruginosa</i>	TEXIER et al., 2002; PHILIP, IYENGAR e VENKOBACHAR, 2000
	<i>Myxococcus Xanthus</i>	MERROUN et al., 2003

Tabela 3 – Bioissorção de algumas terras-raras por variadas biomassas (Continuação).

TR	Biomassa	Referência
La	<i>Monoraphidium</i> sp.	PALMIERI, 2001; MACEDO, 2002; OLIVEIRA, 2004
	<i>Saccharomyces</i> sp.	PALMIERI, 2001
	Levedura de panificação	PALMIERI, 2001
	<i>Sargassum</i> sp.	PALMIERI, 2001; OLIVEIRA, 2007; OLIVEIRA e GARCIA JUNIOR, 2009
	<i>Penicillium</i> sp.	PALMIERI, 2001
	Consórcio de microorganismos	TSURUTA, 2007
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al. 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
	<i>Dictyota dichotoma</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Ecklonia stolonifera</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Sargassum honeri</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Undaria pinnatifida</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Portunus sanguinolentus</i>	VIJAYARAGHAYAN et al., 2009
	<i>Chlorella vulgaris</i> Beijerinck	HAO et al., 1997
Ce	<i>Candida utilis</i>	KORENEVSKII, SOROKIN e KARAVAIKO, 1999
	Alginato de sódio (<i>Lessonia nigrescans</i>)	KONISHI, SHIMAOKA e ASAI, 1998
Ce	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
Pr	<i>Pseudonomas aeruginosa</i>	PHILIP, IYENGAR e VENKOBACHAR, 2000
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Sargassum</i> sp.	OLIVEIRA et al., 2011
Nd	<i>Pseudonomas aeruginosa</i>	PHILIP, IYENGAR e VENKOBACHAR, 2000
	<i>Neurospora</i> sp.	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Humicola</i> sp.	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Penicillium</i> sp.	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Rhizopus</i> sp.	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Ankistrodesmus gracilis</i>	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Ankistrodesmus densus</i>	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Monoraphidium</i> sp.	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Chlorella minutissima</i>	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	Levedura de panificação	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Saccharomyces</i> strains	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
	<i>Sargassum</i> sp.	OLIVEIRA, 2007; OLIVEIRA e GARCIA JUNIOR, 2009
	Alginato de sódio (<i>Lessonia nigrescans</i>)	KONISHI, SHIMAOKA e ASAI, 1998
Sm	Consórcio de microorganismos	TSURUTA, 2007
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
	<i>Candida utilis</i>	KORENEVSKII, SOROKIN e KARAVAIKO, 1999
	<i>Sargassum</i> sp.	OLIVEIRA et al., 2011
	Alginato de sódio (<i>Lessonia nigrescans</i>)	KONISHI, SHIMAOKA e ASAI, 1998
Eu	<i>Pseudonomas aeruginosa</i>	TEXIER et al., 2002, PHILIP, IYENGAR e VENKOBACHAR, 2000
	<i>Sargassum polycystum</i>	DINIZ e VOLESKY, 2005; DINIZ et al., 2006; DINIZ et al., 2008
	<i>Bacillus subtilis</i>	MARKAI et al., 2003; TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Sargassum</i> sp.	OLIVEIRA e GARCIA JUNIOR, 2009

Tabela 3 – Bioissorção de algumas terras-raras por variadas biomassas (Continuação).

TR	Biomassa	Referência
Eu	<i>Dictyota dichotoma</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Ecklonia stolonifera</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
Gd	<i>Sargassum honeri</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Undaria pinnatifida</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	Alfafa	PARSONS et al., 2000
	<i>Bacillus subtilis</i>	ANDRES et al., 2000
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ANDRES et al., 2000
	<i>Ralstonia metallidurans</i> CH34	ANDRES et al., 2000
	<i>Acaligenes eutrophus</i> CH34	ANDRES et al., 2000
	<i>Mycobacterium smegmatis</i>	ANDRES et al., 2000
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	ANDRES et al., 2000
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
	<i>Sargassum</i> sp.	OLIVEIRA e GARCIA JUNIOR, 2009
Tb	<i>Chlorella vulgaris</i> Beijerinck	HAO et al., 1997
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
Dy	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	PHILIP, IYENGAR e VENKOBACHAR, 2000
Dy	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	Alginato de sódio (<i>Lessonia nigrescans</i>)	KONISHI, SHIMAOKA e ASAI, 1998
Ho	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
Er	<i>Monoraphidium</i> sp.	PALMIERI, 2001
	Levedura de panificação	PALMIERI, 2001
	<i>Sargassum</i> sp.	PALMIERI, 2001
	<i>Penicillium</i> sp.	PALMIERI, 2001
	Consórcio de microorganismos	TSURUTA, 2007
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
Tm	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
Tm	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
Yb	<i>Sargassum polycystum</i>	DINIZ e VOLESKY, 2005; DINIZ et al., 2006
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	TEXIER et al., 2002
	<i>Monoraphidium</i> sp.	PALMIERI, 2001
	Levedura de panificação	PALMIERI, 2001
	<i>Sargassum</i> sp.	PALMIERI, 2001
	<i>Penicillium</i> sp.	PALMIERI, 2001
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Pantoea agglomerans</i>	NGWENYA et al., 2009
	<i>Dictyota dichotoma</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Ecklonia stolonifera</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Sargassum honeri</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	<i>Undaria pinnatifida</i>	SAKAMOTO, KANO e IMAIZUMI, 2008
	Alginato de sódio (<i>Lessonia nigrescans</i>)	KONISHI, SHIMAOKA e ASAI, 1998

Tabela 3 – Bioissorção de algumas terras-raras por variadas biomassas (Continuação).

TR	Biomassa	Referência
Lu	Consórcio de microorganismos	TSURUTA, 2007
	<i>Bacillus subtilis</i>	TAKAHASHI et al., 2005
	<i>Escherichia coli</i>	TAKAHASHI et al., 2005

Os mecanismos envolvidos na acumulação de metal nos sítios de bioissorção são inúmeros e de difícil interpretação, visto a complexidade dos sistemas biológicos (GADD, 2008; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; PALMIERI, 2001). Comumente, mecanismos de interação eletrostática, complexação superficial, troca-iônica e precipitação têm sido identificados como os principais mecanismos de adsorção, os quais ocorrem individualmente ou combinados no acúmulo de metais nos bioissorventes (YU et al., 2007a; ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004). A bioissorção de íons metálicos se inicia com sua difusão para a superfície da biomassa. Uma vez difundido, os íons são ligados aos sítios que exibirem alguma afinidade com as espécies metálicas (AKSU, 2001).

O controle do desempenho da bioissorção depende dos seguintes fatores físico-químicos: (a) a natureza da biomassa: estrutura física (porosidade, área superficial, tamanho das partículas) e estrutura química (variedade e densidade de grupos funcionais); (b) a química e a disponibilidade do adsorbato (espécie a ser adsorvida, ou seja, o metal); e (c) as condições da solução, tais como força iônica, pH, temperatura e concentração do adsorbato (GADD, 2008; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; CRINI, 2005).

A literatura comumente descreve como condições de operação do processo bioissorativo: (a) a temperatura não influencia a bioissorção quando está no intervalo de 20 a 35°C; (b) o pH é um dos fatores mais importantes no processo bioissorativo: ele afeta a especiação química dos metais, a atividade dos grupos funcionais da biomassa e a competição entre íons metálicos pelos sítios de ligação; (c) em soluções metálicas diluídas, a concentração da biomassa influencia na capacidade de bioissorção da própria: em valores mais baixos, há um aumento na capacidade de bioissorção; e (d) em soluções com mais de uma espécie metálica há a competição desses pelos sítios de ligação (VEGLIÒ e BEOLCHINI, 1997).

1.3 Metais terras-raras

A expressão “terras-raras” (TR) é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo,

pois são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos (HEDRICK, 1995; HEDRICK, 2000; MARTINS e ISOLANI, 2005). Por exemplo, os elementos túlio e lutécio, as TR menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (MARTINS e ISOLANI, 2005). Esses metais são componentes de um grupo formado por 17 elementos, que compreende o escândio, o ítrio e os lantanídeos (lantânio ao lutécio). A **Tabela 4** fornece a abundância de algumas TR na crosta terrestre.

Tabela 4 – Abundância de algumas terras-raras na crosta terrestre. Fonte: HEDRICK, 2000.

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

O campo de aplicações das TR é amplo, apresentando muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas dia a dia nos países industrializados, decorrentes de suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e as magnéticas (MARTINS E ISOLANI, 2005). Dentre essas áreas pode-se enfatizar: química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, aplicações industriais, biologia e medicina. Laseres, fósforos, lentes de vidro, absorvedores de ultravioleta, magnetos permanentes, microondas, sensores, polimento de vidro, corantes de vidro, descolorantes de vidro, revestimentos de proteção, armazenadores de informação, condutores eletrônicos, catalisadores de craqueamento e de oxidação constituem algumas aplicações destes elementos (ANDRÈS et al., 2000; HEDRICK, 2000; RAO e KALA, 2004; RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, 2006; SENA et al., 2004). Os principais setores consumidores de TR estão representados na **Tabela 5**, enquanto que algumas aplicações das TR em diferentes áreas são mostradas na **Tabela 6**.

Tabela 5 – Consumo de terras-raras por diferentes setores industriais. Fonte: RAO e KALA, 2004.

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

Tabela 6 – Algumas aplicações das terras-raras em diversos setores industriais. Fonte: SENA et al., 2004.

Setor industrial	Aplicação
Automotivo	La: craqueamento do petróleo; Ce: catalisadores nos sistemas de descarga dos automóveis; Sm, Dy, Pr e Nd: ligas com o Co para a confecção de magnetos permanentes empregados a altas temperaturas
Cerâmica	Ce (óxido): cerâmicas de elevadas dureza e resistência mecânica, e revestimento de metais; Nd e Pr: pigmento e agente estabilizador em capacitores cerâmicos; Dy: capacitores de alta capacitância e pequeno tamanho
Eletrônica	Eu e Y: pixels de cor vermelha (Eu) em monitores, sensores de ressonância em detectores de campos magnéticos, medidores de frequência, transistores de tunelamento, sensores de telecomunicação (telefones celulares, satélites, etc.); Nd: componente chave na fabricação de motores elétricos para CDs e sistemas mecânicos. Propicia maior relação potência/custo em magnetos permanentes; Er: dispositivos amplificadores para sistemas de fibra ótica; Dy: capacitores de alta capacitância (cerâmica) e magnetos permanentes; Gd: componente chave em dispositivos de gravação ótica e magnética nos computadores; Ce: deposição em espelho e lentes aumentando a desempenho destes dispositivos. Usado também no polimento
Energia	La: baterias recarregáveis; Nd: dispositivos lasers, usados em aplicações médica e como fonte de energia em soldagens Eu: sistemas de luz fluorescente Sm: em ligas com Ti para capacitores que operam em circuitos de microondas, em filtros para lasers e em ligas com Co para magnetos permanentes que operam a altas temperaturas;
Medicina	Eu: devido a sua luminescência é usado em técnicas analíticas; Gd: usado como sonda em exames de RMN; Er: laser de uso médico e ortodôntico; La: filmes de raios-X e alguns lasers

As propriedades químicas e físicas dos lantanídeos são muito semelhantes; consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem a configuração $6s^2$ e uma ocupação variável do subnível $4f$ (com exceção do lantânio que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1-14$). A configuração dos elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{1-10} 6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d$ $6s$ (MARTINS e ISOLANI, 2005).

O estado trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de TR, sendo o mais estável termodinamicamente. O estado divalente é encontrado em haletos binários, contudo em solução e em complexos é pouco comum por ser facilmente oxidado

para o estado trivalente. Para o estado tetravalente somente cério é suficientemente estável em solução (HEDRICK, 1995; MARTINS e ISOLANI, 2005). Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição no tamanho atômico e iônico, conforme se observa na **Tabela 7**. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Como consequência dessa contração, a basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série (MARTINS e ISOLANI, 2005). Espacialmente, os íons Ln (III) são bastante distintos de outros íons metálicos: eles são maiores e há um aumento do número de coordenação, o qual, geralmente, varia entre 8 e 9 em solução ou no estado sólido, mas podem apresentar valores entre 6 e 12 (**Tabela 7**).

Tabela 7 – Número atômico, massa atômica e raio iônico efetivo (cátions III) de alguns lantanídeos de acordo com o número de coordenação (NC). Fonte: GSCHNEIDNER, 2007.

Elemento	Número atômico	Massa atômica	Raio iônico efetivo III (Å)		
			NC = 6	NC = 8	NC = 12
La	57	138,91	1,045	1,180	1,320
Pr	59	140,91	0,997	1,140	1,290
Nd	60	144,24	0,983	1,120	1,276
Sm	62	150,36	0,958	1,090	1,260
Eu	63	151,96	0,947	1,070	1,252
Gd	64	157,25	0,938	1,060	1,246

As ocorrências minerais das TR estão associadas a óxidos e sais de carbonato, fosfato e silicato (HEDRICK, 2000). A similaridade química entre os raios iônicos e estados de oxidação permitem a livre substituição de seus íons nos retículos cristalinos de seus óxidos e sais, o que resulta na sua ampla dispersão na crosta terrestre e a múltipla ocorrência de diferentes elementos em um simples mineral (HEDRICK, 2000). Monazita, bastnasita e xenotímio são as mais importantes fontes desses elementos, já que em torno de 95% das reservas mundiais conhecidas são formadas por esses minerais (SENA et al., 2004). A estabilidade das TR na crosta terrestre é devido a sua configuração eletrônica, ao tamanho atômico e a estrutura do mineral em que elas estão formadas. Geoquimicamente classificados com litófilos, as TR se combinam com compostos oxigenados. O enriquecimento de metais TR na crosta foi realizado pelo derretimento parcial do manto, de maneira que eles não foram alocados em uma fase mineral comum durante a formação das rochas, devido a seus elevados raio e carga iônicos (HEDRICK, 1995). Os depósitos economicamente disponíveis estão

agrupados em dois tipos de ambientes geológicos, enumerando: (a) rochas alcalinas e carbonatitas e (b) regiões próximas de rios e mares (RAO e KALA, 2004).

Estudos do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral)/CNPq classificaram as reservas brasileiras de TR: (a) em produção: regiões marinhas no Rio de Janeiro e Bahia; (b) com viabilidade econômica de exploração: regiões fluviais de Pitinga (como subproduto de estanho, zircônio e tântalo-nióbio), Amazonas, e do Rio Sapucaí (como subproduto de zircônio, titânio e ouro), Minas Gerais, solos lateríticos de Tapira (subproduto de titânio), Minas Gerais, e regiões marinhas na Bahia, Ceará e Piauí (monazita como subproduto de ilmenita, zirconita e rutilo); (c) sem definição sobre extração econômica, com TR como produto principal: Córrego do Garimpo e Catalão, Goiás, Morro do Ferro, Poços de Caldas, “Área Zero” e Araxá, Minas Gerais, e Mato Preto, Paraná; (d) outras ocorrências, tendo TR como subprodutos que ainda foram não pesquisadas (PALMIERI, 2001).

Os minérios mais comuns formam minerais como a bastnasita e a monazita. Bastnasita é um mineral de TR fluorcarbonatado, relativamente estável, principal componente da reservas de TR chinesas (80% das reservas mundiais), é rica em TR pesadas (ítricas). A monazita é um mineral composto de fosfato anidro de TR e tório, sendo um dos minerais de maiores estabilidades física e química conhecidos, sendo a fonte de TR mais abundante no Brasil e, geralmente, composta somente por TR leves (céricas) e traços de pesadas. (HEDRICK, 1995; SENA et al., 2004). Os tipos de minas em atividade e as reservas mundiais estão descritos nas **Tabelas 8 e 9**, respectivamente.

Tabela 8 – Reserva mundial dos metais terras-raras. Fonte: RAO e KALA, 2004.

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

Tabela 9 – Composição dos minérios e concentrados comerciais de terras-raras: valores médios em porcentagem de massa (%). Fonte: RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, 2006.

Óxidos de TR	Minérios				Concentrados comerciais (óxidos) a partir da China		
	Monazita	Bastnasita	Xenotímio	Loparita	Apatita Kola	Xunwu	Longnam
La ₂ O ₃	23,9	32,0	0,50	28,0	25,2	30,0	2,20
CeO ₂	46,0	49,0	5,00	57,4	46,3	7,00	1,00
Pr ₆ O ₁₁	5,10	4,40	0,70	3,70	3,90	7,50	1,00
Nd ₂ O ₃	17,4	13,5	2,20	8,80	14,2	30,0	3,50
Sm ₂ O ₃	2,50	0,50	1,90	0,92	1,72	6,00	2,30
Eu ₂ O ₃	0,05	0,10	0,20	0,13	0,53	0,50	0,20
Gd ₂ O ₃	1,50	0,30	4,00	0,22	1,61	4,00	6,00
Tb ₄ O ₇	0,04	0,01	1,00	0,07	0,12	0,40	1,10
Dy ₂ O ₃	0,69	0,03	8,70	0,09	1,15	2,00	7,50
Ho ₂ O ₃	0,05	0,01	2,10	0,03	0,11	0,40	1,70
Er ₂ O ₃	0,20	0,01	5,40	0,07	0,15	1,00	4,50
Tm ₂ O ₃	0,01	0,02	0,90	0,07	0,02	0,30	1,00
Yb ₂ O ₃	0,12	0,01	6,20	0,30	0,08	0,60	3,50
Lu ₂ O ₃	0,04	0,01	0,40	0,05	0,01	0,30	0,50
Y ₂ O ₃	2,40	0,10	60,8	0,15	4,90	10,0	64,0
ThO ₂	6,70	0,35	0,80	0,65	-	-	-
U ₃ O ₈	0,28	<0,05	1,20	-	-	-	-

Apesar das TR serem mais disponíveis na natureza do que outros metais, elas apresentam alto valor de mercado devido aos custosos e complexos processos de separação e purificação, oriundos de suas similaridades químicas (ISSHIKI, 1996). Estes processos envolvem vários passos com extração com solventes e/ou resinas de troca-iônica, ambos com altos custos (PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002). Os preços das TR dependem de sua pureza e qualidade. Flutuações de preço são essencialmente relacionados à oferta e a procura, legislações ambientais e custos energéticos (DINIZ e VOLESKY, 2005). Somente poucos países e corporações têm a tecnologia completa para a separação de TR, a qual representa uma considerável importância nos aspectos econômicos e geopolíticos, que se configuram nos altos investimentos em P&D e nas significantes descobertas geológicas das últimas décadas nas jazidas chinesas (RAO e KALA, 2004). Dessa forma, os produtos relacionados a essas *commodities* têm alto valor agregado. Conseqüentemente, os países que não detêm plantas de separação de TR, como o Brasil, por exemplo, são dependentes de produtos como catalisadores, eletrônicos, e outros que são produzidos por países desenvolvidos. Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China já dominam a tecnologia de separação desses elementos.

As metodologias mais efetivas para a separação e purificação de metais são aquelas que possuem um grande número de equilíbrios e transferências de fases, como as enumeradas na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Tecnologias de separação e faixas de concentração de trabalho nelas empregadas. Fonte: KENTISH e STEVENS, 2001.

Metodologia	Concentração de trabalho (g L⁻¹)
Extração com solventes	0,5 – 500
Membranas microporosas	10⁻² – 10
Membranas líquidas emulsificadas ou suportadas	10⁻⁴ – 10
Troca-iônica	10⁻⁶ – 1
Biossorventes	10⁻⁶ – 0,1

As técnicas usadas para a separação das TR podem ser classificadas em dois grupos: métodos clássicos e métodos modernos. Os clássicos incluem cristalização fracionada, precipitação fracionada e reações térmicas. O refino comercial continua a usar alguns desses métodos para produzir TR (HEDRICK, 1997). Os métodos modernos envolvem separações líquido-líquido e sólido-líquido, isto é, extração com solventes e troca-iônica, respectivamente (GUIOCHON et al., 2006; HEDRICK, 1997), as quais são responsáveis pela substancial redução dos custos de separação e, por conseguinte, do custo das TR (HEDRICK, 1997).

Preliminarmente, a extração de TR a partir de seus minérios é realizada por processos físicos como separação granulométrica, flotação e separação magnética. O minério é pulverizado a grãos com dimensões na faixa de 1 a 50 mm e sua abertura é promovida com ácido ou base concentrada. Monazita e o xenotímio são atacados com soda; a bastnasita é calcinada e atacada com ácido clorídrico; o ácido sulfúrico é utilizado para a bastnasita e a loparita. A cloração (gás cloro a altas temperaturas) também pode ser aplicada, a qual provém uma mistura de cloretos de TR (*mischmetal*) (ALEX, SURI e GUPTA, 1998; RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, 2006).

Neste ponto a separação é realizada por extração com solventes ou por troca-iônica. A extração com solventes é realizada em baterias de extração, onde a mistura de TR é introduzida em um sistema em contracorrente, resultado de duas zonas de separação em ambos os lados da alimentação: extração e lavagem, envolvendo dezenas de repetições para cada extrator específico, de forma que a efetividade do processo depende do número de estágios e do fator de separação dos metais. O extrator comumente é uma fase orgânica, a partir de agentes quelantes dissolvidos em diluentes orgânicos (RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, 2006; WENLI et al., 2000). Os coeficientes de separação para os extratores de maior seletividade possuem fatores de separação que variam de 2,3 a 2,7 vezes e coeficientes

de partição que variam de 10^6 a 10^7 unidades entre os extremos dos metais TR, responsáveis pela alta seletividade. O coeficiente de partição aumenta com o decréscimo do raio iônico do metal. Em alguns casos, há a presença de um modificador na fase orgânica (alcoóis pesados: C_8-C_{12}), que melhora a hidrodinâmica do sistema (RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, 2006).

Para o tratamento de corpos d'água com baixas concentrações de metais, a troca-iônica é preferencial em relação à extração de solventes (**Tabela 10**), pois nessas condições a extração necessita de grandes quantidades de volume de extratores orgânicos (TEXIER et al., 2002).

1.4 Biossorventes: algas marrons e alginato

Entre as biomassas presentes na literatura há uma grande diversidade de organismos estudados. Micro e macroalgas, fungos e bactérias são os principais biossorventes. O uso de biossorventes provenientes de biomassas tem como atrativo o custo econômico, por utilizarem materiais mais baratos quando comparado às tecnologias convencionais. Outra vantagem econômica é a possibilidade da reutilização de biomassas provenientes de rejeitos industriais – cervejarias, laticínios, indústria farmacêutica, setor sucroalcooleiro – e domésticos – lodo ativado (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; KARNITZ JUNIOR, 2007; PAGNANELLI, VEGLIÒ e TORO, 2004; PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002). Comumente, os estudos de biossorção descrevem aplicações com biomassas em sua forma nativa e com produtos ou subprodutos dessas biomassas, os quais são geralmente biopolímeros (polissacarídeos e glicoproteínas).

O uso de biossorventes oriundos de biomassas microbiais, em sua forma natural, apresenta uma série de problemas, a citar: a dificuldade de separação das células após a biossorção, a perda de massa durante a separação e a baixa resistência mecânica das células (ARICA et al., 2004; SHENG et al., 2008; VEGLIÒ e BEOLCHINI, 1997; VULLO et al., 2008). A imobilização possibilita a obtenção de um material de tamanho mais apropriado, com maior resistência mecânica e com porosidade necessária para a utilização em coluna (SHENG et al., 2008; ZHOU, ZHANG e GUO, 2005). A imobilização ainda permite a recuperação do metal, a reativação da coluna e o seu reuso (ARICA et al., 2004). Biomassas imobilizadas apresentam diminuição da capacidade de biossorção em relação a sua forma nativa: a biomassa *Monoraphidium* sp. apresentou capacidade máxima de biossorção em 1326 mg g^{-1} para a biossorção de lantânio em batelada (PALMIERI, 2001), quando imobilizada em

alginato de bário atingiu valores em torno de 200 mg g⁻¹; esta diminuição deve-se a menor superfície de contato entre a biomassa e a solução (OLIVEIRA, 2004).

Dentre as formas de imobilização utilizadas para bioissorventes a partir de microorganismos convém citar: (a) adsorção a suportes inertes: preparação de biofilmes sobre os suportes; (b) encapsulação em matrizes poliméricas: os polímeros mais utilizados são alginato de cálcio, poliacrilamida, polissulfona e polihidroxietilmetacrilato. Os materiais obtidos a partir da imobilização em alginato de cálcio e poliacrilamida estão na forma de partículas em gel. Aqueles obtidos de polissulfona e polihidroxietilmetacrilato são mais rígidos; (c) ligação covalente a compostos vetores: o composto vetor (carreador) mais comum é a sílica gel; (d) ligação cruzada: a adição de reagentes formadores de ligações cruzadas leva a formação de agregados celulares estáveis. Os reagentes mais comuns são: formaldeído, glutaraldeído, divinilsulfona e mistura formaldeído-uréia (VEGLIÒ e BEOLCHINI, 1997).

Uma importante área que vem sendo desenvolvida é a modificação da superfície de biomassas por agentes químicos com a finalidade de aumentar a capacidade de bioissorção das mesmas pela inserção de grupamentos químicos adicionais (YANG e CHEN, 2008; YU et al., 2007a; YU et al., 2007b). Geralmente, tal procedimento é utilizado para biomassas com baixas capacidades de bioissorção e, em grande parte dos casos, a modificação química provém imobilização celular.

Desde meados da década de 80, foram desenvolvidos alguns processos biossorbitivos em escala comercial, voltados principalmente para a aplicação da bioissorção para fins de biorremediação de efluentes por metais pesados, como descreve Wang e Chen (2009) nos exemplos abaixo:

- (a) B. V. SORBEX, Inc. (Canadá): variados bioissorventes de diferentes tipos de biomateriais provenientes de biomassas como *Sargassum natans*, *Acophylum nodosum*, *Halimeda opuntia*, *Palmira pamata*, *Chondrus crispus* e *Chlorella vulgaris*, que podem adsorver uma ampla faixa de metais e são de fácil regeneração;
- (b) Advance Mineral Technologies Inc. (EUA): bioissorventes baseados em *Bacillus* sp., mas que terminou suas operações em 1988;
- (c) AlgaSORB (Bio-recovery Systems Inc., EUA): biomassa *Chlorella vulgaris* imobilizada em géis de sílica ou poliacrilamida, que adsorve metais de soluções diluídas com concentrações entre 1-100 mg L⁻¹ e pode realizar mais de 100 ciclos bioissorção-dessorção;

- (d) AMT-BIOCLAIM™ (Visa Tech Ltd., EUA): a partir de *Bacillus subtilis* imobilizadas em pérolas de polietileneimina e glutaraldeído, os quais removem metais eficientemente, tais como ouro, cádmio e zinco de soluções cianetadas. O bioissorvente não é seletivo, com alta recuperação de metal (99%) e pode ser regenerado a partir de extrações com NaOH ou H₂SO₄;
- (e) BIO-FIX (U. S. Bureau of Mines, EUA): produzido de uma diversidade de biomassas, incluindo turfa de musgo *Sphagnum*, algas, leveduras, bactérias e/ou flora aquática imobilizadas em polissulfona de alta densidade, seletivo a metais pesados e aplicado em drenagens ácidas. Os metais podem ser eluídos com soluções ácidas de HCl e HNO₃ mais de 120 reciclos.

A biomassa *Sargassum* sp. estudada nesse trabalho pertence às algas *Phaeophyta* (marrons) e pode ser encontrada em várias costas oceânicas, como as de Brasil, Cuba, Austrália, parte dos Estados Unidos e Sudeste Asiático (PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002). As algas apresentam-se como uma grande e diversa variedade de organismos que realizam fotossíntese. A maioria das algas é de tamanho microscópico, contudo diversas possuem forma macroscópica na morfologia. Essas formas macroscópicas são colônias e ocorrem como agregados de células, as quais apresentam funções e propriedades comuns, incluindo os produtos de armazenamento tão bem como as propriedades estruturais de suas paredes celulares (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003).

Várias características são utilizadas para classificar as algas, tais como pigmentos, flagelo, material de reserva, habitat, tamanho, forma e composição da parede celular (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; SIEGEL e SIEGEL, 1973). As algas estão dispersas em três grandes reinos: (a) Monera: *Cyanophyta* e *Prochlorophyta*; (b) Protista: *Rodhophyta*, *Euglenophyta*, *Cryptophyta*, *Phaeophyta*, *Baccilariophyta*, *Haptophyta* e *Dynophyta*; e (c) Plantae: *Chlorophyta*. Os organismos das divisões *Cyanophyta* e *Prochlorophyta* são classificados como bactérias devido às suas estruturas celulares procarióticas que nada tem haver filogeneticamente com as algas, mas eles estão correlacionados com o grupo das algas graças a questões históricas e a características ecológicas, bioquímicas e moleculares em comum. A **Tabela 11** mostra os grupos mais representativos em números de espécies.

Tabela 11 – Alguns grupos de algas e suas características. Fontes: LELE e KUMAR, 2007; SIEGEL e SIEGEL, 1973.

Divisão	Pigmentos	Material de reserva	Maior componente da parede celular	Morfologia	Habitat
<i>Cyanophyta</i> (Algas azuis ou cianobactérias)	Clorofila <i>a</i> , ficobiliproteínas, xantofilas e carotenos	Glicogênio (amido das cianofíceas)	Peptidoglicano	Unicelular; colonial; filamentosa	Águas doce e marinha; terrestre; associadas com outros organismos
<i>Euglenophyta</i> (Euglenas)	Clorofilas <i>a</i> e <i>b</i> , xantofilas e carotenos	Paramilo	Proteína	Maioria unicelular; colonial	Águas doce e marinha; saprófitos
<i>Dynophyta</i> (Algas dinoflageladas)	Clorofilas <i>a</i> e <i>c</i> , xantofilas e carotenos	Amido	Celulose ou sem parede celular	Unicelular	Maioria marinha; água doce; saprófitos; parasitas; associadas com outros organismos
<i>Bacillariophyta</i> (Diatomáceas)	Clorofilas <i>a</i> e <i>c</i> , fucoxantina e carotenos	Crisolaminarina	Frústula de sílica	Unicelular; colonial	Águas doce e marinha; terrestre; saprófitos
<i>Phaeophyta</i> (Algas marrons)	Clorofilas <i>a</i> e <i>c</i> , fucoxantina e carotenos	Laminarina	Alginato	Pluricelular filamentosa, pseudo- parenquimática ou parenquimática	Maioria marinha; água doce
<i>Rhodophyta</i> (Algas vermelhas)	Clorofilas <i>a</i> e <i>d</i> , ficobilinas, xantofilas e carotenos	Amido das florídeas	Polímero de galactose	Unicelular, Maioria Pluricelular filamentosa ou parenquimática	Maioria marinha; água doce
<i>Chlorophyta</i> (Algas verdes)	Clorofilas <i>a</i> e <i>b</i> , xantofilas e carotenos	Amido	Celulose	Unicelular; colonial; filamentosa ou parenquimática	Maioria água doce; marinha; terrestre; saprófitos; associadas com outros organismos

A constituição química das paredes celulares de algas é composta por polissacarídeos neutros (celuloses, hemiceluloses, xilanas, mananas, etc.), polissacarídeos ionogênicos (ácidos urônicos, polissacarídeos sulfatados, polissacarídeos aminados, etc.) e proteínas (aminoácidos livres, peptídeos, peptidoglicanos, glicoproteínas, etc.) (SIEGEL e SIEGEL, 1973). Para aplicações de biofixação, os estudos estão relacionados, principalmente, com as divisões *Chlorophyta*, *Rhodophyta* e *Phaeophyta*.

Geralmente, as paredes celulares de *Phaeophyta*, *Rhodophyta* e em alguns casos de *Chlorophyta* são constituídas de um esqueleto fibrilar e uma matriz amorfa. Como observado na **Figura 1**, a parede celular é formada por duas camadas. A camada mais externa, a matriz amorfa, mantém-se unida à camada mais interna, o esqueleto fibrilar, via ligações de hidrogênio. O esqueleto fibrilar mais comum é a celulose, contudo pode ser constituído de xilana em algumas *Rhodophyta* e *Chlorophyta* ou por xilana e manana em outras *Chlorophyta* (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003). A celulose é um polímero estrutural com fortes ligações de hidrogênio entre suas cadeias (**Apêndice A, Figura A.1**), o que a confere uma alta resistência mecânica e a induz à sua orientação espacial. Estudos estruturais por microscopia eletrônica revelam sua organização em microfibrilas, com diâmetros entre 100 e 200 Å. As microfibrilas ocorrem com uma rede em filamentos mais ou menos curvados. Em geral, sua orientação parece ser randômica, mas uma forma transversal predominante deve também ser exibida. Quando células sofrem um extensivo crescimento no comprimento, elas podem apresentar uma orientação predominantemente longitudinal. A fração da massa de celulose pode ser de 2-10% do peso seco da biomassa (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; SIEGEL e SIEGEL, 1973).

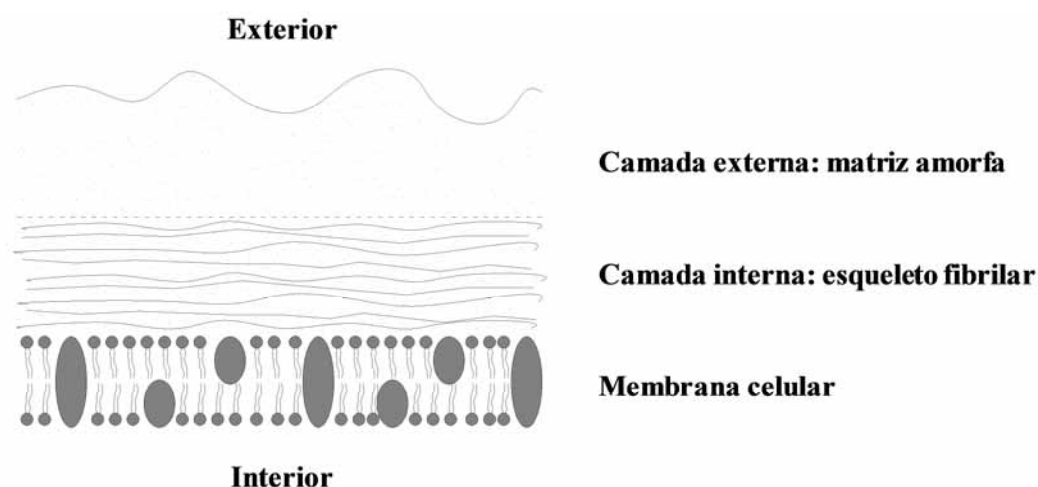


Figura 1 – Estrutura da parede celular de algas marrons.

Em algas *Phaeophyta*, como a biomassa *Sargassum* sp., a matriz amorfa é predominantemente formada por ácido alginico ou alginato, com uma pequena porção de polissacarídeos sulfatados, mais especificamente a fucoïdana (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003). O alginato contribui para a resistência da parede celular, aliada a uma flexibilidade da mesma (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). Mesmo se o alginato está presente na camada mais interna, a celulose permanece como

principal componente estrutural. A fucoidana ocorre não somente na matriz, mas também no esqueleto fibrilar (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003).

A fucoidana ocorre em variadas espécies de algas marrons, com porcentagens de peso seco entre 5 e 20%, sendo mais abundante nas espécies *Fucus* e *Chordaria*. É um polissacarídeo com ramificações éster sulfato, apresentando monômeros de 1-fucose-4-sulfato como maior componente (**Apêndice A, Figura A.2**). A hidrólise ácida também rende porções de D-xilose, D-galactose e ácidos urônicos (HOLTKAMP, 2009).

As carboxilas são os grupamentos funcionais ácidos mais abundantes nas paredes celulares das algas marrons. Eles constituem a maior quantidade de sítios tituláveis por base, em torno de 70% nessas biomassas. A capacidade de adsorção dessas algas está diretamente relacionada à presença desses sítios no polímero de alginato. O segundo grupo funcional das algas marrons é o éster sulfato da fucoidana, o qual representa uma via secundária da bioadsorção, exceto quando o processo é conduzido a baixos valores de pH, onde a ligação dos metais a esses sítios não acontece (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003).

O ácido algínico ocorre em todas as algas marrons. Ele pode estar presente tanto na matriz amorfa da parede celular como no material intracelular e constitui, geralmente, pelo menos 40% do peso seco da alga (sem pré-tratamento) (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). O alginato também pode ser proveniente de polissacarídeos capsulares de bactérias de solo (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; McHUGH, 1987). Sua abundância varia de acordo com espécie de alga, da localidade em que vive e das variações sazonais do clima. Ácido algínico ou alginato (**Figura 2**), o sal do ácido, é o nome dado a uma família de polissacarídeos lineares contendo resíduos 1,4-ligados dos ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G), arranjados de maneira irregular (amorfa), em blocos discretos ordenados ao longo da cadeia como $(-M-)_n$, $(-G-)_n$ e $(-MG-)_n$. A conformação dos monômeros permite o entendimento das propriedades poliméricas no alginato. Análises de difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear do isótopo ^{13}C (^{13}C -RMN) em alginatos revelam conformações de anel $^4\text{C}_1$ e $^1\text{C}_4$ para os resíduos M e G, respectivamente. Assim o alginato contém os quatro tipos possíveis de ligação glicosídica, de acordo com a **Figura 2**: diequatorial (MM), diaxial (GG), equatorial-axial (MG) e axial-equatorial (GM). A variação na afinidade de diferentes metais cresce de acordo com uma maior proporção de resíduos G, isto é, em menores razões M/G para uma mesma variedade de alga (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DAVIS et al., 2003; DAVIS et al., 2004; DeRAMOS et al., 1997; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; McHUGH,

1987). A **Tabela 12** ilustra como a variação da razão M/G influi na capacidade de bioissorção, q , de cádmio em algumas algas marrons.

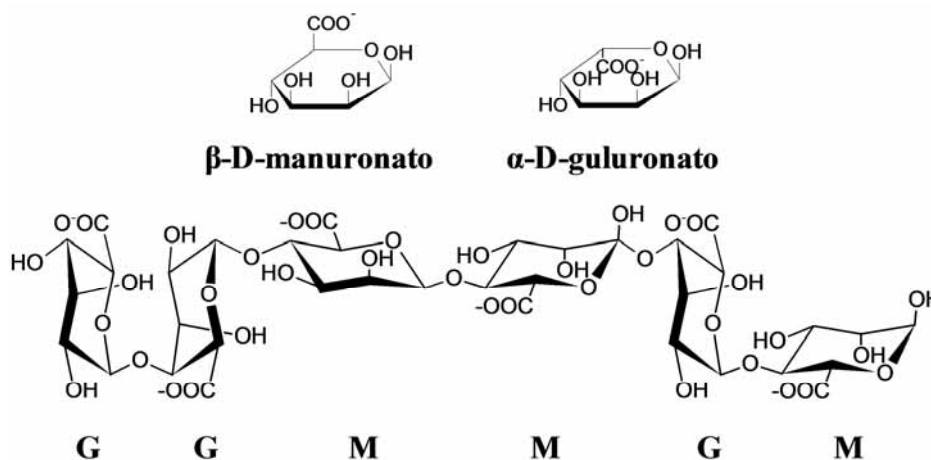


Figura 2 – Estrutura monomérica e polimérica do alginato.

Tabela 12 – Influência da razão M/G na bioissorção de cádmio em algumas algas marrons.
Fonte: DAVIS et al., 2003.

Alga marrom	M/G	q (mmol g ⁻¹)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	1,70	2,01 ± 0,19
<i>Sargassum siliculosum</i>	0,72	1,82 ± 0,05
<i>Sargassum thumbergii</i>	0,25	1,73 ± 0,1

As constantes de dissociação das carboxilas (pK_a) de M e G são, respectivamente, 3,38 e 3,65; com valores semelhantes quando alocadas no biopolímero (ARICA et al., 2004; DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). Um abrupto declínio do pH abaixo destes valores de pK_a causam a precipitação de moléculas de ácido alginico, entretanto uma vagarosa e controlada liberação de prótons pode resultar na formação de um gel de ácido alginico; uma adição de ácido na solução de alginato leva a precipitação dentro de uma faixa de pH relativamente pequena. Esta faixa depende não somente do peso molecular do alginato, mas também na composição química e da sequência. Valores muito baixos de pH favorecerão a precipitação de uma estrutura mais alternada MG. Em valores ótimos, a precipitação de sequências homopoliméricas, as quais são realizadas pela formação de regiões cristalinas estabilizadoras por ligações de hidrogênio. Qualquer troca na força iônica na solução de alginato geralmente terá um profundo efeito, especialmente na extensão da cadeia polimérica e na viscosidade da solução. Em altos valores de força iônica, o alginato pode ser precipitado enriquecido de resíduos M pela alta concentração de sais inorgânicos como o cloreto de potássio (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005).

Polissacarídeos, como o alginato, têm os seguintes atrativos para o uso comercial e científico: possuem baixo custo; são amplamente disponíveis em diversos países; são fontes renováveis, estáveis e hidrofílicos. Eles também possuem propriedades biológicas e químicas como a não-toxicidade, biocompatibilidade, alta reatividade, quiralidade e capacidades de adsorção e quelação (CRINI, 2005).

Todos os alginatos comerciais são extraídos de algas marrons, produzidos principalmente a partir das algas *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria japonica*, *Ecklonia maxima*, *Lessonia nigrescens*, *Durvillea antarctica* e *Sargassum* spp. (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; McHUGH, 1987), principalmente por meio de extração alcalina carbonato de sódio (McHUGH, 1987). A composição e a estrutura seqüencial podem, entretanto, variar de acordo com condições sazonais e de crescimento. A produção industrial de alginatos é restrita a 30.000 toneladas anuais (10% provém de material biossintetizado), devido à produção em cultivares de macroalgas (na China, por exemplo, são produzidos sete milhões de toneladas de *Laminaria japonica* por ano). A exploração tradicional de alginato em aplicações técnicas tem sido baseada em uma larga extensão de conhecimentos empíricos. Entretanto, a expansão desse mercado no futuro próximo será qualitativa e não quantitativa para a *commodity* alginato em produtos mais refinados para áreas como a farmacêutica e a biotecnológica, a demandar maior aprofundamento nas relações entre sua estrutura e suas funções (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). Por exemplo, vale citar que alginatos, em aplicações médicas, livres de contaminantes-traços como proteínas, endotoxinas e fucoidana aumentam sua hidrofiliidade de 19 a 40% e sua viscosidade de 28 a 108%, além de eliminar potenciais contaminantes imunogênicos (TAM et al., 2006).

As aplicações industriais do alginato estão relacionadas com sua capacidade de reter água, e suas propriedades oriundas de sua geleificação, de sua viscosidade, ou de sua ação estabilizadora. A aplicação técnica quantitativamente mais importante do alginato é como modificador de viscosidade em tintas têxteis para impressão, na qual seu uso é bastante popular, pois proporciona um melhor rendimento da coloração aplicada e maiores brilho e uniformidade durante a aplicação. Também é usado para recobrimento de papel, a fim de se obter uma superfície mais uniforme e como varetas de soldagem; neste caso, o alginato fornece estabilidade no estágio seco e funciona como um plastificador durante o processo de extrusão. Na área médica-farmacêutica, durante as últimas décadas, o alginato é estudado em várias aplicações da saúde humana. Alguns exemplos incluem o uso em curativos na forma

tópica, em materiais de impressão dentária e em formulações para prevenção de refluxo gástrico (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; McHUGH, 1987).

Alginatos são usados como aditivos alimentares para melhorar, modificar e estabilizar a textura de alimentos. Usualmente utilizados para reformar/ reprocessar carne para consumo humano e para rações para animais, anéis de cebola, recheios de pimentão em azeitonas, salgados de caranguejo e coquetéis de frutas. Para sua aplicação em compotas, geléias e recheios de frutas, necessita-se uma sinérgica geleificação entre alginato rico em poli-G e pectinas altamente esterificadas. Há ainda o emprego do derivado alginato propileno glicol para estabilizar emulsões ácidas, bebidas de frutas ácidas e a espuma da cerveja (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; McHUGH, 1987).

Sua popularidade aumentou como uma matriz de imobilização em vários processos biotecnológicos, tais como a imobilização de células, enzimas, medicamentos, etc. As aplicações biotecnológicas do alginato são baseadas nos efeitos biológicos do polímero por si próprio ou na sua suave transição sol/gel, esta que possui pouca dependência da temperatura em considerável espectro desta variável, na presença de átomos divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} , por exemplo), os quais permitem o alginato disponível para matrizes de imobilização (DeRAMOS et al., 1997; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). Isso ocorre devido à quelação do metal divalente pelo ácido poligulurônico.

A alta especificidade de resíduos de ácido poligulurônico por metais divalentes é explicada pela sua estrutura em ziguezague (**Figuras 2 e 3**), que acomoda os íons muito facilmente. A conformação das secções poligulurônicas provém um meio multidentado para coordenação, resultado do alinhamento de duas cadeias em torno de sítios de coordenação, com cavidades disponíveis para os metais divalentes, devido à interação entre os elétrons dos átomos de oxigênio presentes no anel dos blocos G. As regiões de dimerização são finalizadas em seqüências polimanurônicas, pois essas regiões possuem baixa afinidade pelos metais por apresentar um meio monodentado. Tal modelo é descrito como *egg-box* (caixa de ovos) e é confirmado por análises de DRX e RMN (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DAVIS et al., 2003; DeRAMOS et al., 1997; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005; IBÁÑEZ e UMETSU, 2002; McHUGH, 1987; NESTLE e KIMMICH, 1996). Mais recentemente, dados obtidos por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) questionam o modelo, sugerindo uma associação lateral das cadeias além da pura dimerização com o aumento da concentração de metal divalente e/ou da quantidade de resíduo G no alginato (DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005).

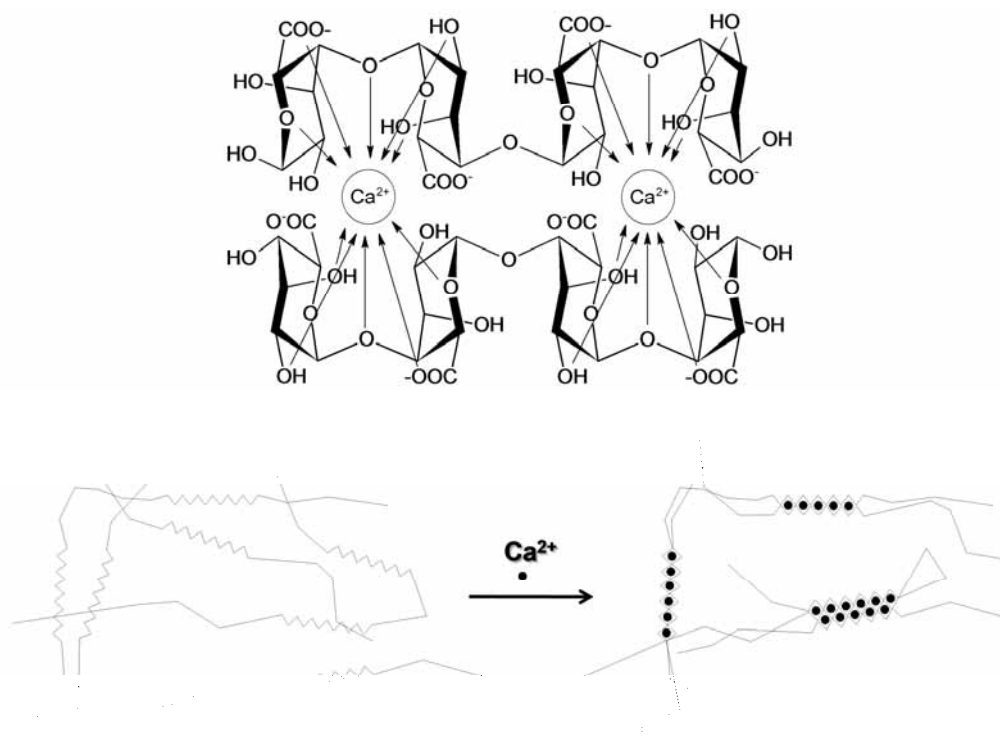


Figura 3 – Representação esquemática da ligação de íons cálcio ao alginato.

A grande eficiência da adsorção em polissacarídeos, tal qual o alginato, é principalmente atribuída a (a) alta hidrofiliicidade dos polímeros devido aos grupos hidroxílicos das unidades monoméricas; (b) presença de um grande número de grupos funcionais; (c) alta reatividade química dos grupos; e (d) estrutura flexível da cadeia polimérica (CRINI, 2005). Os íons trivalentes de TR (ácidos duros de Pearson: íons metálicos alcalinos, alcalinos terrosos, íons de altos estados de oxidação, espécies com baixa eletronegatividade e tamanho pequeno) tendem a reagir prontamente com átomos de oxigênio, enxofre e fósforo (bases duras de Pearson: são espécies que doam elétrons, possuem alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade), tais como os presentes nos revestimentos celulares da alga, de modo que é importante estabelecer se existem diferenças de afinidades entre os elementos selecionados para, então, providenciar uma base para a separação e purificação de lantanídeos através do processo de bioadsorção (THAKUR et al., 2009; DINIZ e VOLESKY, 2005; MODAK e NATARAJAN, 1995).

Alguns estudos acerca da bioadsorção de terras-raras (TR) em alginato mostraram que em ensaios de ^{13}C -RMN houve uma interação menor das TR pelo polímero quando comparada a metais alcalinos terrosos; o que foi atribuído à contribuição de suas moléculas de solvatação (NESTLE e KIMMICH, 1996). Os íons trivalentes das TR em solução são usualmente coordenados por 8 ou 9 moléculas de água em TR leves e pesadas,

respectivamente. Uma vez em presença de átomos doadores de elétrons, estes aquocomplexos de TR formam complexos de esfera interna com a perda parcial ou total das moléculas de água. A partir de experimentos de espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com complexos de glucuronato de lantânio, verifica-se que existem dois mecanismos de complexação que corroboram com as assertivas anteriores: o metal hidratado é coordenado entre os dois átomos de oxigênio do carboxilato (complexos bidentados), além de perceber os elétrons de outros oxigênios do anel glicosídico, com perda parcial (primeiro modelo) ou total (segundo modelo) da água solvatada (FUKS, FILIPIUK e LEWANDOWSKI, 2001). Estes modelos estão ilustrados na **Figura 4**.

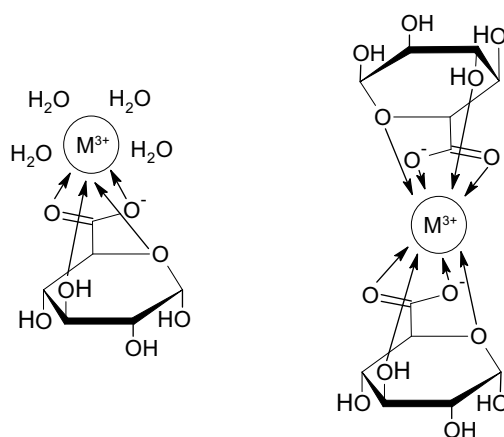


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de complexos de glucuronato de metal terra-rara.

1.5 Bioissorção em sistemas em bateladas

A informação quantitativa chave da bioissorção pode ser obtida a partir de estudos de equilíbrio em bateladas (*batch*) (VOLESKY, 2003). Nestes experimentos são ensaiadas as condições ótimas para a condução de uma bioissorção mais efetiva e podem ser usados para a pesquisa de modelos físico-químicos que descrevem as interações metal-biomassa. Apesar da operação contínua em colunas ser o modo preferencial para ampliar o processo de bioissorção a uma escala piloto (VOLESKY, 2003), os sistemas em batelada serve como pré-estágio para uma avaliação inicial dos fenômenos de adsorção e das condições operacionais antes da aplicação do processo em sistemas contínuos (GADD, 2008). A principal diferença entre os modos de operação refere-se aos fenômenos de transporte envolvidos: nos sistemas em batelada as resistências difusiva e convectiva para a adsorção são pronunciadamente menores em relação aos sistemas em colunas, os quais exibem menores taxas de transferência de massa devido à dependência da combinação de vários fatores.

As modelagens físico-químicas são baseadas na análise da capacidade de bioadsorção (q , de acordo com a equação (1)) como função do tempo de ensaio (cinéticas de bioadsorção) ou da concentração de equilíbrio (isotermas de bioadsorção).

$$q = \frac{(C_0 - C_{EQ})}{M} V \quad (1),$$

onde q é a capacidade de bioadsorção, que representa a quantidade de massa ou matéria adsorvida por unidade de massa de biomassa; V é o volume de solução; C_0 e C_{EQ} são as concentrações inicial e de equilíbrio na fase líquida, respectivamente; e M é a massa de biomassa.

O critério para a escolha de uma equação que descreva uma cinética ou uma isoterma para os dados de capacidade de bioadsorção coletados é baseado no melhor ajuste da curva construída, que é muitas vezes avaliada por análises estatísticas. O modelo escolhido deve ser aquele que reflete melhor os mecanismos de bioadsorção (LIU e LIU, 2008; VEGLIÒ et al., 2003).

Os próximos itens exemplificam o uso de sistemas em batelada tanto para maximizar o desempenho da bioadsorção pela modificação dos parâmetros operacionais, quanto para a modelagem físico-química do processo.

1.5.1 Isotermas de bioadsorção

O estudo do equilíbrio entre as fases sólida e líquida é um dos ramos da termodinâmica que relata a composição de equilíbrio nas duas fases e é representada pela concentração na fase estacionária (expressa em proposições de bioadsorção em termos de capacidade de bioadsorção, q) versus a concentração na fase móvel, ambas no equilíbrio (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006). Usualmente os mecanismos de adsorção e troca-iônica são os mais usados, pois seus conceitos são facilmente estendidos a outros mecanismos de retenção de metais. Os modelos de adsorção em equilíbrio sólido-líquido são derivados de modelos em equilíbrio gás-sólido, a partir da isoterma de Gibbs e assumindo uma equação de estado para a fase adsorvida. A **Tabela 13** ilustra alguns modelos de adsorção abordados na literatura.

Tabela 13 –Exemplos de modelos físico-químicos de adsorção. Fonte: VOLESKY, 2006.

Isoterma	Equação	Vantagens	Desvantagens
Langmuir	$q = \frac{q_{MAX} b C_{EQ}}{1 + b C_{EQ}}$	Parâmetros Interpretáveis	Não é estruturada; Monocamada de adsorção
Freundlich	$q = K_F C_{EQ}^{1/n}$	Expressão simples	Não é estruturada; Não ajustável
Combinação Langmuir-Freundlich	$q = \frac{q_{MAX} b C_{EQ}^{1/n}}{1 + b C_{EQ}^{1/n}}$	Combinação das equações acima	Desnecessariamente Complicada
Radke-Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{a C_{EQ}} + \frac{1}{b C_{EQ}^\beta}$	Expressão simples	Empírica, utiliza três parâmetros
Reddlich-Peterson	$q = \frac{a C_{EQ}}{1 + b C_{EQ}^n}$	Aproximação de Freundlich para altas concentrações	Sem vantagens Especiais
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$q = \frac{B C Q^0}{(C_s - C)[1 + (B - 1)C/C_s]}$	Adsorção multicamadas; Ponto de inflexão	Sem equivalente para capacidade total de acúmulo

Estes modelos diferem quanto à quantidade de camadas adsorvidas, às interações entre os sítios de ligação e o metal (adsorvente-adsorbato, adsorbato-adsorbato, adsorvente-adsorvente) e à possibilidade da utilização das constantes de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. A modelagem matemática não descreve a forma como ocorrem os mecanismos de acúmulo do metal, devido à complexidade química da superfície celular; contudo, fornecem parâmetros que permitem avaliar tanto o rendimento da biomassa durante a bioadsorção, como a capacidade máxima de adsorção do metal pela biomassa e a afinidade entre os íons metálicos e os sítios de ligação (KRATOCHVIL e VOLESKY, 2000).

Os modelos mais aplicados em bioadsorção são os de Langmuir e de Freundlich, os quais foram avaliados nesta Tese. O modelo de Freundlich sugere monocamadas de adsorção, onde ocorrem interações adjacentes entre moléculas que estão adsorvidas: a distribuição da energia dos sítios de adsorção é heterogênea, devido à diversidade dos sítios de ligação e a natureza dos íons metálicos adsorvidos, livres em solução ou em espécies hidrolisadas. O modelo de Langmuir sugere uma monocamada de adsorção com distribuição homogênea de sítios e energias de adsorção, sem interações entre as moléculas adsorvidas (SELATNIA et al., 2004). O modelo de Langmuir é descrito pela equação (2) para sistemas monometálicos.

$$q = \frac{q_{MAX} b C_{EQ}}{1 + b C_{EQ}} \quad (2),$$

onde q é a capacidade de bioadsorção da biomassa em um dado instante do ensaio, que representa a quantidade de metal acumulada por unidade de massa de biomassa; q_{MAX} é a

capacidade máxima de bioadsorção da biomassa, que é alcançada quando seus sítios de ligação estão saturados; b é uma constante que representa a afinidade entre o metal e a biomassa; e C_{EQ} é a concentração de equilíbrio do metal. O modelo de Freundlich, por sua vez, é expresso pela equação (3) em sistemas monometálicos.

$$q = K_F C_{EQ}^{1/n} \quad (3),$$

onde K_F é uma constante que está associada à afinidade da biomassa pelo metal; e n corresponde ao número de monocamadas adsorvidas.

A bioadsorção de metais, na maioria dos casos de isotermas de equilíbrio, é descrita por isotermas tipo-I de Brunauer-Emmet-Teller, as quais possuem formato hiperbólico (GUIOCHON et al., 2006). A forma geral da curva $q = f(C_{EQ})$ está ilustrada na **Figura 5**

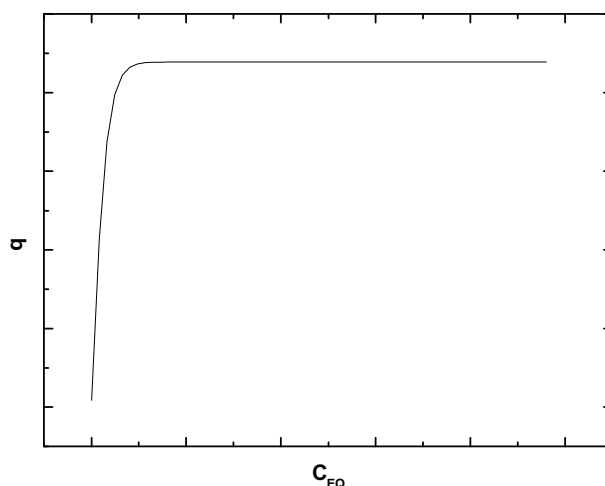


Figura 5 – Curva típica de uma isoterma de adsorção.

Obviamente, esses modelos apresentados não explicam os mecanismos de acúmulo de metais devido à complexidade dos sistemas biológicos, mas fornecem parâmetros que são utilizados para avaliar o desempenho da bioadsorção (PALMIERI, 2001). Além disso, tais modelos são aplicados para sistemas monometálicos; no caso de sistemas com mais de uma espécie metálica, os modelos matemáticos devem ser modificados de modo a levar em conta a competição dos metais pelos sítios de ligação (AKSU e AÇIKEL, 2000). Algumas aproximações estão dispostas na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Exemplos de modelos físico-químicos multicomponentes de adsorção. Fonte: VOLESKY, 2006.

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

1.5.2 Cinéticas de bioadsorção

Quando analisamos a variação de q com o tempo (t), obtemos a cinética de bioadsorção que representa a velocidade de acesso do metal à superfície da biomassa. Sua curva característica ($q = f(t)$), geralmente, possui formato empírico semelhante a $q = f(C_{EQ})$; representado na **Figura 5**. A cinética de adsorção é controlada principalmente por processos convectivos e difusivos: (a) transferência do metal em solução para os limites da superfície do adsorvente; (b) transferência do metal da superfície do adsorvente para sítios ativos intrapartículas; (c) remoção do íon metálico em solução pelos sítios ativos via complexação, adsorção e precipitação intrapartículas. Os passos (a) e (b) representam as resistências às transferências de massa convectiva e difusiva, e o (c) é rápido, sendo a fase não-limitante da velocidade de bioadsorção (SELATNIA et al., 2004).

Os modelos físico-químicos cinéticos para a bioadsorção também são exaustivamente referenciados na literatura, seja em estudos de cinética reacional com formação de produtos, seja em estudos de cinética de adsorção. Dentre os mais estudados em bioadsorção estão os modelos avaliados nesse trabalho: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas, que são representados, respectivamente, pelas equações (4), (5) e (6).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{EQ} - q_t) \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{EQ} - q_t)^2 \quad (5)$$

$$q_t = 2C_0S\sqrt{\frac{D}{\pi}}t \approx k_i t^{0,5} \quad (6),$$

onde q_t é a capacidade de bioadsorção em um dado instante t do ensaio; t é o tempo decorrido de ensaio; q_{EQ} é a capacidade de bioadsorção no equilíbrio; k_1 e k_2 são constantes que representam as taxas de acesso do metal à biomassa, respectivamente, nos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens; C_0 é a concentração inicial de metal; S é área superficial específica do adsorvente; D é o coeficiente de difusão obtido através da lei de Fick; e $k_i = 2C_0S\sqrt{D/\pi}$ é a constante que representa a taxa de adsorção controlada por difusão.

1.5.3 Influência do pH na especiação química

Geralmente a bioadsorção realizada em baixos valores de pH (valores menores que 2,0) tem um acúmulo de metal não-efetivo, pois a alta concentração de íons hidrônio acarreta na competição destes com os metais pelos sítios de ligação na biomassa. Ademais, os grupos ácidos dos revestimentos celulares em baixo pH devem estar protonados, conforme se observa em seus valores de pK_a na **Tabela 1**.

A bioadsorção de íons metálicos aumenta quando os grupos ácidos tendem a estar desprotonados a partir de seus pK_a (**Tabela 1**) e as espécies metálicas apresentam uma especiação química que provém maior desempenho na adsorção. No caso da bioadsorção de terras-raras (TR), a **Figura 6** apresenta o comportamento da adsorção em função do pH para a bioadsorção de lantânio por *Sargassum fluitans*.

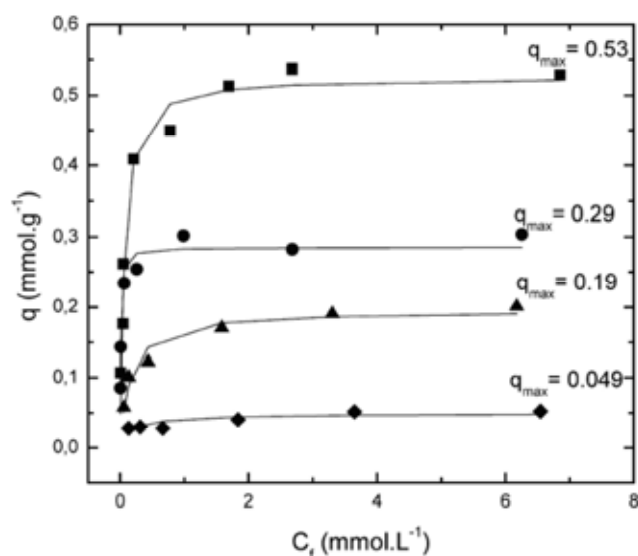


Figura 6 – Isotermas de biossorção em diferentes valores de pH para sulfato de lantânio em *Sargassum fluitans*. Legenda: (♦) pH 2; (▲) pH 3; (●) pH 4; (■) pH 5. Fonte: PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002.

A **Figura 6** mostra que a capacidade de biossorção é mais efetiva em valores crescentes de pH (2,0 a 5,0) porque o número de ligantes negativos é aumentada e, conseqüentemente, o aumento da atração entre os ligantes negativos e os cátions metálicos. O pH ótimo para espécies de *Sargassum* é encontrado em torno de 5,0. Neste valor de pH, os pK_a s das carboxilas dos grupos M e G do alginato (3,38 e 3,65, respectivamente) estão suprimidos; assim, todos os sítios carboxilas devem ser mais disponíveis para a adsorção. Quanto à especiação das TR, todas têm comportamento similar nas distintas faixas de pH, e será exemplificada para o lantânio, segundo a **Figura 7**: (a) em $pH < 6,0$ prevalece a presença de La^{3+} ; (b) em aproximadamente $6,0 < pH < 9,5$ há a geração de $La(OH)^{2+}$ e $La(OH)_2^+$, que permanecem solubilizadas ou suspensas em solução; e (c) a partir de $pH \sim 8,5$ ocorre a precipitação de hidróxido de lantânio.

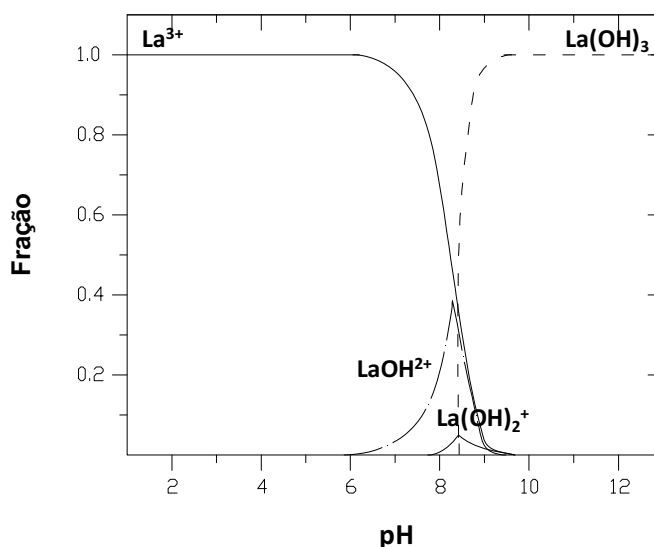


Figura 7 – Especiação química de lantânio em solução aquosa: fração molar em função do pH.

1.5.4 Bioissorção na presença de contra-íons

A ligação de íons terras-raras (TR) por algas é influenciada por outras espécies iônicas, como a presença de ânions em solução. Como exemplo, tem-se a bioissorção de lantânio em solução com íons cloreto ou sulfato, segundo a **Figura 8**: a um mesmo pH verificou-se maiores valores de capacidade máxima de bioissorção (q_{MAX}) para a bioissorção na presença de cloreto em detrimento dos obtidos com sulfato.

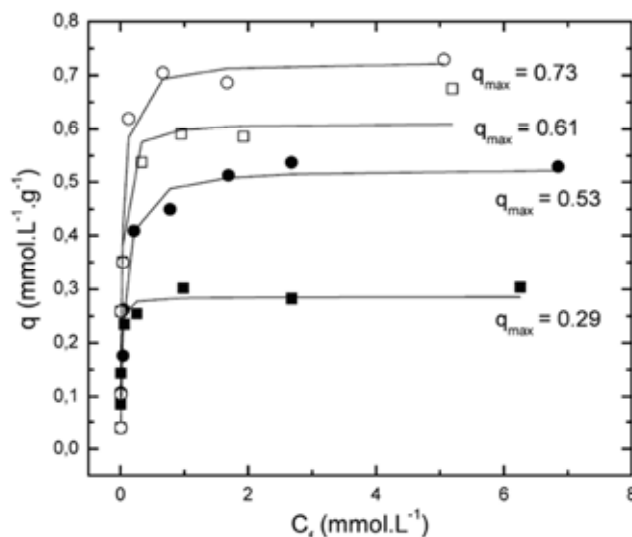


Figura 8 – Isotermas de adsorção a pHs 4 (quadrados) e 5 (círculos) para sulfato (símbolos fechados) e cloreto (símbolos abertos) de lantânio em *Sargassum fluitans*. Fonte: PALMIERI, VOLESKY e GARCIA, 2002.

Em íons lantanídeos, a formação de complexos com cloreto e sulfato afeta a esfera de coordenação do metal, levando a uma influência na carga líquida do cátion. É reportado que

os íons cloreto têm um caráter de esfera externa com menor perturbação na esfera de hidratação em relação a outros íons como sulfato e carboxilato, que apresentam um caráter de esfera interna mais pronunciado na formação de complexos com lantânio. Os maiores valores de capacidade de bioissorção de lantânio na presença de cloreto podem sugerir que as pequenas perturbações provocadas pelos ânions cloreto, no interior da esfera de coordenação, facilitam a interação entre os grupos carboxilatos do alginato presentes na biomassa (CHOPPIN e RIZKALLA, 1994).

1.5.5 Dessorção

Além da concentração do metal pela biomassa (bioissorção), há o interesse na recuperação do metal a partir da mesma. Para tanto, realiza-se o processo de dessorção do metal, cujo objetivo é enfraquecer a ligação metal-biomassa, de maneira que o dessorvente deve possuir uma afinidade com o metal maior que a do bioissorvente (MODAK e NATARAJAN, 1995). Geralmente, podem ser utilizados como dessorventes ácidos minerais diluídos e agentes complexantes. Tanto melhor será a dessorção quanto maiores forem: a capacidade de remoção da biomassa (quantidade de metal adsorvido na biomassa removido a partir de grandes volumes de solução metálica) e a concentração do metal no dessorvente (isto é, em um menor volume de solução). Uma variedade de resinas orgânicas sintéticas exhibe altos fatores de concentração, como a estudada por Agrawal, Kaur e Menon (1999), obtida da síntese de ácidos poliestireno-*p*-hidroxiamínicos, que apresentou, após percolação de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, um fator de 100 vezes de concentração a partir de soluções de TR a 3,0 ppm.

1.5.6 Imobilização de biomassa microbiana e influência da concentração de biomassa na bioissorção

Alguns estudos foram realizados para a bioissorção de terras-raras (TR) pela microalga *Monoraphidium* sp. (MACEDO, 2002; OLIVEIRA, 2004; PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000; PALMIERI, 2001). O interesse nesta alga verde é baseado nos altos valores de capacidade máxima de bioissorção (q_{MAX}) para várias TR (por exemplo, 1510 mg g^{-1} para neodímio) e nas condições simples de cultivo dessa biomassa. Contudo, a aplicação de biomassas microbianas em sua forma nativa é limitada, conforme anteriormente explanado no **item 1.4**. Dessa forma, suportes para imobilização foram investigados a fim de se permitir o uso da microalga para proposições de bioissorção, tais como: fitas de PVC, cilindros de vidro, e pérolas de alginatos de cálcio e bário (MACEDO, 2002). Entre estes suportes, as pérolas de alginato apresentaram melhores resultados tanto na imobilização efetiva da biomassa quanto

no desempenho da bio sorção, principalmente para géis produzidos na presença de bário, pois eles não mostram problemas de estabilidade em baixo pH; enquanto que com cálcio, as pérolas tendem a se deformar em soluções ácidas. A **Figura 9** ilustra a imobilização de *Monoraphidium* sp. em pérolas de alginato de bário a diferentes concentrações de biomassa, e a **Figura 10**, a cinética de bio sorção de lantânio para estes bio sorventes.



Figura 9 – Imobilização da biomassa *Monoraphidium* sp. em alginato de bário (2%). Concentração celular: (a) sem células; (b) 5.0 mg mL⁻¹; (c) 10 mg mL⁻¹; e (d) 20 mg mL⁻¹. Fonte: MACEDO, 2002.

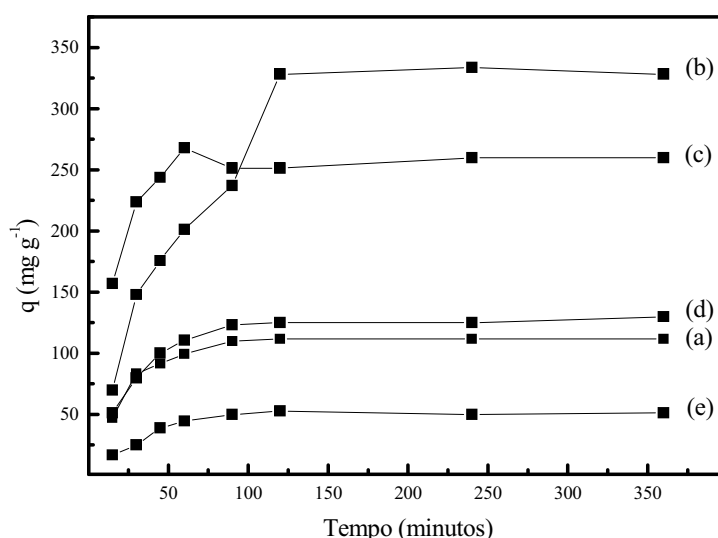


Figura 10 – Cinéticas de bio sorção de lantânio por biomassa *Monoraphidium* sp. imobilizada em gel de alginato de bário (2%) usando as massas celulares: (a) 25 mg; (b) 50 mg; (c) 100 mg; (d) 200 mg; e (e) 500 mg. Fonte: MACEDO, 2002.

Na **Figura 10** se observa que a massa celular que permite uma bio sorção mais apropriada foi a de 50 mg. Nesta, a capacidade máxima de bio sorção (q_{MAX}) foi de aproximadamente 330 mg g⁻¹. Apesar de células imobilizadas apresentarem menores capacidades de bio sorção do que células livres, os valores são relevantes, uma vez que se têm baixos custos na produção dessa biomassa.

1.6 Bio sorção em colunas de leito fixo

Apesar da bio sorção em batelada nos fornecer parâmetros para entender as interações metal-biomassa e selecionar as melhores condições operacionais, os procedimentos em

colunas são geralmente o modo preferencial de aplicação da bioadsorção para a ampliação do processo a um piloto industrial, uma vez que o processo pode ser conduzido de forma contínua (VOLESKY, 2003; VIEIRA et al., 2008). Em relação a outros tipos de reatores – tais como reatores em batelada, de tanques contínuos agitados e colunas de leito fluidizado – os de leito fixo possuem uma série de vantagens: possuem operação simples, atingem grandes rendimentos e podem ser facilmente escalonadas a partir de procedimentos em escala laboratorial (BORBA et al., 2006; BORBA et al., 2008; VALDMAN et al., 2001; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; VIJAYARAGHAVAN e PRABU, 2006). O uso de colunas de leito fixo permite se evitar dificuldades de separação entre a biomassa e o efluente (KENTISH e STEVENS, 2001). Esse procedimento experimental tem como etapa limitante a transferência de massa do metal em solução para o bioadsorvente, já as reações de adsorção não limitam o processo, devido a sua rápida cinética (AKSU, 2001; CRINI, 2005; VOLESKY, 2001).

Como visto anteriormente, os bioadsorventes têm vários mecanismos para concentrar um metal, mas para perspectivas de bioadsorção em colunas, estes mecanismos são aproximados, principalmente, em troca-iônica e adsorção. As separações cromatográficas por colunas de troca-iônica ocorrem por duas vias: a análise frontal e a eluição cromatográfica.

1.6.1 Bioadsorção em colunas: análise frontal e curvas de ruptura

Na análise frontal, a adsorção do metal é conduzida para um volume de solução de amostra percolado pela coluna, que forma uma zona mista de íons metálicos que se estende a uma distância ao longo da coluna, de acordo com as interações individuais e competitivas desses metais com o adsorvente. A zona mista é composta por uma série de equilíbrios entre íons na fase líquida e íons retidos, na sólida, que se move através da coluna sem alterar seu volume. Depois que a zona é deslocada a uma distância suficiente ao longo da coluna, é atingido um equilíbrio, no qual os componentes são resolvidos em diferentes alturas, isto é, em zonas enriquecidas por cada componente (FRITZ, 2004). Assim, quanto maior a interação de um metal pelo adsorvente maior será sua retenção, e menor a distância que este percorre através da coluna; dessa maneira, quanto mais distintas as afinidades dos metais percolados pelo adsorvente, melhor é a possibilidade do sistema resolver os metais em alturas diferenciadas.

Comumente, o desempenho da análise frontal é quantificado e modelado matematicamente a partir da aplicação de aproximações e condições de contorno em equações

de balanço material não-lineares, baseadas, principalmente, no modelo de equilíbrio dispersivo (GUIOCHON et al., 2006). O modelo assume a adsorção dos componentes em coluna como um não-equilíbrio, que é tratado dentro de um termo de dispersão axial aparente, onde se considera que os coeficientes de dispersão dos componentes permanecem constantes. A coluna é considerada unidimensional e radialmente homogênea, ou seja, as propriedades são constantes em uma mesma secção transversal. Quando uma coluna de leito fixo é ocupada por um fluido com velocidade linear constante, o balanço de massa diferencial envolvido é dado pela equação (7).

$$\frac{\partial q(t, z)}{\partial t} + v \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q(t, z)}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} = 0 \quad (7),$$

onde t é o tempo; z é a coordenada axial com origem na entrada da coluna; v é a velocidade linear; $(1 - \varepsilon)/\varepsilon$ é a razão de fase (volume da fase móvel/volume da fase estacionária), onde ε é a porosidade do adsorvente, isto é, a fração de vazios da coluna; e D_L é um parâmetro que inclui as contribuições da dispersão axial devido à difusão molecular, a não-homogeneidade do fluxo (difusão de eddy) e a tortuosidade do leito.

O primeiro termo da equação (7) refere-se à acumulação na fase móvel; o segundo, aos fenômenos convectivos; o terceiro, à acumulação na fase estacionária; e o último, aos fenômenos difusivos. Algumas aproximações devem ser realizadas: (a) para que a coluna seja considerada radialmente homogênea, ela requer que a operação seja isotérmica ou isobárica; (b) a compressibilidade da fase móvel é negligenciável entre 0 e 200 bar para a maioria dos casos, se o volume for alterado entre 0,5 e 2 %; (c) a viscosidade da fase móvel é considerada constante; (d) desde que a bomba forneça uma vazão constante, a velocidade da fase móvel é considerada constante; (e) o parâmetro D_L é constante; (f) o volume molar parcial dos componentes da amostra é constante em ambas as fases; (g) o solvente não é adsorvido; (h) condições operacionais constantes: temperatura, pressão, vazão, parâmetros físico-químicos, porosidades; etc. (GUIOCHON et al., 2006).

Diversas são as variáveis que influenciam no processo de adsorção, as quais podem ser modificadas para a obtenção de uma adsorção mais efetiva e/ou uma separação com melhor resolução dos componentes. Dentre os parâmetros, pode-se citar: (a) geometria da coluna, considerando a altura do leito e sua área de secção transversal; (b) homo/heterogeneidade do adsorvente; (c) diâmetro das partículas, porosidade, empacotamento e tortuosidade do leito; (d) dispersão axial e radial; (e) número de pratos teóricos; (f) concentração e composição do

soluto nas fases móvel e estacionária; (f) presença de aditivos na alimentação; (g) velocidade de alimentação da coluna; (h) pressão e temperatura; etc. (GUIOCHON et al., 2006).

Em isotermas de bioadsorção, os perfis de concentração nas fases líquida e sólida variam no espaço e no tempo. Dessa forma, o desenvolvimento e o desempenho de colunas de adsorção são difíceis de alcançar sem uma modelagem quantitativa aproximada da equação (7). Partindo da perspectiva dessa modelagem, o comportamento de uma coluna de leito fixo pode ser descrito em termos de um perfil da concentração do efluente em função do tempo ($C/C_0 = f(t)$, onde C e C_0 são as concentrações no eluato e eluente, respectivamente), isto é, pela curva de ruptura (*breakthrough curve*), apresentada na **Figura 11** (NADAFFI et al., 2007). O formato da curva é o de uma sigmóide e é determinada pela forma da isoterma de equilíbrio, ou seja, é influenciada pelos processos de transporte e pela natureza do adsorvente (Chu, 2003).

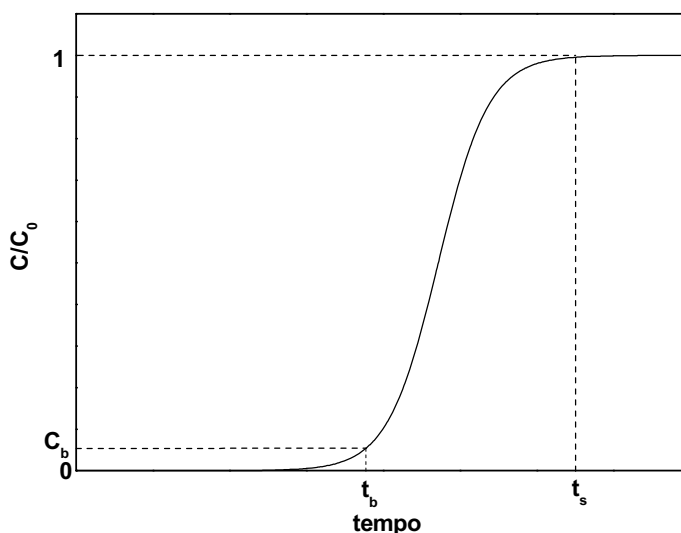


Figura 11 – Representação esquemática de uma curva de ruptura.

Nas curvas de ruptura (**Figura 11**) são determinados os tempos de ruptura (t_b) e saturação (t_s). O tempo de ruptura é o instante no qual efetivamente o metal é liberado no eluato, e o de saturação corresponde ao instante que a biomassa está saturada pela massa de metal. A ruptura é arbitrariamente aferida no instante em que $C/C_0 = 0,05$; enquanto a saturação, idealmente no instante em que $C/C_0 = 1,0$; comumente t_s é considerado em valores de C/C_0 entre 0,90-0,95. Qualquer sistema projetado em colunas é baseado na predição acurada do tempo de ruptura sob dadas condições específicas de operação. Quando a concentração no eluato atinge um nível pré-definido, a operação da coluna é finalizada; neste ponto o processo de regeneração pode ser realizado a fim de se ativar a coluna para um próximo ciclo de operação (KENTISH e STEVENS, 2001). Ao se investigar as alternativas

para a separação de espécies metálicas, o tempo de ruptura é crucial, pois representa a interação entre o metal e biomassa: quanto maior for, maior será a interação, isto é, maior será o tempo de sua efetiva eluição.

A variação de t_b e t_s ao longo do tempo depende da capacidade da coluna em referência a quantidade de metal aplicado à coluna. Uma adsorção mais eficiente será obtida quanto maior for a inclinação da curva de ruptura, ou seja, quanto menor for o intervalo entre t_b e t_s (CHU, 2003). Este intervalo corresponde à extensão da zona de transferência de massa (ZTM) no leito (NADAFFI et al., 2007), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre, como pode ser visto na **Figura 12**. Portanto, a eficiência da coluna será melhor para menores valores de altura da ZTM, indicando um comportamento próximo à idealidade; no caso, uma função “degrau” com inclinação ortogonal e intervalo entre t_b e t_s tendendo a zero.

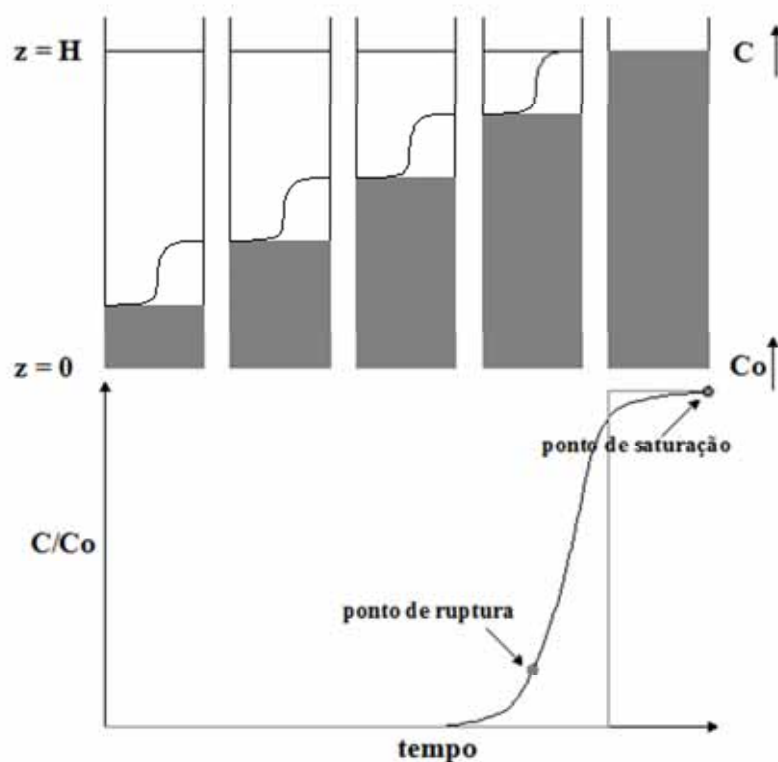


Figura 12 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo. Legenda: comportamento (—) ideal e (---) real.

Diversas derivações podem ser usadas a partir do balanço de massa na equação (7) para se projetar curvas de ruptura, tais como os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson. Alguns destes modelos são descritos em função de parâmetros operacionais e cinéticos (por exemplo, Thomas e Bohart-Adams); outros são descritos por ajustes puramente matemáticos, segundo a função exponencial da sigmóide (por exemplo, Yoon-Nelson). As equações (8), (9) e (10) representam os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, respectivamente.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_{MAX}M - C_0V)\right)} \quad (8)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_{BA}\left(\frac{aL}{u} - C_0t\right)\right)} \quad (9)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \quad (10),$$

onde k_{Th} é a constante de Thomas; Q é a vazão volumétrica da alimentação da coluna; k_{BA} é a constante de Bohart-Adams; a é a capacidade de saturação por unidade de volume de leito empacotado; L é a altura empacotada; u é a velocidade superficial; k_{YN} é a constante de Yoon-Nelson; e τ é o tempo requerido para a concentração atingir 50% da saturação.

1.6.2 Dessorção em colunas: eluição cromatográfica e reuso da biomassa

Durante a dessorção em coluna, além da simples recuperação dos metais, pode-se operar, em condições selecionadas, a eluição cromatográfica (DINIZ et al., 2006). Nesta, o eluente irá deslocar os metais dos sítios de ligação na coluna até o final da zona mista da amostra. Os íons deslocados passam pela totalidade da zona mista e são conduzidos ao menor limite entre essa zona e o restante da coluna (NADAFFI et al., 2007). Depois que a zona mista é deslocada a uma distância suficiente ao longo da coluna, é atingido um equilíbrio no qual os componentes da amostra são resolvidos em zonas distintas, cada uma contendo os íons separados (FRITZ, 2004). Tal deslocamento é resultado do simples arraste dos componentes previamente resolvidos na análise frontal. Dependendo da solução deslocadora, esta pode apresentar maior ou menor afinidade pelos solutos adsorvidos, de maneira que há a possibilidade do uso da etapa a fim de promover uma separação mais efetiva dos componentes. A eluição cromatográfica é dependente das variáveis citadas anteriormente para

a análise frontal e da composição e concentração da solução deslocadora. O perfil da dessorção é dado na forma de bandas/picos, cuja modelagem, geralmente, não está associada diretamente aos fenômenos de transferência de massa implícitos, mas a aproximações matemáticas por funções gaussianas modificadas ou não exponencialmente (GUIOCHON et al., 2006).

A partir da dessorção do metal, outro aspecto muito importante é a capacidade de reutilização do bioissorvente para vários ciclos bioissorção-dessorção em colunas, de acordo com o balanço “custo-benefício” entre a perda da capacidade de bioissorção durante as etapas de dessorção – devido à agressão da estrutura da biomassa – e o rendimento operacional de recuperação do metal (DINIZ et al., 2006; GADD, 2008; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2006; GUPTA e RASTOGI, 2008; VOLESKY, WEBER e PARK, 2003). Experimentos realizados para bioissorção de neodímio em três ciclos por Oliveira (2007), mostram que a acumulação de metal decai em 22% do primeiro para o terceiro ciclo, que é atribuído à destruição parcial dos sítios de ligação por HCl 0,05 mol L⁻¹, e aos sítios bloqueados por neodímio fortemente adsorvido.

As perdas no desempenho de adsorção durante vários ciclos podem ter inúmeros de motivos. Podem ser causadas por modificações na química e na estrutura do bioissorvente (GUPTA e RASTOGI, 2008), tão bem como pelas mudanças nas condições de acesso do dessorvente ao metal e de transferência de massa. Contaminantes-traço na água de lavagem e no dessorvente podem acumular na biomassa e bloquear os sítios de ligação ou afetar a estabilidade dessas moléculas (VOLESKY, WEBER e PARK, 2003).

2. OBJETIVOS

Estudar a bioissorção de soluções sintéticas de metais terras-raras (TR) com a biomassa *Sargassum* sp. e avaliar a separação de misturas desses metais, de acordo com os seguintes itens:

- (a) Experimentos de bioissorção em batelada: determinação das isotermas e cinéticas de bioissorção, e análise de modelos físico-químicos que possam descrever o fenômeno, pela obtenção de parâmetros para a avaliação das interações metal-biomassa;
- (b) Estudo dos mecanismos de interação metal-biomassa por técnicas diversas, a fim de indenticar os grupos químicos envolvidos na bioissorção assim como os meios pelos quais a realizam, de maneira a fornecer um maior entendimento do processo a partir da análise das características estruturais desses grupos na adsorção;
- (c) Ensaio de bioissorção em colunas: estudar a concentração e recuperação das TR, bem como a possibilidade da utilização do processo para a separação destes metais, através da avaliação da análise frontal (bioissorção) e da eluição deslocadora (dessorção).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Pré-tratamento da biomassa *Sargassum* sp.

Foi utilizada no trabalho a alga marinha *Sargassum* sp., coletada no litoral do Rio Grande do Norte, e gentilmente cedida pelo Dr. Wilson Cervi da Costa, da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Poços de Caldas-MG. Essa biomassa foi, então, pré-tratada a fim de se removerem metais e compostos adsorvidos provenientes do mar.

A biomassa nativa foi cortada e separada por análise granulométrica. As partículas com tamanho igual ou superior à malha de peneira de 0,50 mm foram reservadas. Estas partículas foram lavadas com água destilada e deionizada por duas vezes. Em seguida, foram realizadas duas lavagens com HCl 0,02 mol L⁻¹ e lavagens com água destilada e deionizada até pH $\approx$ 3,0. Todas as lavagens foram realizadas em períodos de uma hora cada, a uma dosagem de bioissorvente de 10 g L⁻¹. Após o tratamento, a biomassa foi seca em estufa a 50°C por 12 horas. Após a secagem, a biomassa foi novamente picada e peneirada na supracitada malha.

3.2 Soluções de terras-raras e determinação da concentração metálica

As soluções de terras-raras (TR) usadas foram preparadas a partir dos óxidos de lantânio (III), praseodímio (III,IV), neodímio (III), samário (III), európio (III) e gadolínio (III) – todos Aldrich, 99,9%, com massas estimadas para concentração de solução-estoque de TR a 5,0 g L⁻¹.

Para a preparação das soluções-estoque, os óxidos foram calcinados a 900 °C por 3 horas para remoção de possíveis carbonatos contaminantes. Os óxidos calcinados foram solubilizados com pequenas alíquotas de HCl concentrado sob aquecimento. Após a solubilização, as soluções-estoque foram padronizadas. Para os ensaios de bioissorção as soluções utilizadas foram obtidas pela diluição das soluções-estoque, com ajuste para pH 5,0 com HCl e NaOH diluídos.

As concentrações das TR nos padrões e na maioria dos ensaios em bateladas foram determinados por titulação complexométrica com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), preparado de solução-padrão (Tec-Lab[®], Hexis) a 0,10 mol L⁻¹. A determinação foi realizada com a adição de 20,0 mL de tampão acetato/ácido acético (pH $\approx$ 6,00) e indicador alaranjado de xilenol (Labsynth, Synth) às soluções contendo TR. O indicador foi preparado na

concentração 0,10% (m/m) em solução etanol-água (1:1); sua viragem ocorre quando a amostra passa da coloração rosa para a amarelada. A determinação da concentração de TR em todas as padronizações e amostragens foi realizada por média de triplicata de titulações complexométricas.

As concentrações das TR para os ensaios de bioissorção em bateladas para samário e praseodímio e, em colunas para lantânio e neodímio foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com o espectrômetro JY 2000 (Jobin-Yvon, Longjumeau, França) na Ecole des Mines d'Alès (Alès, França), sob a supervisão do Dr. Eric Guibal. A calibração do ICP-OES foi feita com três diferentes soluções-padrão de TR (5,0, 10 e 50 mg L⁻¹), com linhas de emissão em 359,260, 395,220, 398,852 e 414,311 nm, para samário, neodímio, lantânio e praseodímio, respectivamente. A determinação da concentração de TR foi realizada por média de triplicata para cada condição.

3.3 Ensaios em bateladas

Foram realizados ensaios em bateladas na presença de uma (lantânio, neodímio, európio, gadolínio, samário e praseodímio) ou duas TR (samário e praseodímio) em solução. Os ensaios foram conduzidos em frascos de 125 mL contendo 0,100 ± 0,020 g de biomassa e 50 mL de solução de TR em pH 5,0 ± 0,1, mantidos sob agitação de 150 rpm e temperatura de 30°C. Cada condição analisada foi realizada em triplicata. O cálculo da capacidade de bioissorção (q) é dado pela equação (1).

3.3.1 Cinéticas de bioissorção

Para os experimentos em sistemas de bioissorção monometálicos, as concentrações iniciais (**Apêndice B**) foram de cerca de 90 mg L⁻¹, para lantânio, neodímio, európio, gadolínio, samário e praseodímio, respectivamente. No sistema bimetálico samário-praseodímio, de 48 mg L⁻¹ (0,32 mmol L⁻¹) para samário e 49 mg L⁻¹ (0,35 mmol L⁻¹) para praseodímio. As amostras foram coletadas em distintos tempos (de 2,5 a 480 min); provenientes de diferentes frascos. As cinéticas de bioissorção para os sistemas monometálicos foram analisadas para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas, de acordo com as equações (4), (5) e (6), respectivamente. A partir destas equações, foram calculados os parâmetros pela regressão linear dos mínimos quadrados, representadas, respectivamente, pelas equações (11), (12) e (13).

$$\ln(q_{EQ} - q_t) = \ln q_{EQ} - k_1 t \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{EQ}^2} + \frac{1}{q_{EQ}} t = \frac{1}{v_0} + \frac{1}{q_{EQ}} t \quad (12)$$

$$q_t = k_i t^{0,5} + I \quad (13),$$

onde q_{EQ} e q_t são as capacidades de bioissorção no equilíbrio e no instante t , respectivamente, em mmol g^{-1} ; t é o tempo, em min; k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem, em min^{-1} ; k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$; v_0 é velocidade inicial de adsorção, em $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$; k_i é a constante de difusão intrapartículas, em $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$; e I é um intercepto linear de caráter matemático, em mmol g^{-1} .

No sistema bimetálico, as cinéticas foram avaliadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O perfil da capacidade de bioissorção total foi realizada pela soma das capacidades individuais de samário e praseodímio, isto é, $q_{Sm} + q_{Pr}$. A partir deste perfil, a constante de pseudo-segunda ordem (k_2) foi obtida usando a equação (12); no caso, ela foi denominada constante cumulativa de pseudo-segunda ordem ($k_{2,CUM}$). O valor experimental de $k_{2,CUM}$ foi comparado com o obtido a partir de equação semi-empírica (14).

$$k_{2,CUM} = \frac{1}{\frac{1}{k_{2,Sm}} + \frac{1}{k_{2,Pr}}} \quad (14),$$

onde $k_{2,Sm}$ e $k_{2,Pr}$ são as constantes da equação de pseudo-segunda ordem para samário e praseodímio, respectivamente, nos sistemas monometálicos.

Os valores de concentração de equilíbrio (C_{EQ}) e capacidade de bioissorção (q) dos ensaios monometálicos e bimetálicos, bem como as variáveis de suas linearizações estão no **Apêndice B**.

3.3.2 Isotermas de bioissorção

Para os experimentos em sistemas de bioissorção monometálicos, as concentrações iniciais variaram de 25 a 1000 mg L^{-1} , para as TR estudadas; para samário e praseodímio, de 25 a 1500 mg L^{-1} . No sistema bimetálico samário-praseodímio, de 12,5 a 750 mg L^{-1} para ambos os metais. As concentrações iniciais usadas em ambos os sistemas estão dispostas no **Apêndice C**. As amostras para análise foram coletadas após 3 h de tempo de ensaio. As isotermas dos sistemas monometálicos foram avaliadas de acordo com os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, descritos pelas equações (2) e (3), respectivamente. A

partir destas equações, foram calculados os parâmetros pela regressão linear dos mínimos quadrados, representadas, respectivamente, pelas equações (15) e (16).

$$\frac{C_{EQ}}{q} = \frac{1}{bq_{MAX}} + \frac{1}{q_{MAX}} C_{EQ} \quad (15)$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{EQ} \quad (16),$$

onde C_{EQ} é a concentração de metal no equilíbrio, em $g L^{-1}$; q é a capacidade de bio sorção, em $mmol g^{-1}$; q_{MAX} é a capacidade máxima de bio sorção, em $mmol g^{-1}$; b e K_F são os coeficientes de afinidade de Langmuir, em $L g^{-1}$, e de Freundlich, em $L^{1/n} g^{n/(n+1)}$ respectivamente; e n é número de monocamadas adsorvidas.

As isotermas para samário e praseodímio no sistema bimetálico foram avaliadas de acordo com o modelo de Langmuir. O modelo multicomponente de Langmuir considera a competição de metais e pode ser descrito pelas equações (17) e (18), para samário e praseodímio, respectivamente.

$$q_{Sm} = \frac{q_{MAX,Sm} b_{Sm} C_{EQ,Sm}}{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}} \quad (17)$$

$$q_{Pr} = \frac{q_{MAX,Pr} b_{Pr} C_{EQ,Pr}}{1 + b_{Pr} C_{EQ,Pr} + b_{Pr} C_{EQ,Sm}} \quad (18),$$

Teoricamente, os parâmetros de afinidade q_{MAX} e b aplicados nas equações (17) e (18) são definidos pelos valores encontrados nos sistemas monometálicos. Entretanto, a bio sorção de misturas metálicas deve implicar em mudanças nas afinidades (b_{Sm} e b_{Pr}) de cada um dos componentes, as quais podem ser obtidas pelas linearizações das equações (17) e (18), assumindo os mesmos valores de q_{MAX} em sistemas monometálicos (Silva, 2006). Nas equações (19) e (20) estão representadas as respectivas linearizações, a partir das quais foram calculados seus parâmetros pela regressão dos mínimos quadrados.

$$C_{EQ,Sm} \left(\frac{q_{MAX,Sm}}{q_{Sm}} - 1 \right) = \frac{1}{b_{Sm}} + \frac{b_{Pr}}{b_{Sm}} C_{EQ,Pr} \quad (19)$$

$$C_{EQ,Pr} \left(\frac{q_{MAX,Pr}}{q_{Pr}} - 1 \right) = \frac{1}{b_{Pr}} + \frac{b_{Sm}}{b_{Pr}} C_{EQ,Sm} \quad (20),$$

onde as equações (19) e (20) são nomeadas de aproximações para samário e praseodímio, respectivamente. A dedução de ambas as equações está descrita no **Apêndice C**.

O perfil da capacidade total de bioissorção ($q_{Sm} + q_{Pr}$) foram também projetadas como função da concentração total de metal ($C_{EQ,Sm} + C_{EQ,Pr}$). A equação (15) foi usada para determinar os parâmetros q_{MAX} e b para as capacidades individuais e total de bioissorção pelo simples ajuste matemático, ignorando efeitos físico-químicos de competição. Esta aproximação foi chamada de modelo de Langmuir não-competitivo. Estes resultados foram usados para comparar a constante de afinidade de Langmuir cumulativa (b_{CUM}) e o coeficiente de afinidade calculado pela equação semi-empírica (21).

$$b_{CUM} = \frac{1}{\frac{1}{b_{Sm}'} + \frac{1}{b_{Pr}'}} \quad (21),$$

onde b_{Sm}' e b_{Pr}' são as constantes de afinidade de Langmuir para samário e praseodímio, respectivamente, obtidas pela aplicação direta da equação (15) na solução binária.

A comparação entre os modelos de Langmuir aplicados neste trabalho – teórico, modificado matematicamente e não-competitivo – foi realizada pela raiz quadrada dos erros médios ao quadrado (*RMSE*), conforme a equação (22).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [q_{i,MOD} - q_{i,EXP}]^2}{n}} \times 100\% \quad (22),$$

onde $q_{i,MOD}$ e $q_{i,EXP}$ são os valores de capacidade de bioissorção modelado e experimental para cada dado i amostrado, em mmol g⁻¹; e n é o número total de dados.

Os valores de concentração de equilíbrio (C_{EQ}) e capacidade de bioissorção (q) dos ensaios monometálicos e bimetálicos, bem como as variáveis de suas linearizações e a obtenção dos *RMSE* estão no **Apêndice C**. Para as curvas modeladas no sistema bimetálico (teórica, modificada matematicamente e não competitiva) foram usadas concentrações de equilíbrio a partir de funções lineares obtidas entre os pares de espécies analisadas, isto é, $C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Pr})$, $C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm})$, $C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$ e $C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$. Tais funções estão representadas no **Apêndice C**.

3.4 Caracterização da biomassa

Foram analisadas amostras da biomassa antes e após a biossorção de TR em bateladas, nas mesmas condições do **item 3.3**.

3.4.1 Titulação potenciométrica

A biomassa pré-tratada foi protonada com HCl 0,10 mol L⁻¹, com dosagem de biossorvente de 20 g L⁻¹, a 150 rpm e 30°C por 1 hora. A biomassa foi então filtrada, lavada com pequenos volumes de água destilada e deionizada, e secada a 50°C. A biossorção foi conduzida por 3 horas. A concentração inicial das soluções de TR foi de 464 e 448 mg L⁻¹ para samário e praseodímio, respectivamente. Depois da biossorção, a biomassa foi filtrada com pequenos volumes de água destilada, e seca a 50 °C.

Para cada titulação 0,200 ± 0,020 g de biomassa protonada ou carregada foi dispersa em frascos com 100 mL de solução de NaCl em 1,0 mmol L⁻¹. A titulação foi realizada pela adição de sucessivos incrementos de solução de NaOH (padronizada por titulação com padrão primário hidrogenoftalato de potássio), enquanto a suspensão era agitada em atmosfera de argônio. Para cada adição, o sistema foi levado ao equilíbrio até pH estável. As medidas de pH foram anotadas ao menos em triplicatas.

Cada ponto de equivalência das curvas $pH = f(NaOH)$ corresponde a um sítio de ligação, no qual os prótons são removidos a partir de grupos funcionais ácidos para reagir com os íons hidroxilas adicionados em solução. Então, a constante de dissociação ácida de cada grupo funcional pode ser determinada pelo pK_a , obtido dos pontos de equivalência através da determinação dos pontos de inflexão. Estes pontos são obtidos pela projeção das curvas das primeiras derivadas do pH médio da titulação em função do ponto médio de porções sucessivas de NaOH adicionado por massa de biomassa (mmol g⁻¹). Cada máximo da curva $dpH/dV = f(NaOH)$ está associado a um ponto de inflexão das curvas de titulação potenciométrica. Isto é usado para a avaliação do número de grupos ácidos presentes na superfície da biomassa (MURPHY, HUGHES e McLOUGHIN, 2007).

O número de grupos de ácido forte é determinado a partir do primeiro pico, enquanto o número total de grupos ácidos é determinada a partir do pico final. O número total de grupos fracos é então calculado pela diferença. A ocupação dos sítios de ligação pelos íons metálicos após a biossorção, é calculada levando em conta o número total de grupos ácidos na titulação de biomassa com e sem ligação de metal.

Os valores experimentais anotados para a titulação potenciométrica de *Sargassum* sp. protonado antes e após a bioissorção com soluções monometálicas de samário e praseodímio, bem como suas primeiras derivadas estão presentes no **Apêndice D**.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDX)

3.4.2.1 Princípio do método

A técnica baseia-se no uso de um feixe de elétrons finamente focado na amostra, o qual interage com esta, disponibilizando a formação de imagens através de um tubo de raios catódicos (cilindro de Wehnelt), como visto na **Figura 13**. O MEV consiste em uma coluna dotada de (a) um canhão de elétrons para produzir o feixe; (b) lentes eletromagnéticas para focar o feixe; (c) bobinas de deflexão para fazer a varredura da superfície a ser observada; (d) um sistema de vácuo diferencial para otimizar o vácuo em diferentes níveis da coluna; (e) de um conjunto de detecção, compreendendo: detectores de elétrons retroespalhados, de elétrons secundários e detector para o EDX; (f) uma câmera infravermelha para se visualizar o interior do porta-amostra; e (g) um computador para a gestão das informações.

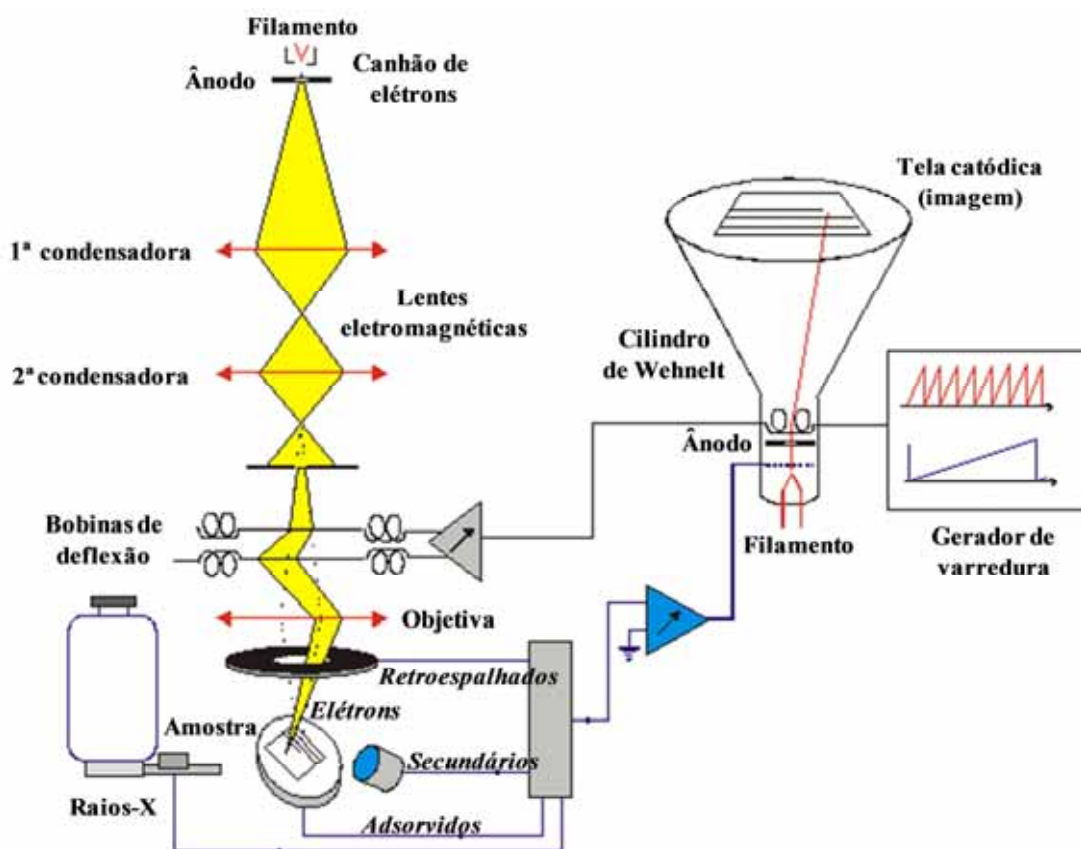


Figura 13 – Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: TAULEMESSE (2009).

O funcionamento do MEV consiste no bombardeamento de amostras por elétrons, seguido da análise das interações elétron-matéria (**Figura 14**). O feixe que incide afeta um volume de matéria chamado de pêra de espalhamento (ao redor 1,0 μm de profundidade em relação à superfície), onde os elétrons perdem energia cinética por colisões múltiplas com os átomos da amostra, gerando muitos fenômenos físicos, tais como a produção de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos (fluorescência) e radiação contínua de frenagem (*Bremsstrahlung*). A **Figura 14** apresenta as diferentes informações que podem ser obtidas da emissão de elétrons e/ou de raios-X, resultantes das interações elétron-matéria.

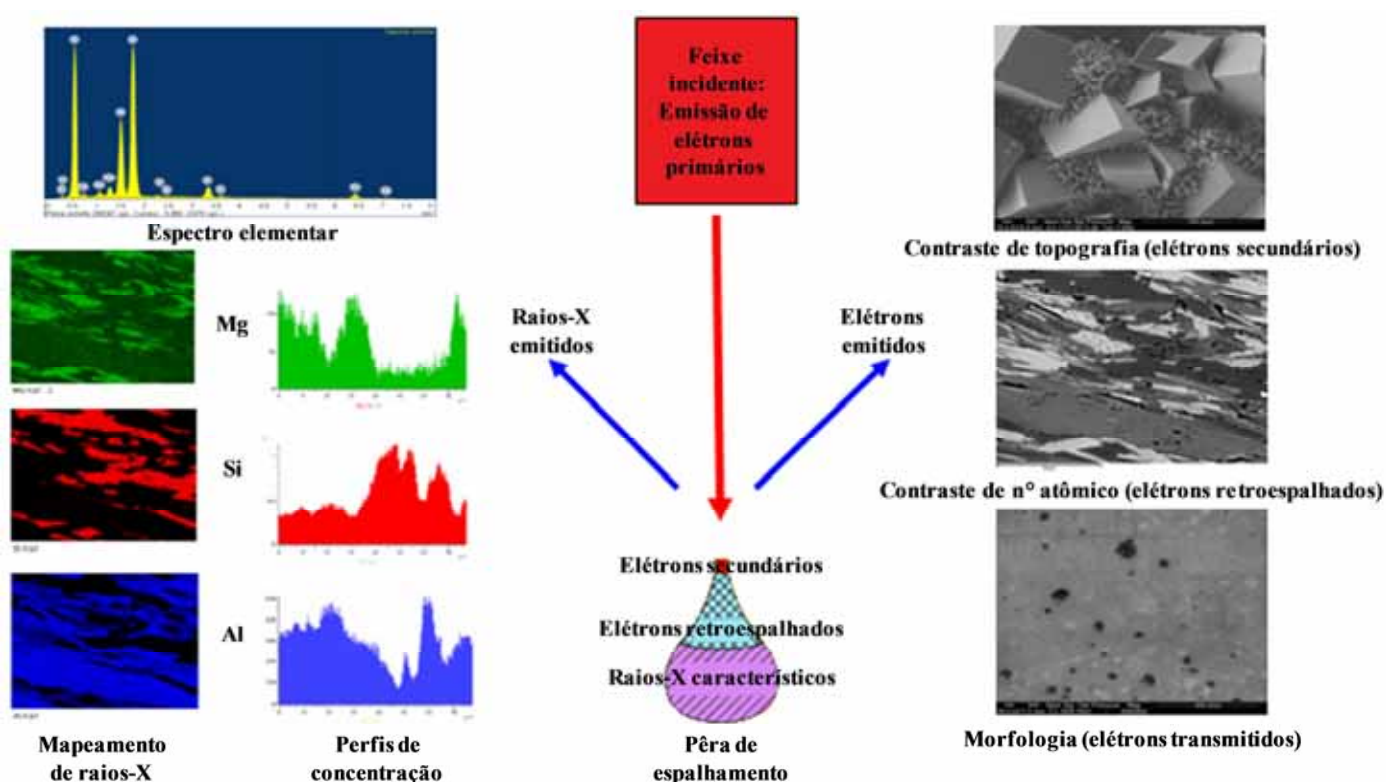


Figura 14 – Diferentes informações obtidas no microscópio eletrônico de varredura. Fonte: TAULEMESSE (2009).

Os elétrons retroespalhados são obtidos dos elétrons incidentes que colidem inelasticamente com o material e emergem com energias um pouco menores. A emissão destes elétrons é sensível ao número atômico dos elementos químicos, fornecendo as diferentes fases do material pelo contraste (**Figura 14**). Os secundários são elétrons de baixa energia (50 eV) que são ejetados dos átomos da amostra; sua emissão é muito sensível ao relevo do material, promovendo informações sobre a topografia do mesmo (**Figura 14**). Em relação aos raios-X, quando um elétron é ejetado do material (elétrons secundários) promove a excitação do átomo, que ao retomar a estabilidade de suas transições eletrônicas, emite

energia na forma de raios-X característicos ou elétrons Auger do átomo que o originou. Tal radiação revela a composição química elementar da amostra (**Figura 14**).

A principal diferença do MEV convencional em relação ao ambiental, usado neste trabalho, é que o primeiro necessita de um alto vácuo em todos os níveis da coluna, enquanto o segundo pode operar tanto como o convencional, quanto em condições ambientais controladas, tais como: pressão atmosférica, temperatura e composição de gás. A observação não demanda preparações laboriosas como a metalização da superfície da amostra, a qual prejudica ou limita a análise de elementos leves. O MEV ambiental assiste todo tipo de amostra: condutores, isolantes, materiais secos ou úmidos, líquidos, organismos vivos, etc. Finalmente, o equipamento pode ser dotado de detector de elétrons transmitidos e, assim, ser utilizado como um microscópio eletrônico de transmissão (MET) na análise morfológica de superfícies, filmes finos e nanopartículas (**Figura 14**).

3.4.2.2 Ensaios e condições experimentais

Os procedimentos conduzidos na Ecole des Mines d'Alès (Alès, França) sob a supervisão de Jean-Marie Taulemesse, no MEV ambiental FEI COMPANY Quanta 200 FEG, dotado de microanalisador de raios-X OXFORD INCA ENERGY 350.

As amostras avaliadas foram a biomassa antes e após a bioadsorção com lantânio a aproximadamente 500 mg L⁻¹. As análises foram realizadas nas seguintes condições: (a) tensão de aceleração de 15 kV; (b) distância de trabalho de 10,0 a 10,4 mm; (c) pressão de 0,90 Torr; (d) temperatura de 20°C; (e) diâmetro do feixe (*spot size*) em 4,0 ou 4,8 nm; e (f) magnitude da ampliação de 1096 a 14889 vezes. Foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados e secundários.

3.4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

3.4.3.1 Princípio do método

A espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) monitora a absorção de energia de radiação eletromagnética na região do infravermelho (comprimentos de onda entre 10 000 e 100 cm⁻¹) por um material na forma de energia vibracional molecular. Consiste na passagem de um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, seguido da mensuração da quantidade de energia absorvida. A **Figura 15** descreve o funcionamento típico de um espectrômetro para FTIR

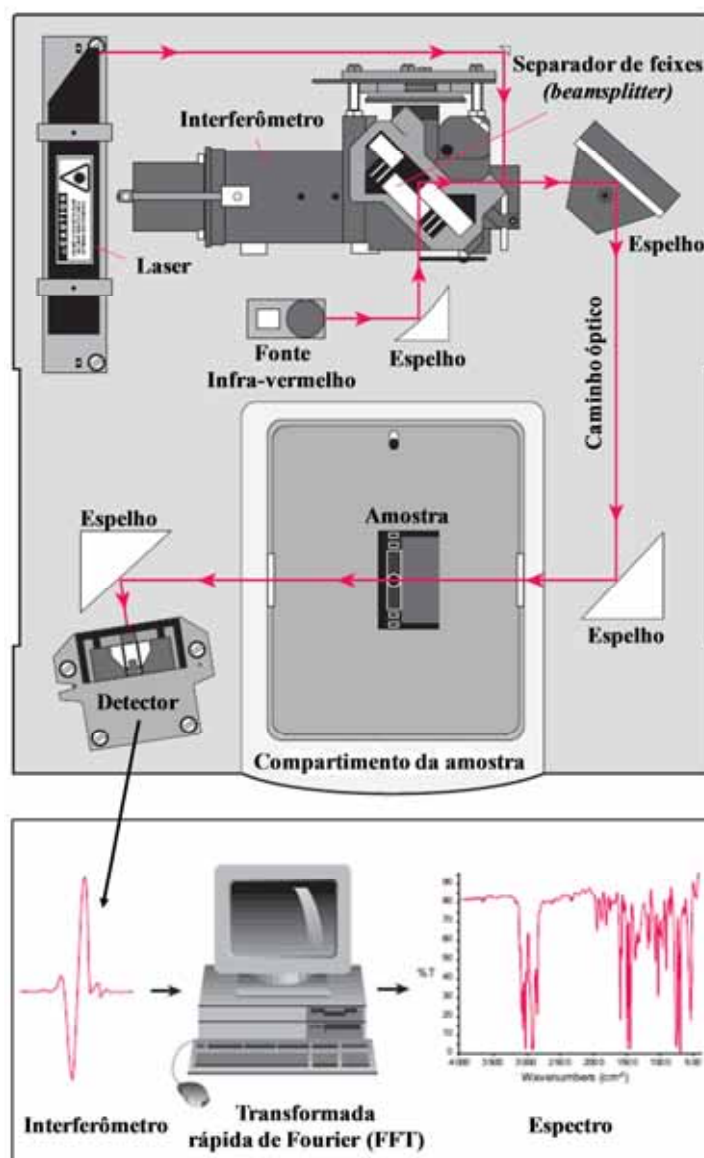


Figura 15 – Princípio de funcionamento da espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier. Fonte: THERMO NICOLET CORPORATION., 2001.

Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através do interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsáveis pela divisão e recombinação dos feixes produzidos pela fonte, que serão analisados sem e com passagem pela amostra. A radiação infravermelha da fonte é dividida em dois feixes, perpendiculares entre si, por um separador de feixes (*beamsplitter*). O interferômetro é dotado de dois espelhos, um fixo e outro móvel; um dos feixes separados incide no espelho fixo, enquanto o outro no móvel. Ambos os feixes retornam ao *beamsplitter* se recombinando, gerando uma diferença de fases entre eles devido aos diferentes caminhos ópticos, e, por conseguinte, uma interferência construtiva ou destrutiva. Após atravessar a amostra o feixe resultante é coletado

por um detector, que produz um sinal elétrico em resposta à intensidade de cada deslocamento de fase que nele chega. Como resultado, um interferograma é gerado e enviado para o computador que faz a transformada de Fourier, transformando o sinal do interferograma em um espectro de absorção, caracterizando a amostra estudada quanto à intensidade em função do número de onda.

A técnica parte do princípio que as ligações covalentes das moléculas são dotadas de frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (nesse caso, níveis vibracionais). Estas frequências dependem de fatores como: forma da superfície de energia potencial da molécula, geometria molecular, massas dos átomos e acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação com a mesma energia de uma dessas vibrações, então esta será absorvida se existir uma variação do dipolo elétrico do sistema, sob determinadas condições. Uma vibração é inferida no espectro quando uma ligação covalente sofrer uma variação de seu momento dipolar durante esta vibração. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente ou diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos se alterem.

3.4.3.2 Ensaios e condições experimentais

As amostras ensaiadas foram analisadas no espectrômetro NICOLET FTIR IMPACT 400, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} . Os experimentos foram realizados para a biomassa antes e após a bioabsorção com lantânio, neodímio, európio e gadolínio a aproximadamente 500 mg L^{-1} . Para efeito de comparação, analisou-se também uma amostra de alginato de sódio comercial (Biochemika – Fluka). As amostras foram trituradas em almofariz, seguido da preparação de pastilhas em KBr (1,0% de amostra) para análise.

A partir dos dados registrados, foram construídas curvas de transmitância em função do número de onda, $T = f(n^\circ \text{ de onda})$, com o número de onda em cm^{-1} . Para melhor indicação das atribuições, em alguns casos foram obtidos os máximos da derivada segunda da função, isto é, $d^2T / d(n^\circ \text{ de onda})^2$.

Para assinalar as atribuições foram consultadas referências mais generalistas (COLTHUP, DALY e WIBERLEY, 1990; NAKAMOTO, 1997; SILVERSTEIN e

WEBSTER, 2000), e trabalhos sobre: (a) bioissorção de metais pesados em diversas espécies de *Sargassum* sp. (FIGUEIRA, VOLESKY e MATHIEU, 1999; MURPHY, HUGHES e McLOUGHIN, 2007; SHENG et al., 2004; TAM et. al, 2006); (b) identificação de alginato e outros biopolímeros (CHANDÍA, MATSUHIRO e VÁSQUEZ, 2001; PEREIRA et al., 2003; PIELESZ e BINIAŚ, 2010); e (c) complexação de metais pesados e TR com mono e dissacarídeos (LU et al., 2003; FUKS, FILIPIUK e LEWANDOWSKI, 2001; SU et al., 2003; SYNITSYA et al., 2004; YANG et al., 2000; YANG et al., 2005); (d) cápsulas de alginato-poli-L-lisina (TAM et al., 2005; VAN HOOOGMOED, BUSSCHER e DE VOS, 2003); e (f) em diatomáceas (GÉLABERT et al., 2004; TESSON, GAILLARD e MARTIN-JÉZÉQUEL, 2008).

Para avaliar a interação dos carboxilatos com as TR, foi calculado o parâmetro de Nakamoto (1997) para a formação de complexos metálicos com carboxilatos, dado pela equação (23).

$$\Delta = \nu_s(\text{COO}^-) - \nu_a(\text{COO}^-) \quad (23),$$

onde Δ é o parâmetro de Nakamoto, em cm^{-1} ; e $\nu_s(\text{COO}^-)$ e $\nu_a(\text{COO}^-)$ são os números de onda relativos aos estiramentos simétrico e assimétrico de carboxilato, respectivamente, ambos em cm^{-1} .

3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

3.4.4.1 Princípio do método

A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico externo, onde há emissão de fotoelétrons a partir das primeiras monocamadas da superfície do material (< 4 nm), com energias cinéticas entre 100 eV e energia $h\nu$ de excitação (Al/Mg $K\alpha$: 1486,6/1253,6 eV ou síncroton). A amostra é irradiada por um feixe monocromático de fótons de raios-X, que ao incidir provoca a excitação de átomos do material. A ionização ocorre através do efeito fotoelétrico externo, resultando na emissão de elétrons de seus níveis de caroço (próximos ao núcleo) com velocidades características (**Figura 16**), isto é, com energias cinéticas características (E_c , em eV), que permitem determinar os elementos a partir de seus orbitais fotoionizados inelasticamente.

A **Figura 16** ilustra como ocorre a emissão de fotoelétrons, e a **Figura 17** mostra o esquema de um equipamento de XPS.

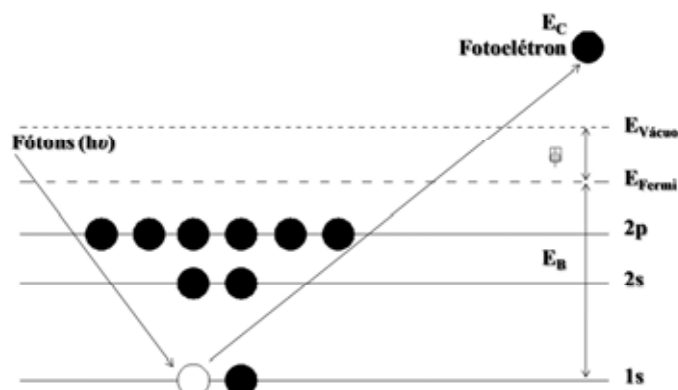


Figura 16 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico.

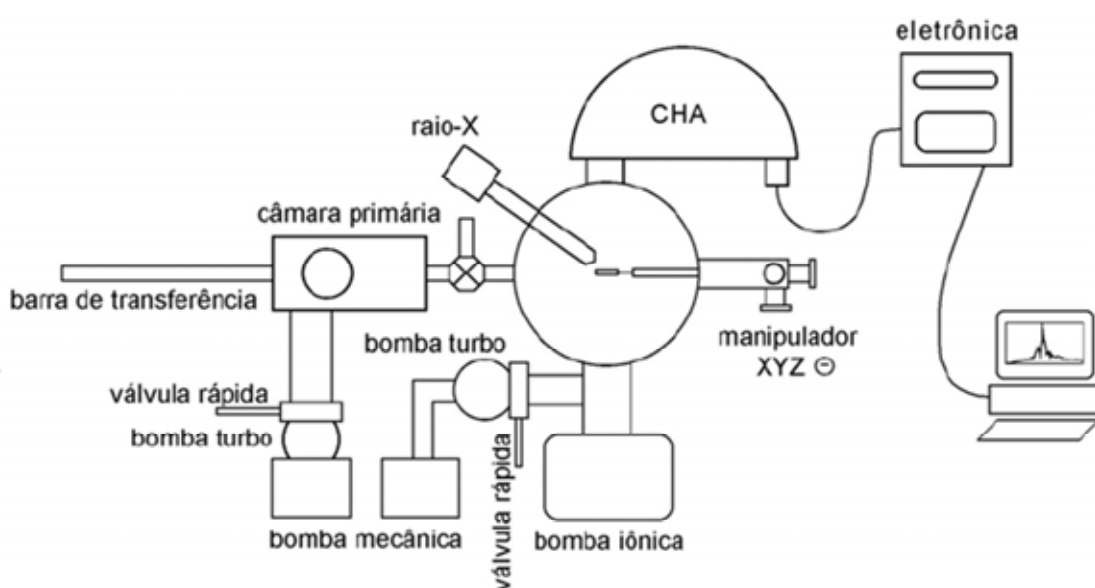


Figura 17 – Esquema do equipamento usado em espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X. Fonte: RIBEIRO et al., 2010.

Basicamente, o equipamento é dotado de: (a) uma câmara de ultra-alto vácuo (*ultra high vacuum*, UHV); (b) uma fonte de raios-X; (c) um canhão de íons para o tratamento de superfície por *sputtering*; (d) um manipulador de amostras; (e) um espectrômetro; (f) um detector de elétrons; e (g) um computador para aquisição e tratamento de dados. A câmara de UHV é usada para se manter uma superfície livre de gases adsorvidos e contaminantes. A câmara primária transfere amostra da atmosfera para o vácuo da câmara principal, sem alterar o vácuo da última. O vácuo é realizado pela ação do sistema de bombeamento que alcança pressões da ordem de 10^{-8} Pa, composto de duas bombas turbo-moleculares, com bombeamento primário por bombas mecânicas, e por uma bomba iônica. Na câmara principal se procede a análise de amostras, e é munida de uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador XYZΘ para o ajuste fino da posição da amostra, um sistema de aquecimento da amostra, e um analisador hemisférico concêntrico (*concentric hemispheric analyzer*, CHA). O

CHA é um capacitor de duas semi-esferas concêntricas que desviam elétrons com energias cinéticas específicas (discriminação de energia) em uma faixa de trajetórias circulares, as quais conduzem estes elétrons a uma única fenda ou em várias, após cada fenda haverá um elemento detector (exemplo: *channeltron*), amplificadores e discriminadores. Resumidamente, a **Figura 18** ilustra o princípio de funcionamento da técnica de XPS.

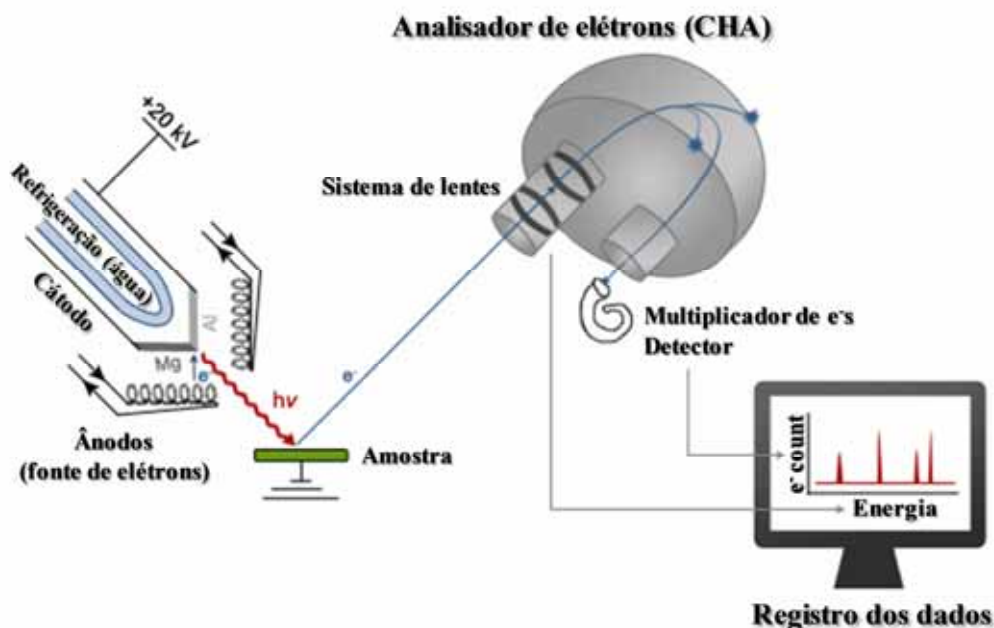


Figura 18 – Princípio de funcionamento da espectroscopia de fotoelétrons emitidos induzida por raios-X. Fonte: HORTON, 2010.

Em um espectro XPS, os fotoelétrons detectados formam intensidades proeminentes para as energias de ligação (E_B , em eV) desses elétrons para cada elemento presente no material, enunciadas pela equação (24), a qual representa o efeito fotoelétrico.

$$E_B = h\nu - E_C - \varphi \quad (24),$$

onde h é constante de Planck, cujo valor é $6,626 \times 10^{-34}$ J s; ν é a frequência da radiação da fonte de raios-X, em Hz; e φ é a função de trabalho ($\varphi = E_{Vácuo} - E_{Fermi}$, **Figura 16**), que é a energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi (estado ocupado de maior energia, E_{Fermi}) para o vácuo ($E_{Vácuo}$), entre 4-5 eV.

O espectro de XPS é representado pelo número de fotoelétrons por segundo (I , counts/s ou CPS) em função da energia de ligação, $I = f(E_B)$. Uma vez obtido o espectro, é possível determinar: (a) todos os elementos presentes no material a partir do lítio ($Z > 2$); (b) a composição do material com concentração de elementos maior que 0,5 % at. (porcentagem atômica), com precisão de $\pm 5\%$; e (c) a estrutura das ligações químicas a partir do deslocamentos químicos dos picos.

O espectro reproduz a distribuição energética dos estados eletrônicos com amplitude e forma modificadas. A amplitude é alterada devido à variação da secção de choque, σ (probabilidade de ionização dos orbitais), enquanto que a forma é dada pela largura da linha de excitação $K\alpha$ combinada com o perfil de transmissão do analisador, descritos por funções de Lorentz e Gauss (Voigt), respectivamente. Cada pico elástico de fotoemissão representa um orbital atômico com E_B associado a um elemento específico. Os orbitais atômicos indicados no espectro de XPS são designados pelo números quânticos principal ($n = 1, 2, 3, \dots, n$), momento angular orbital L ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) e momento angular total $J, j = l \pm s$, onde $s = 1/2$ é o número quântico de *spin* S com valores de $m_s = \pm 1/2$. Dessa forma, orbitais com $l > 0$ têm sua energia separadas em dois possíveis valores de j (interação *spin*-órbita), cujo pico elástico é resultado da combinação de um dubleto de orbitais j , com degenerescência $2j + 1$, isto é, o número de elétrons do orbital j com energia E_j ; que se traduz em uma intensidade proporcional ao número de elétrons em cada orbital degenerado, bem como numa energia de separação típica entre estes orbitais.

A forma do pico é dada por uma função de Voigt (combinação das funções de Gauss e Lorentz), que permite a análise estrutural do ambiente químico em torno do elemento que está representado, cujas atribuições são inferidas pela deconvolução deste pico. Já a intensidade depende do conteúdo do elemento na amostra (número de átomos/cm³) e de seu fator de sensibilidade atômica relativa (que depende, principalmente, da secção de choque), o que possibilita a análise quantitativa de suas atribuições. Para se realizar a análise composicional do material, o ruído inelástico (*background*) gerado por fotoelétrons espalhados inelasticamente a partir dos orbitais ionizados são removidos pelo método de Shirley; para então se determinar a concentração do elemento X (em % at.) através da equação (25).

$$[X] = \frac{n_x}{\sum n_i} \times 100\% = \left(\frac{I_x}{S_x} / \sum \frac{I_i}{S_i} \right) \times 100\% \quad (25),$$

onde n é a número de átomos por cm³ para o elemento X e qualquer outro elemento i ; I é o número de fotoelétrons por segundo; e S é o fator de sensibilidade atômica relativa.

Os orbitais analisados neste estudo com suas energias de ligação e seu fatores de sensibilidade atômica relativa estão representados no **Apêndice G**.

3.4.4.2 Ensaios e condições experimentais

Os ensaios foram realizados no Departamento de Físico-Química do IQ-UNESP sob a supervisão do Prof. Dr. Peter Hammer, no sistema modular da SPECS (Berlim), dotado de espectrômetro UNI-SPECS UHV.

Os experimentos foram realizados para a biomassa antes e após a bio sorção com lantânio aproximadamente 50, 100 e 500 mg L⁻¹. As análises se procederam nas seguintes condições: (a) exposição da amostra a raios-X na linha Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV); (b) energia de passo (E_p) do analisador a 10 eV; (c) o *background* inelástico de C 1s, O 1s, N 1s, S 2p, Si 2p, La 3d, Ca 2p e Al 2p foi subtraído com o método de Shirley; (d) as energias de ligação (E_B) foram corrigidas usando o componente hidrocarboneto a 285,0 eV; (e) a composição da camada superficial foi determinada a partir da razão das áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes; (f) os espectros foram ajustados por curvas tipo Voigt (GL (30)); e (g) a largura de meio pico (*full-width at half-maximum*, FWHM) foi ajustada, conforme o componente, entre 1,4 e 2,6 eV, e a precisão da posição do pico em $\pm 0,10$ eV.

As atribuições foram assinaladas de acordo com referências relacionadas com: (a) a bio sorção de metais pesados em biomassas e biopolímeros diversos (DAMBIES et al., 2001; DENG e BAI, 2007; FIGUEIRA, VOLESKY e MATHIEU, 1999; JARIMAVIČIŪTĖ-ŽVALIONIENĖ et al., 2007; LAWRIE et al., 2007; LI e BAI, 2005; LIM et al., 2008; MIMURA et al., 2002; SHENG et al., 2004; TAM et al., 2005; TAM et al., 2006; WEI et al., 2007; YU et al., 2007a; YU et al., 2007b); (b) compostos inorgânicos com lantanídeos (óxidos, sulfatos, silicatos e oxalatos) (MICKEČIUS et al., 2007; TETERIN et al., 2004; UWAMINO, ISHIZUKA e YAMATERA, 1984; YAMADA et al., 2003); e (c) bases de dados eletrônicas (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2008; WAGNER et al., 2008).

3.5 Bio sorção em colunas

Em colunas de 2,5 X 25 cm foram empacotadas misturas de biomassa e pérolas de sílica (aproximadamente 5,0 mm de diâmetro). Para a preparação das misturas (1:1 v/v, incluindo vazios) foram utilizadas $12,5 \pm 0,1$ g de biomassa pré-tratada e $86,0 \pm 0,5$ g de pérolas de sílica, rendendo uma densidade de empacotamento (ρ_B) de 100 g L⁻¹ (densidade total em torno de 800 g L⁻¹). A adição de pérolas de sílica foi realizada a fim de melhorar a percolação das soluções através da coluna, e sua capacidade de bio sorção é negligenciável

(por exemplo, para lantânio: $q \approx 3,0 \text{ mg g}^{-1}$). Aplicou-se em todas as operações em coluna (lavagens, bioissorção e dessorção) vazão constante de aproximadamente $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em alimentação ascendente, através de bomba peristáltica. Ademais, as operações foram conduzidas à temperatura ambiente ($20\text{-}25^\circ\text{C}$). A **Figura 19** ilustra uma das colunas resultantes do empacotamento.



Figura 19 – Coluna com a macroalga *Sargassum* sp. empacotada.

Para cada coluna usada foi determinada a fração de vazios da coluna (ε). Ao fim de cada experimento em coluna (ou seja, após a dessorção), a solução presente na coluna foi removida pela base da coluna em um período de 24 horas, com auxílio da bomba. Neste ponto, a coluna foi alimentada por água destilada e deionizada a partir de um reservatório com volume conhecido. O volume de vazios no leito (V_V) foi encontrado do volume necessário para preencher a coluna, que foi inferido pela diferença entre os volumes inicial e final do reservatório. A fração de vazios (ε) foi então calculada pela equação (26).

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_B} \quad (26),$$

onde V_V e V_B os volumes de vazios e total do leito, respectivamente, ambos em mL.

3.5.1 Bioissorção

Para os ensaios de bioissorção, as colunas de leito fixo foi pré-tratada com 3,0 L de água destilada e deionizada em $\text{pH } 5,0 \pm 0,5$, 1,5 L de $\text{HCl } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e, novamente, com água destilada e deionizada em $\text{pH } 5,0 \pm 0,5$ até que o eluato atingida esta faixa de valores. Os

experimentos em colunas com soluções monometálicas foram realizadas com alimentação de concentrações de 58,1 e 46,4 mg L⁻¹ (0,42 e 0,32 mmol L⁻¹) para lantânio e neodímio, respectivamente. Para soluções bimetalicas, concentração de 24,2 e 23,5 mg L⁻¹ (ambos 0,17 mmol L⁻¹) para lantânio e neodímio, respectivamente.

Alíquotas de eluato foram amostradas durante os procedimentos por um coletor de frações para análises de concentração metálica e pH. Das análises foram construídas curvas de concentração de TR e pH em função do volume percolado, $C = f(V)$ e $pH = f(V)$, respectivamente. A partir das curvas de bioadsorção, foram calculadas durante o ensaio a quantidade de metal adsorvida (m_{ADS} em mg) e a capacidade máxima de bioadsorção (q_{MAX} em mg g⁻¹), de acordo com as equações (27) e (28), respectivamente.

$$m_{ADS} = C_0 \cdot V_T - \int_0^{V_T} C \cdot dV \quad (27)$$

$$q_{MAX} = \frac{m_{ADS}}{M} \quad (28),$$

onde C_0 e C são as concentrações de TR no eluente e eluato, respectivamente, ambos em g L⁻¹; V e V_T são os volumes percolado e total, respectivamente, ambos em mL; e M é a massa seca de biomassa, em g.

Os dados experimentais obtidos de concentração do eluato, pH e volume percolado para a bioadsorção dos sistemas monometálicos e bimetalico estão enumerados no **Apêndice H**.

3.5.2 Curvas de ruptura

A partir da equação (7), diversas derivações podem ser utilizadas para descrever o balanço; neste trabalho foram estudadas aproximações pelos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, os quais estão representados pelas equações (8), (9) e (10), respectivamente. Nas equações (29), (30) e (31) estão representadas as linearizações associadas, a partir das quais foram calculados seus parâmetros pela regressão dos mínimos quadrados dos pontos situados entre a ruptura e a saturação.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_{MAX} M}{Q} - \frac{k_{Th} C_0}{Q} V \quad (29)$$

$$t = \frac{aL}{uC_o} - \frac{1}{k_{BA} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (30)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (31),$$

onde k_{Th} é a constante de Thomas, em $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; Q é a vazão volumétrica da alimentação, em $mL \text{ min}^{-1}$; k_{BA} é a constante de Bohart-Adams, em $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; a é a capacidade de saturação por unidade de volume de leito empacotado, em $mg \text{ L}^{-1}$; L é a altura empacotada, em cm ; u é a velocidade superficial, em $cm \text{ min}^{-1}$; k_{YN} é a constante de Yoon-Nelson, em min^{-1} ; e τ é o tempo requerido para a concentração atingir 50 % da saturação, em min .

Para a comparação dos modelos, a partir dos dados experimentais e teóricos, calculou-se a raiz quadrada dos erros médios ao quadrado (*RMSE*), segundo a equação (32).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(C/C_0)_{MOD} - (C/C_0)_{EXP}]^2}{n}} \times 100\% \quad (32),$$

onde $(C/C_0)_{MOD}$ e $(C/C_0)_{EXP}$ são os valores do perfil de concentração modelados e experimentais, respectivamente; e n é o número de dados.

Dos modelos de ruptura analisados foram calculados os parâmetros tempo de ruptura (t_b , em min) e tempo de saturação (t_s , em min); obtidos nos instantes em que $C/C_0 = 0,05$ e $C/C_0 = 0,90$, respectivamente. Além disso, foi calculada também a altura da zona de transferência de massa (Z , em cm) por meio da metodologia de Geankoplis (1993), de acordo com a equação (33).

$$Z = (1 - T) L \quad (33),$$

onde L é a altura total do leito empacotado, em cm ; e T é a fração adimensional do comprimento útil da coluna, dada pela razão expressa na equação (34), na qual t_u e t_t são os tempos úteis de ruptura e total (ambos em min), calculados a partir da integração das curvas $(1 - C/C_0) = f(t)$, e descritos pelas equações (35) e (36), respectivamente.

$$T = \frac{t_u}{t_t} \quad (34)$$

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad (35)$$

$$t_t = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad (36)$$

Os valores de perfil de concentração (C/C_0) e tempo (t) dos ensaios monometálicos e bimetalico foram registrados no **Apêndice H**. Para os sistemas monometálicos as variáveis das linearizações dos modelos de curva de ruptura e a obtenção dos *RMSE*, assim como as respectivas curvas para a obtenção dos parâmetros de ruptura também estão no **Apêndice H**.

3.5.3 Dessorção

Uma vez finalizados os ensaios de bioissorção as colunas foram lavadas com água destilada e deionizada em pH $5,0 \pm 0,5$, até a concentração de TR se aproximar de zero e o pH do eluato se encontrar nesta faixa de pH. Deste ponto, a dessorção foi realizada com HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Assim como na bioissorção, foram projetadas curvas de dessorção ($C = f(V)$ e $pH = f(V)$) e calculou-se a massa de metal desorvida (m_{DES} , em mg) conforme a equação (37).

$$m_{DES} = \int_0^{V_T} C \cdot dV \quad (37),$$

onde C é a concentrações de TR no eluato, em g L^{-1} ; e V_T é o volume total percolado, em mL.

Através da massa desorvida (m_{DES}), a porcentagem de metal removido da biomassa (p) e o fator de concentração do metal no desorvente (f) foram obtidos, segundo as equação (38) e (39), respectivamente.

$$p = \frac{m_{DES}}{m_{ADS}} \cdot 100\% \quad (38)$$

$$f = \frac{V_{SAT}}{V_{DES}} \quad (39),$$

onde V_{SAT} e V_{DES} são os volumes de saturação na bioissorção e de dessorção, ambos em mL: eles não representam os volumes totais na bioissorção e dessorção, mas o volume necessário para promover efetivamente os procedimentos, que foram encontrados quando $C \approx 0.90 C_0$ para a bioissorção e $C \approx 0.05 C_{MAX}$ para a dessorção (após o pico de concentração máxima na dessorção, C_{MAX}).

Os dados experimentais obtidos de concentração do eluato, pH e volume percolado para a dessorção dos sistemas monometálicos e bimetalico estão descritos no **Apêndice H**.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinéticas de bioissorção

4.1.1 Sistemas monometálicos

Os parâmetros cinéticos obtidos das regressões lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas – equações (11), (12) e (13), respectivamente – e seus coeficientes de correlação (R^2) estão anotados na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para as terras-raras estudadas.

Modelo	Parâmetro	Metal					
		La	Nd	Eu	Gd	Sm	Pr
Pseudo-primeira ordem	q_{EQ} (mmol g ⁻¹)	0,21	0,20	0,20	0,12	0,23	0,20
	k_1 (min ⁻¹)	0,010	0,030	0,003	0,013	0,007	0,009
	R^2	0,214	0,352	0,766	0,225	0,379	0,553
Pseudo-segunda ordem	q_{EQ} (mmol g ⁻¹)	0,37	0,37	0,31	0,35	0,34	0,29
	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	0,31	0,31	0,56	0,42	0,40	0,78
	v_0 (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	0,042	0,043	0,056	0,050	0,048	0,065
	R^2	0,996	0,997	1,000	0,999	0,988	0,998
Difusão intrapartículas	k_i (mmol g ⁻¹ min ^{-0,5})*	0,060	0,060	0,056	0,050	0,056	0,057
	R^2	0,935	0,970	0,988	0,941	0,985	0,967

*Parâmetro obtido entre 0 e 35 min.

As regressões lineares dos dados experimentais do modelo de pseudo-primeira ordem foram insatisfatórias, com baixos valores de correlação (R^2), conforme os resultados apresentados na **Tabela 15**, que indicam que o modelo não se ajustou bem aos dados. O modelo de pseudo-segunda ordem, no entanto, mostrou valores de correlação relevantes ($R^2 > 0,98$) e se adéqua aos resultados experimentais. A **Figura 20** apresenta as cinéticas de bioissorção ($q = f(t)$) para as TR estudadas em sistemas monometálicos projetadas de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

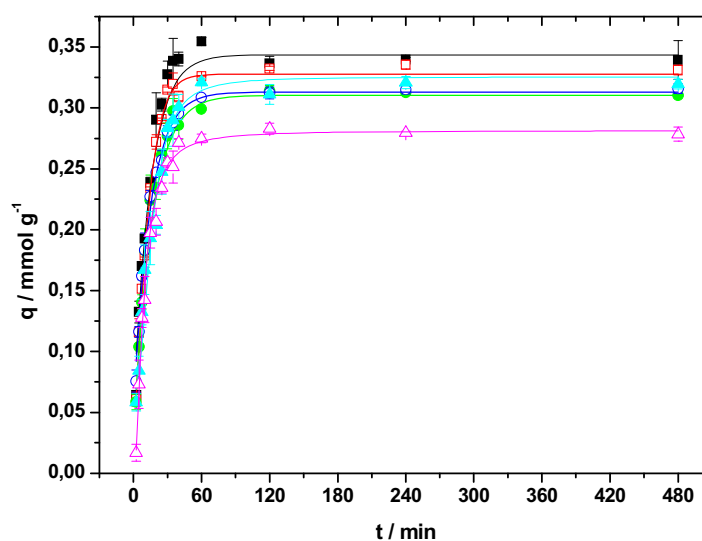


Figura 20 – Cinéticas de bioadsorção das terras-raras estudadas para a biomassa *Sargassum* sp. descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

Nas cinéticas de bioadsorção para as TR estudadas (**Figura 20**), observou-se que houve um acentuado crescimento inicial da capacidade de bioadsorção (q) entre 30 e 40 min. Após essa rápida adsorção inicial, os sítios de ligação na biomassa tendem a se saturar, diminuindo drasticamente a taxa de adsorção (dq/dt). Comparando-se os parâmetros de pseudo-segunda ordem obtidos para as TR (**Tabela 15**), os valores da capacidade q_{EQ} , variaram de 0,29 a 0,37 mmol g^{-1} ($\text{Pr} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{La} < \text{Nd}$), os da constante k_2 de 0,307 a 0,781 $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ($\text{Nd} < \text{La} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{Eu} < \text{Pr}$) e os de velocidade inicial de adsorção, v_0 , de 0,042 a 0,065 $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ($\text{La} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{Eu} < \text{Pr}$).

A partir de características das TR – como peso molecular ($\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Eu} < \text{Gd}$) e raio iônico efetivo ($\text{Gd} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Sm}$) na **Tabela 7**, estas séries de parâmetros (**Tabela 15**) não permitem uma clara conclusão sobre as características cinéticas de acúmulo de metal na biomassa. Isto se deve à alta similaridade entre os perfis cinéticos e o pequeno número de dados coletados. A grande heterogeneidade da superfície da alga e as discretas diferenças químicas das TR implicam em valores de k_2 e v_0 não diferenciáveis estatisticamente, assim os mínimos erros embutidos são suficientes para evitar uma análise mais acurada.

Em relação ao modelo de difusão intrapartículas (**Figura 21** e **Tabela 15**), observou-se comportamento análogo às curvas $q = f(t)$ (**Figura 20**) com rápido crescimento inicial e estabilização com a saturação da biomassa.

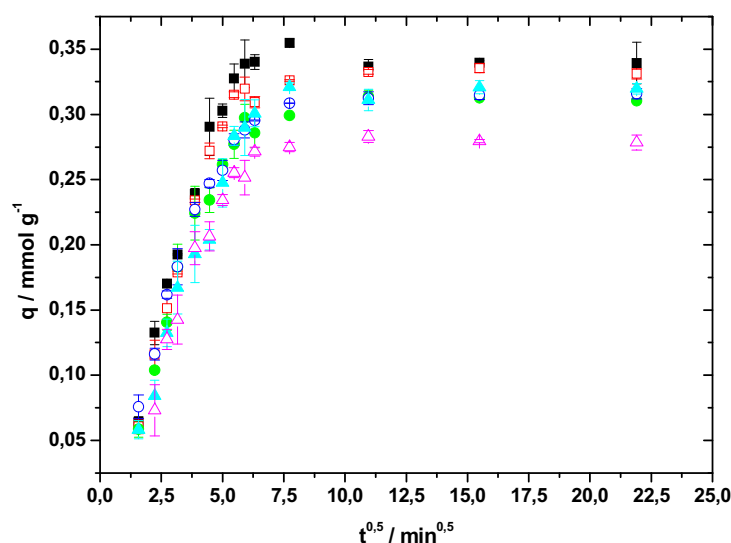


Figura 21 – Aproximação dos dados experimentais das cinéticas de bioabsorção das terras-raras estudadas pelo modelo cinético de difusão intrapartículas. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

Esse modelo pode apresentar multilinearidade (GULNAZ, SAYGIDEGER e KUSVURAN, 2005); no caso dos ensaios realizados, um estágio inicial rápido e um longo estágio limitante subsequente, indicando dois passos difusionais. Eles indicam uma rápida transferência de TR da solução para a superfície da biomassa, seguida da difusão intrapartículas, isto é, nos poros das partículas de biomassa. Entretanto, apenas o estágio inicial foi passível de linearização com valores de correlação relativamente razoáveis até 35 min (denotado no **Apêndice B, Figura B.3**). O segundo estágio apresentou baixas correlações devido aos altos desvios nos valores q e/ou a necessidade de mais pontos experimentais após os 60 min. Tal como para o modelo de pseudo-segunda ordem não há como apontar diferenças entre os parâmetros obtidos.

4.1.2 Sistema bimetálico samário-praseodímio

Para o sistema bimetálico samário-praseodímio, a **Figura 22** ilustra as curvas $q = f(t)$ obtidas para o modelo de pseudo-segunda ordem (equação (12)), a fim de se verificar se os referidos metais são descritos pelo modelo que melhor ajustou os dados das cinéticas monometálicas. Os parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem e seus coeficientes de correlação (R^2) estão dispostos na **Tabela 16**.

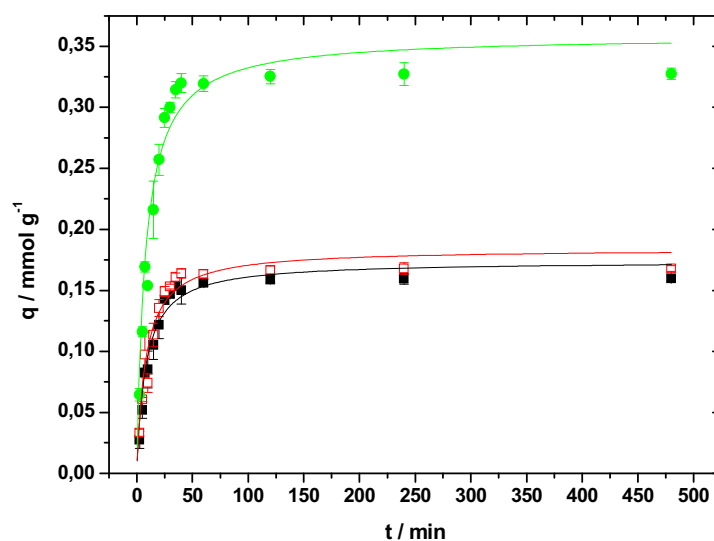


Figura 22 – Cinéticas de bioabsorção da mistura samário-praseodímio para a biomassa *Sargassum* sp. descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Legenda: (—■—) samário; (—□—) praseodímio; (—●—) quantidade total de metal.

Tabela 16 – Parâmetros e coeficientes de correlação do modelo cinético de pseudo-ordem para a mistura samário-praseodímio.

Metal	q_{EQ} (mmol g ⁻¹)	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	v_0 (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Sm	0,18	0,72	0,022	0,992
Pr	0,18	0,69	0,023	0,987
Sm + Pr	0,36	0,36	0,046	0,988

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou relevantes coeficientes de correlação ($R^2 > 0,98$) para os dados experimentais (**Tabela 16**). Estes valores evidenciam que o modelo pode descrever a cinética de bioabsorção no sistema bimetálico, mas possui discrepâncias após 60 min (**Figura 22**). Ambos os metais tiveram comportamentos similares no sistema bimetálico, como visto na **Figura 22** e **Tabela 16**, de modo que suas cinéticas estão quase sobrepostas. Assim, o bioabsorvente não revelou uma clara preferência por qualquer um dos metais do ponto de vista cinético.

A comparação dos resultados obtidos entre os sistemas monometálicos e o bimetálico (**Tabelas 15** e **16**, respectivamente) revela que os valores de q_{EQ} e v_0 diminuem no sistema bimetálico para samário e praseodímio, enquanto os de k_2 aumentam para samário e mantêm-se similar para praseodímio. A diminuição dos dois primeiros parâmetros, q_{EQ} e v_0 , resultam da menor concentração inicial de cada metal. O aumento de k_2 para samário mostra que sua difusão inicial pode ser ligeiramente maior que para praseodímio nas condições experimentais utilizadas. Todavia, tal como nos sistemas monometálicos, os valores dos parâmetros não permitem uma análise definitiva por não serem estatisticamente diferenciáveis.

Outrossim, a bioissorção da quantidade total de metal (**Figura 22 e Tabela 16**) obteve uma boa aproximação ao modelo de pseudo-segunda ordem, com os valores de seus parâmetros bem próximos aos encontrados nos sistemas monometálicos em geral (**Tabela 15**); uma vez que ambos os ensaios foram realizados nas mesmas condições de concentração inicial (aproximadamente a 100 mg L^{-1}). O parâmetro $k_{2,CUM}$, conforme equação (14), foi em torno de $0,35 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, que é consistente com o valor experimental de $0,36 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (**Tabela 16**). Isto indica que, nas condições experimentais usadas, a relação semi-empírica pode ser aplicada para predizer a constante de pseudo-segunda ordem para a quantidade total de metal a partir dos valores individuais de cada metal.

4.2 Isotermas de bioissorção

4.2.1 Sistemas monometálicos

Para a análise dos modelos de Langmuir e Freundlich – equações (15) e (16), respectivamente, os parâmetros obtidos estão anotados na **Tabela 17**.

Tabela 17 – Parâmetros físico-químicos e coeficientes de correlação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para as terras-raras estudadas.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{MAX} (\text{mmol g}^{-1})$	$b (\text{L g}^{-1})$	R^2	$K_F (\text{mmol L}^{1/n} \text{ g}^{n/(n+1)})$	n	R^2
La	0,66	837,3	1,000	0,82	5,24	0,899
Nd	0,70	192,5	0,999	0,88	4,68	0,860
Eu	0,63	678,3	1,000	0,84	4,62	0,883
Gd	0,67	183,1	1,000	0,89	5,24	0,891
Sm	0,65	354,9	0,992	0,69	7,25	0,669
Pr	0,71	345,1	0,990	1,17	3,41	0,619

O modelo de adsorção de Langmuir apresentou altas correlações ($R^2 > 0,99$) para os resultados experimentais. Isto indica que o modelo ajusta adequadamente os dados, o que sugere que as TR, nas condições experimentais utilizadas, podem ser adsorvidas de acordo com as aproximações do modelo, que sugere uma monocamada adsorvida com os sítios de ligação dotados de mesma energia e sem interações adjacentes, que não a pura interação entre adsorvente e adsorbato. O modelo de Freundlich dispõe baixos valores de correlação e não pode ser considerada uma boa aproximação para as isotermas de bioissorção neste trabalho. A **Figura 23** apresenta as isotermas de bioissorção ($q = f(C_{EQ})$) em sistemas monometálicos ajustadas para o modelo de Langmuir.

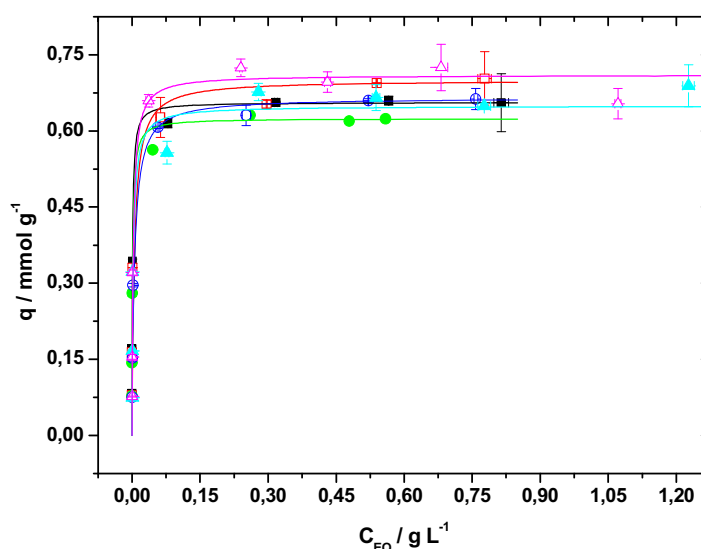


Figura 23 – Isotermas de biossorção das terras-raras estudadas para a biomassa *Sargassum* sp. descritas pelo modelo de Langmuir. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

De maneira semelhante às cinéticas de biossorção (**Figura 20**), as isotermas de biossorção para as TR estudadas (**Figura 23**) apresentaram rápido crescimento inicial da capacidade de biossorção até aproximadamente $0,075 \text{ g L}^{-1}$, seguido da diminuição pronunciada da taxa de crescimento (dq/dC_{EQ}) com a saturação da biomassa. Além disso, vale ressaltar que a forma das isotermas de biossorção (**Figura 23**) se aproxima do perfil de uma isoterma irreversível: inclinação inicial acentuada seguida de platô de equilíbrio alcançado em baixa concentração residual. Isto pode ser correlacionado com a grande afinidade do biossorvente (b , **Tabela 17**) pelos metais TR. Os valores de capacidade máxima de biossorção (q_{MAX} , **Tabela 17**) foram da mesma ordem de grandeza que os encontrados em outros trabalhos de biossorção de metais TR em espécies de *Sargassum*, segundo **Tabela 18**.

Tabela 18 – Capacidade máxima de biossorção de terras-raras por distintas espécies de *Sargassum* em alguns estudos a partir do modelo de adsorção de Langmuir.

Metal	Biomassa	q_{MAX} (mmol g ⁻¹)	Referência
Eu	<i>Sargassum polycystum</i>	0,8-0,9	DINIZ e VOLESKY, 2005
La	<i>Sargassum fluitans</i>	0,53-0,73	PALMIERI, VOLESKY e GARCIA JUNIOR, 2002
	<i>Sargassum polycystum</i>	0,8-0,9	DINIZ e VOLESKY, 2005
	<i>Sargassum</i> sp.	0,44*	OLIVEIRA, 2007
Nd	<i>Sargassum</i> sp.	0,53*	PALMIERI, GARCIA e MELNIKOV, 2000
	<i>Sargassum</i> sp.	0,41*	OLIVEIRA, 2007
Yb	<i>Sargassum polycystum</i>	0,7-0,9	DINIZ e VOLESKY, 2005

*Calculado de resultados originais em outras unidades dimensionais.

A comparação dos parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir entre as TR estudadas (**Tabela 17**) mostra que q_{MAX} variou de 0,63 a $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ($\text{Eu} < \text{Sm} < \text{La} < \text{Gd} <$

Nd < Pr) e o parâmetro de afinidade b , de 183,1 a 837,3 g L⁻¹ (Gd < Nd < Pr < Sm < Eu < La). Os valores do parâmetro b , sobretudo, indicam, em um primeiro momento, uma grande distinção entre os metais estudados e uma conseqüente diferença de afinidade das TR para com a biomassa. Contudo, da mesma forma que os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem (**Tabela 15**), o ordenamento dos valores de q_{MAX} e b não permitem observar uma comparação com características químicas das TR, como o peso molecular ou raio iônico efetivo (**Tabela 7**); pois, os similares perfis de bioissorção e os erros experimentais embutidos resultam em dados não diferenciáveis estatisticamente.

4.2.2 Sistema bimetálico samário-praseodímio

Apesar das diferenças nos valores de coeficiente de afinidade, os perfis das isotermas, discutidos na seção anterior, não são efetivamente comparáveis. Por esta razão, a separação de TR é difícil de alcançar. De modo a verificar tal hipótese, as isotermas de bioissorção foram realizadas em solução bimetálica, como na **Figura 24**. A figura mostra a modelagem dos dados experimentais usando as equações teórica, modificada matematicamente e não-competitiva para samário e praseodímio no sistema bimetálico (individualmente e somados). Os resultados para o modelo teórico de Langmuir (equações (17) e (18)) estão mostrados na **Tabela 17**. Os parâmetros de afinidade (b) obtidos no modelo matematicamente modificado para as aproximações para samário e praseodímio (equações (19) e (20)) e para o modelo de Langmuir não-competitivo (equação (15)) estão organizados na **Tabela 19**.

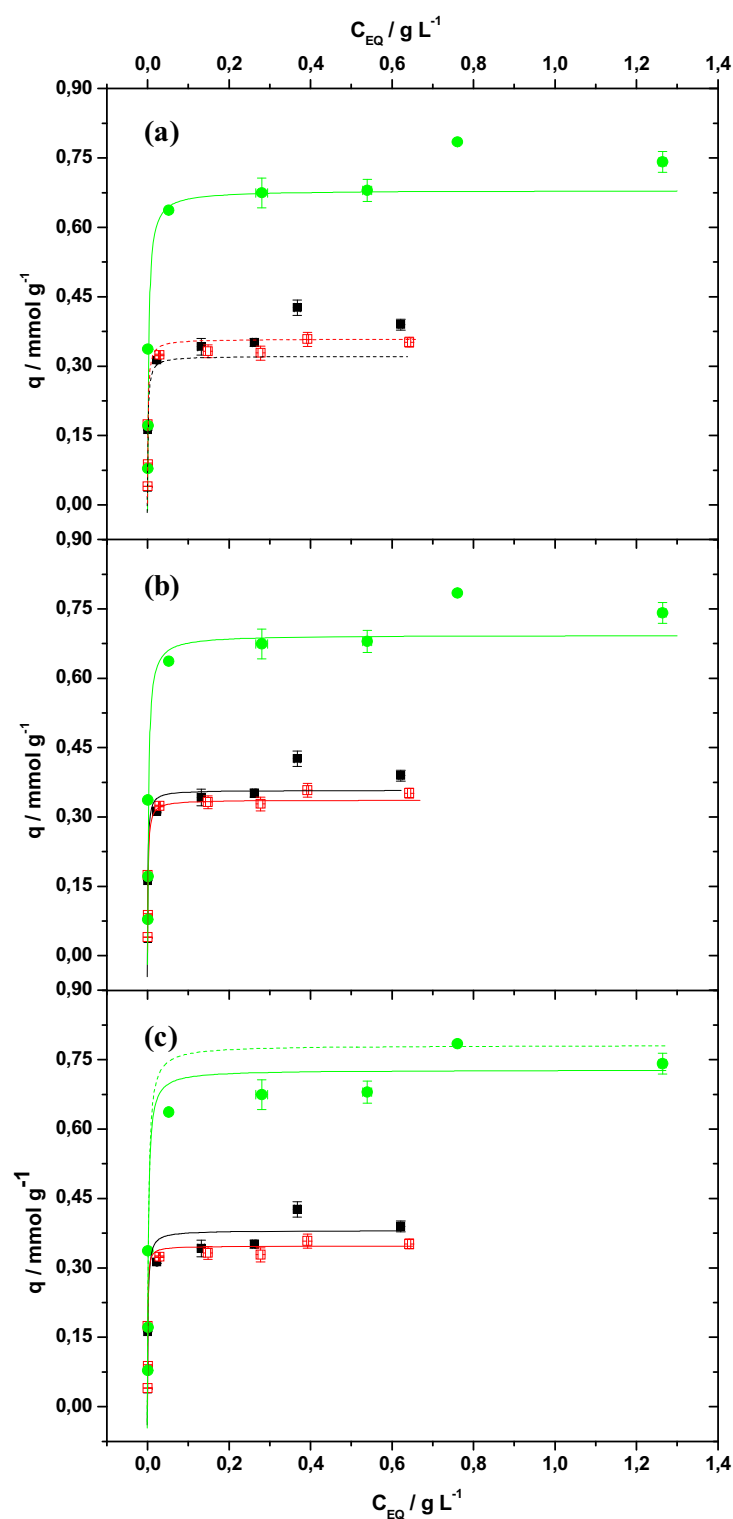


Figura 24 – Isothermas de biossorção de samário e praseodímio na biomassa *Sargassum* sp. descritas pelo modelo de Langmuir: curvas projetadas para os modelos (a) teórico, (b) matematicamente modificado e (c) não-competitivo. Legenda: (—■—) samário, (—□—) praseodímio, (—●—) samário + praseodímio a partir dos dados cumulativos de capacidade biossorção, e (---●---) samário + praseodímio a partir dos parâmetros obtidos por regressão linear.

Tabela 19 – Parâmetros e coeficientes de correlação para os modelos de Langmuir matematicamente modificado e não-competitivo no sistema bimetálico samário-praseodímio.

Modelo de Langmuir	Condição	b_{Sm} (L g ⁻¹)	b_{Pr} (L g ⁻¹)	R^2	b_{Sm+Pr} (L g ⁻¹)	R^2
Matematicamente modificado	Aproximação para Sm	478,5	372,9	0,991	-	-
	Aproximação para Pr	380,1	325,7	0,974	-	-
Não-competitivo	Regressão linear	684,0	1379	0,945*/0,950**	410,4	0,991
	Dados cumulativos	-	-	-	447,6***	-

*Para samário.

**Para praseodímio.

***Valor extrapolado a partir da curva modelada.

Na **Figura 24** observa-se que os perfis das isotermas individuais e total, para o sistema bimetálico, têm curvas de formato próximo àquelas dos sistemas monometálicos (**Figura 23**). Além disso, a capacidade máxima de biofixação da quantidade total de metal possui valor similar (ao redor de 0,70 mmol g⁻¹) às isotermas monometálicas (**Tabela 17**), o que indica a completa saturação dos sítios de ligação. Os experimentos em soluções monometálicas mostraram que a biomassa teve maior afinidade (b) para samário e maior capacidade máxima de biofixação (q_{MAX}) para praseodímio (**Tabela 17**). Já na solução bimetálica, os dados experimentais (**Figura 24**) revelaram que q_{MAX} para samário foi maior do que para praseodímio (extrapolados graficamente), contrariamente ao esperado a partir dos sistemas monometálicos. Dessa forma, pode-se verificar que o ajuste do sistema bimetálico ao modelo teórico de Langmuir (**Figura 24 (a)**) não descreve os dados experimentais, pois tal modelagem segue o comportamento dos sistemas monometálicos.

O modelo matematicamente modificado (**Figura 24 (b)**) apresentou relevantes coeficientes de correlação aos dados experimentais ($R^2 > 0,97$, **Tabela 19**). Estes valores confirmam que o modelo pode ser aplicado para a biofixação das TR e ele sugere uma melhor afinidade (b) da biomassa por samário do que por praseodímio (**Tabela 19**). De fato, os valores do parâmetro b foram maiores para samário em ambas as aproximações, consistentemente como os dados obtidos nas soluções monometálicas (**Tabela 17**). Embora sejam ligeiramente diferentes, os valores de b no sistema bimetálico são da mesma ordem de grandeza dos descritos para os monometálicos. Das informações deste e do parágrafo anterior, as possíveis hipóteses para explicar as diferenças entre os q_{MAX} entre os sistemas monometálicos (maior para praseodímio) e bimetálicos (maior para samário) são: (a) a maior

afinidade da biomassa por samário deve limitar a máxima bio sorção de praseodímio; e/ou (b) deve deslocar o praseodímio, uma vez ligado, para a solução.

A **Figura 24 (c)** ilustra o modelo de Langmuir não-competitivo. Este modelo não ajustou bem os dados experimentais dos perfis de bio sorção monometálicos na solução binária ($R^2 < 0,95$, **Tabela 19**). O parâmetro b para estes perfis foram muito maiores (**Tabela 19**) devido à saturação de cada metal ser menor (aproximadamente $0,35\text{--}0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ na **Figura 24**) do que aqueles nos sistemas monometálicos ($0,65$ e $0,71 \text{ mmol L}^{-1}$ para samário e praseodímio, respectivamente, na **Tabela 17**). Em relação à quantidade total de metal, o parâmetro b teve correlação apropriada ($R^2 > 0,99$, **Tabela 19**) quando estimado da regressão linear dos dados experimentais de capacidade de bio sorção da quantidade total de metal. Comparativamente, o mesmo parâmetro estimado dos dados cumulativos das capacidades de bio sorção individuais de samário e praseodímio (**Tabela 19**) – a partir da modelagem individual, segundo a equação (2), usando os valores de b obtidos da regressão linear na **Tabela 19** – mostrou valor similar. Ambos os resultados estão em conformidade com a constante de afinidade de Langmuir cumulativa (b_{CUM}), de acordo com a equação semi-empírica (21) (onde b_{Sm} e b_{Pr} são os valores individuais obtidos da regressão na **Tabela 19**), a qual corresponde a $457,2 \text{ L g}^{-1}$. Dessa maneira, tal como nas cinéticas de bio sorção, a relação semi-empírica pode ser usada para prever o b_{CUM} a partir de valores individuais de b (sob condições experimentais selecionadas).

Baseado nessa discussão, tem-se como melhor modelo para simular os dados, nas condições experimentais usadas, o modelo de Langmuir matematicamente modificado. Isto se comprova ao se analisar os modelos pelos seus resultados de *RMSE* (**Tabela 20**), que se explicitam nos menores desvios em relação a outros modelos. Isto significa que no sistema bimetálico uma ligeira competição ocorre entre os metais, cujas afinidades são diferentes daquelas observadas em soluções monometálicas.

Tabela 20 – Raízes quadradas dos erros médios ao quadrado para os modelos de Langmuir teórico, matematicamente modificado e não-competitivo para o sistema bimetálico de samário e praseodímio.

Modelo de Langmuir	RMSE (%)		
	Sm	Pr	Sm + Pr
Teórico	6,02	4,60	8,25
Matematicamente modificado	4,22	4,18	7,89
Não-competitivo	4,24	5,07	9,70*/8,36**

*A partir da curva modelada com os parâmetros obtidos por regressão linear.

**A partir da curva modelada como os dados cumulativos de capacidade de bio sorção.

Considerando os resultados inferidos nas cinéticas e nas isotermas de bioadsorção, tanto nos sistemas monometálicos quanto nos bimetálicos, samário e praseodímio são equivalentes, o que torna difícil a separação destas TR. Este comportamento pode ser facilmente visualizado na **Figura 25**, que apresenta uma projeção esquemática 3-D das isotermas da solução binária. A **Figura 25** apresenta a concentrações mais elevadas uma pequena partição, mas os erros embutidos nos procedimentos usados não permitem concluir a existência de uma partição efetiva entre as TR pela biomassa. Assim, houve uma fraca eficiência na separação dos metais, notada na razão molar sobre a biomassa, dada por q_{Sm}/q_{Pr} : os valores sistematicamente tendem à faixa $1,02 \pm 0,10$. Portanto, ambos os metais são adsorvidos equivalentemente sobre a biomassa, ou seja, ela não apresenta uma seletividade eficiente para a separação de samário e praseodímio, ao menos com base para a distribuição de equilíbrio dos íons metálicos.

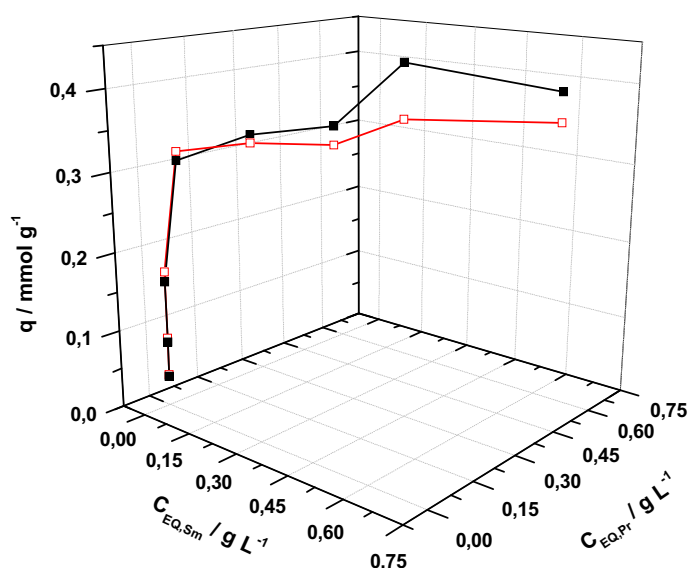


Figura 25 – Projeções 3-D esquemáticas das isotermas de bioadsorção de samário e praseodímio no sistema bimetálico para a biomassa *Sargassum* sp. Legenda: (-■-) samário; e (-□-) praseodímio. Nota: o gráfico foi projetado com os valores médios de concentração de equilíbrio e capacidade de bioadsorção.

4.3 Caracterização da biomassa

4.3.1 Titulação potenciométrica

As titulações da biomassa antes e após a bioadsorção de samário e praseodímio são mostradas na **Figura 26**. Uma dispersão significativa dos dados é observada. As curvas da derivada primeira das curvas, na **Figura 27**. A dispersão dos dados introduz picos secundários

que tornam difícil a identificação dos pontos de inflexão relativos aos grupos ácidos. A **Tabela 21** sumariza as características de *Sargassum* sp. protonado antes e após a biossorção.

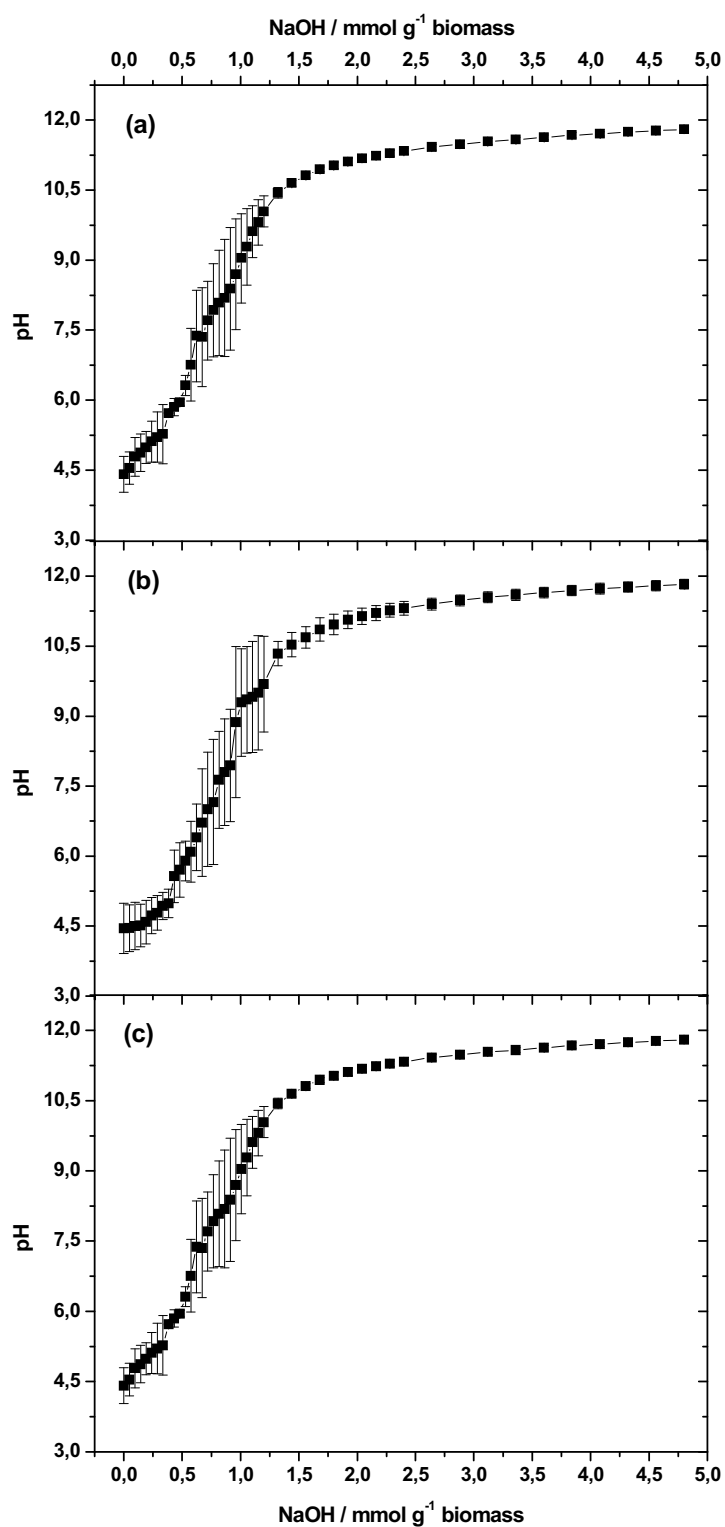


Figura 26 – Curvas de titulação potenciométrica de *Sargassum* sp. protonado: (a) sem metal, (b) depois da biossorção de samário e (c) de praseodímio.

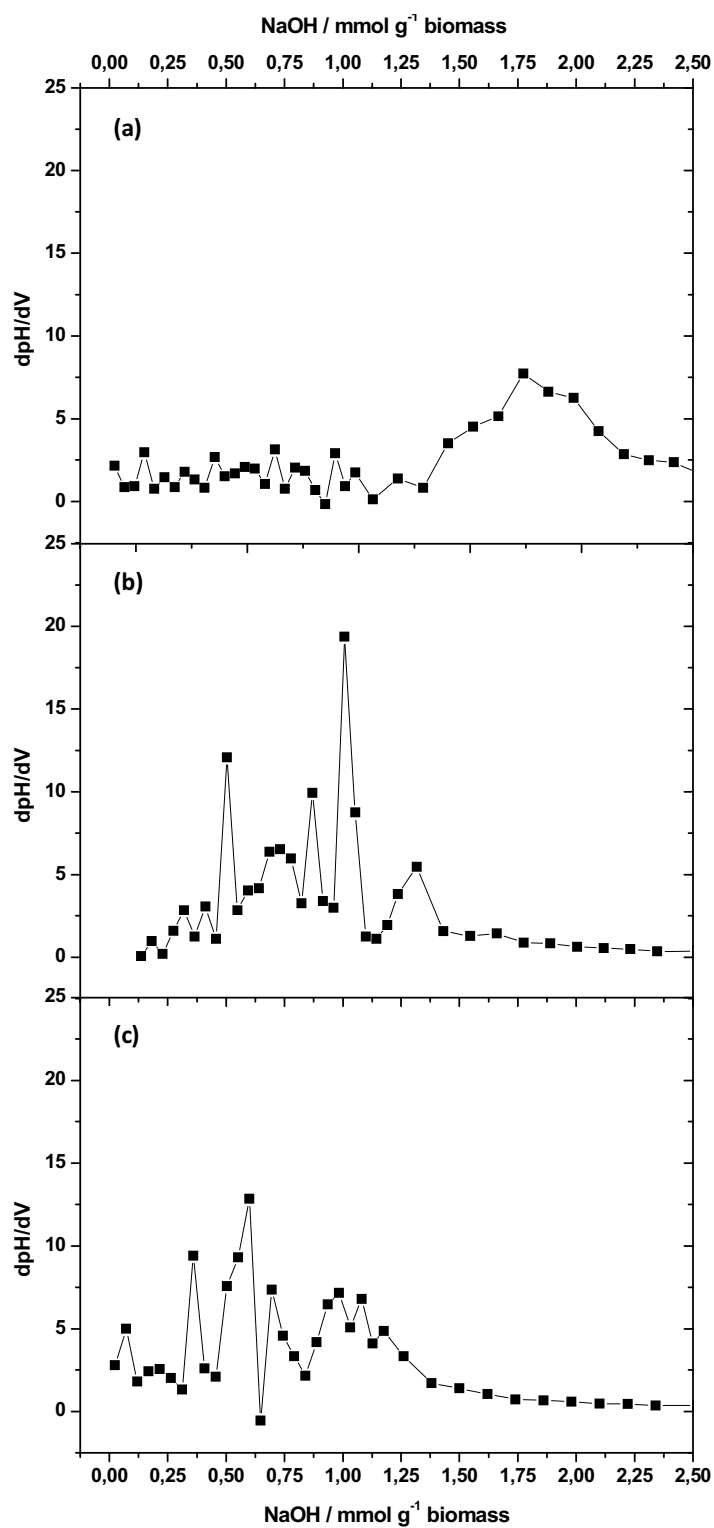


Figura 27 – Curva da derivada primeira das curvas de titulação potenciométrica de *Sargassum* sp. protonado: (a) sem metal, (b) depois da bioacumulação de samário e (c) de praseodímio.

Tabela 21 – Propriedades ácido-base de *Sargassum* sp. protonado antes e após a bioissorção com samário e praseodímio.

<i>Sargassum</i> sp.	Grupos ácidos fortes (mmol g ⁻¹)	Total de grupos ácidos (mmol g ⁻¹)	Grupos ácidos fracos (mmol g ⁻¹)	Porcentagem de sítios ocupados (%)
Protonado	0,15	1,77	1,62	-
Após bioissorção com Sm	0,07	1,26	1,19	29
Após bioissorção com Pr	0,07	1,18	1,11	33

De acordo com a **Tabela 21**, os grupos ácidos fortes compreendem somente 0,15 mmol L⁻¹ na biomassa, e diminuem a 0,07 mmol L⁻¹ depois da bioissorção para ambos os metais. Estes grupos de menores pK_as têm sido identificados como grupos sulfonato da fucoidana (FOUREST e VOLESKY, 1995) [sic, são referentes a éster sulfato]. Grupos ácidos fracos representam mais do que 90% do total de grupos (1,62 mmol g⁻¹), e são relacionados majoritariamente aos carboxilatos do alginato. Os valores de ácidos fracos estão na mesma ordem de grandeza de outras algas marrons citadas na literatura: 1,95 mmol g⁻¹ para *Sargassum fluitans* e 2,20 mmol g⁻¹ para *Cystoseira baccata* (FOUREST e VOLESKY, 1995; LODEIRO et al., 2006). A quantidade de grupos ácidos envolvidos na bioissorção dos metais foi em torno de 30% do total.

Como visto na seção anterior, os valores de capacidade máxima de bioissorção para samário e praseodímio são próximos a 0,70 mmol g⁻¹ (**Tabela 17**), e são resultantes, essencialmente, da ação dos grupos carboxílicos do alginato, 1,62 mmol g⁻¹. Comparando as capacidades, a razão molar entre os grupos ácidos fracos e a quantidade de metal ligado variou em torno de 2,2 e 2,4, abaixo do esperado pela aproximação de troca-iônica na razão teórica 3:1. Isto provavelmente significa que outros grupos funcionais devem estar envolvidos na ligação das TR: os cátions trivalentes ligam-se aos grupos carboxílicos do alginato através de um mecanismo de troca-iônica, enquanto outros componentes da parede celular podem contribuir com uma adsorção complementar (incluindo a fucoidana). A diversidade de grupos funcionais na biomassa (comparativamente com biopolímeros puros, como o alginato) pode explicar as discrepâncias nas razões estequiométricas (KORENEVSKII, SOROKIN e KARAVAIKO, 1999).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDX)

As **Figuras 28, 29, 30 e 31** apresentam algumas das micrografias para elétrons retroespalhados obtidas para a biomassa antes (**Figuras 28 e 29**) e após (**Figuras 30 e 31**) a

biossorção, e seus respectivos raios-X característicos. Demais micrografias estão presentes no Apêndice E.

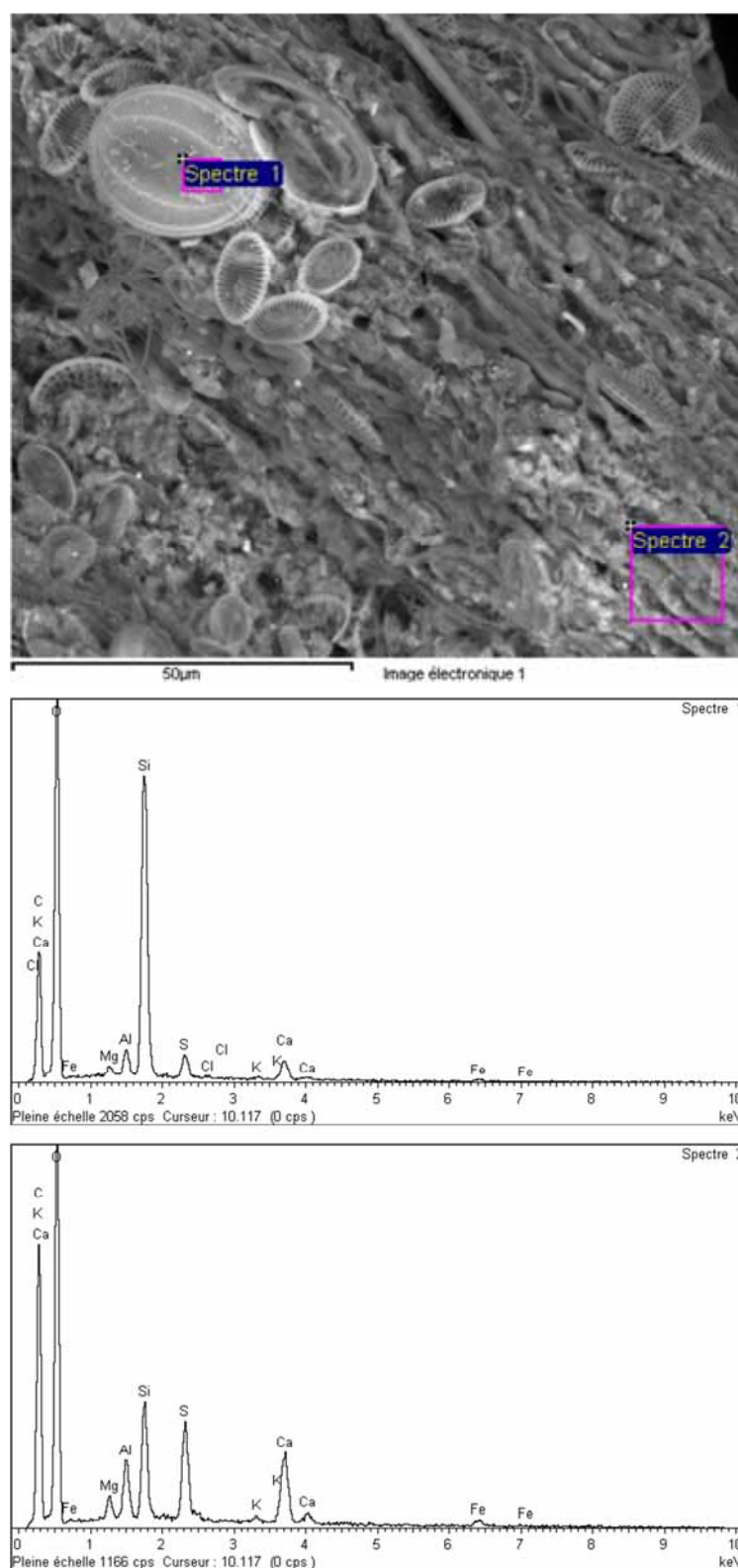


Figura 28 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da biossorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2) *Sargassum* sp.

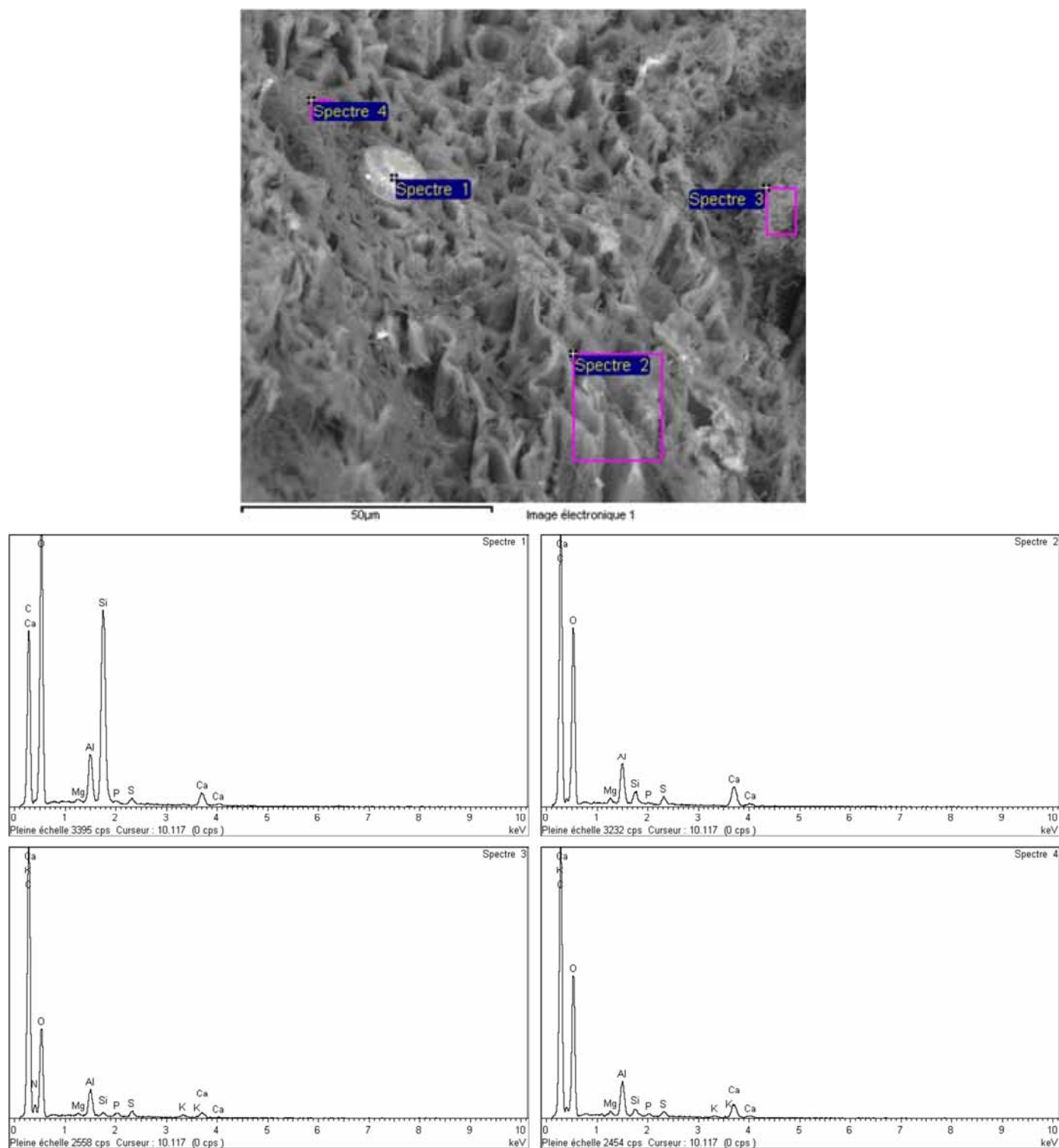


Figura 29 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da bioadsorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2), (3) e (4) *Sargassum* sp.

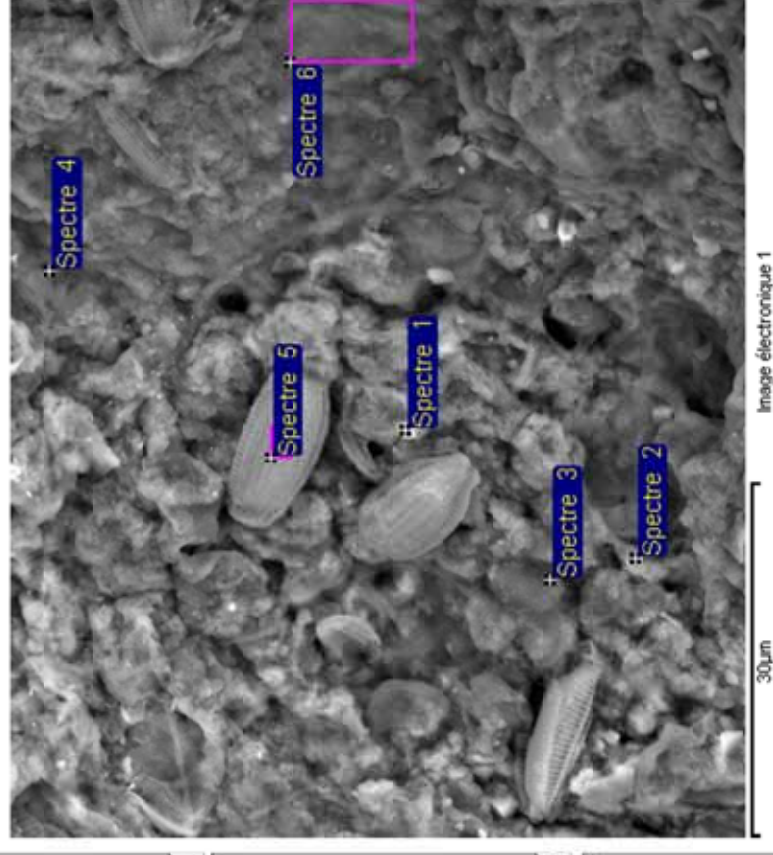


Figura 30 – Micrografia eletrônica da biomassa antes da biossorção e espectros de raios-X relacionados: (1) diatomácea e (2) *Sargassum* sp.

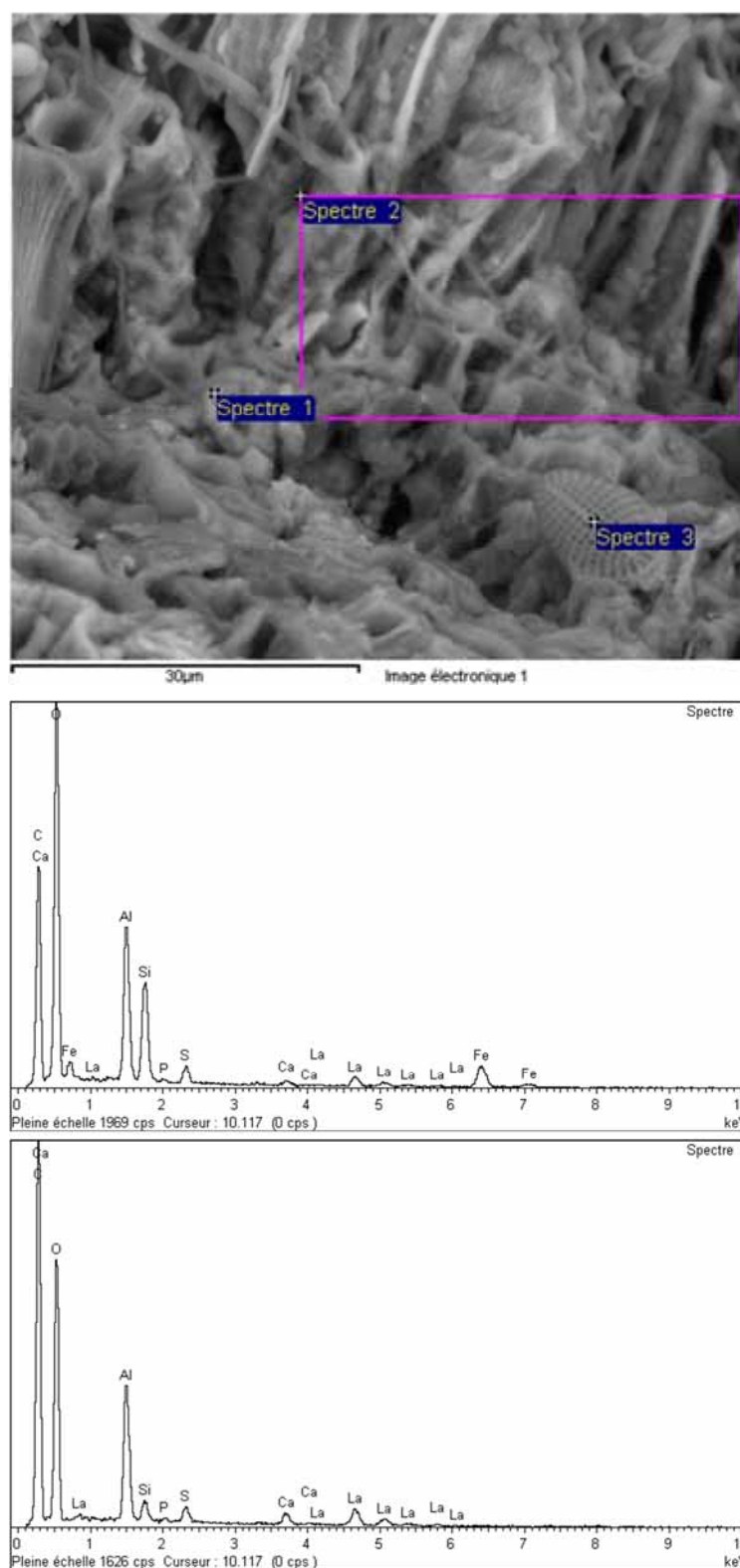


Figura 31 – Micrografia eletrônica da biomassa após a bioacumulação com lantânio e espectros de raios-X relacionados: (1) e (2) *Sargassum* sp. e (3) diatomácea.

Nas **Figuras 28-31** e nas demais micrografias obtidas (**Apêndice E**), observa-se que a superfície da macroalga *Sargassum* sp. é colonizada por diatomáceas, cujas principais características estão enumeradas na **Tabela 11**. Aparentemente, ocorrem distintas espécies

nas amostras e sua distribuição na superfície da alga não é homogênea. Essa colonização por diatomáceas é comum em espécies vegetais marinhas, como, por exemplo, a descrita por Corlett e Jones (2007) em um estudo sobre a sucessão de comunidades na grama marinha *Thalassia testudinum*, a qual serve de substrato para a adesão de diatomáceas pela produção de substâncias exopoliméricas (EPS), de acordo com a **Figura 32**.

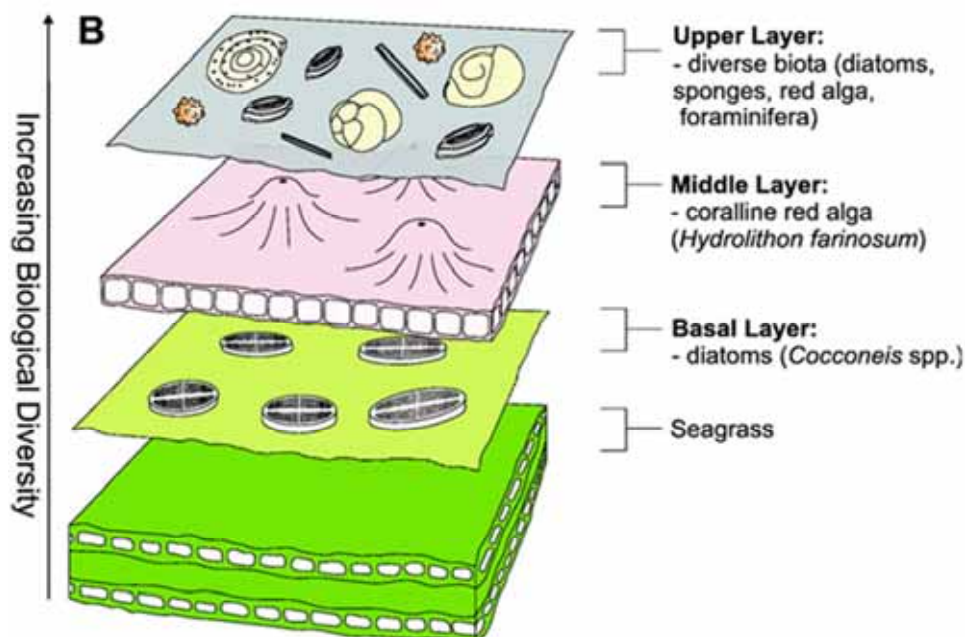


Figura 32 – Diagrama esquemático da sucessão de comunidades de epífitas sobre folhas de *Thalassia testudinum*. Fonte: CORLETT e JONES, 2007.

Neste trabalho, foi observado em *Sargassum* sp. somente a presença das diatomáceas da “camada basal”, essencialmente do gênero *Cocconeis*. Para a discussão dos espectros de EDX e das demais análises (FTIR e XPS), é necessário discorrer sobre os possíveis compostos presentes nos revestimentos celulares da alga e das diatomáceas. Conforme visto na introdução, os revestimentos celulares de *Sargassum* sp. são formados basicamente por polissacarídeos (celulose, alginato e fucoidana), além de porções minoritárias de proteínas e fosfolípídeos. Também é referenciado que as cadeias de alginato tendem formar complexos com íons alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; DAVIS et al., 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005), como visto na **Figura 3**.

Em relação às diatomáceas, elas são algas unicelulares amplamente disseminadas em ambientes aquáticos e os mais numerosos organismos que constituem o fitoplâncton; dessa forma, contribuindo com mais de um quarto da produção primária de carbono orgânico da Terra e intimamente ligada ao ciclo do carbono (MILLIGAN e MOREL, 2002). Estas algas possuem como parede celular a frústula, que é formada por um revestimento conhecido como

biossílica (essencialmente sílica, SiO_2). Esta é sintetizada metabolicamente a partir da absorção de ácido ortosilícico (Si(OH)_4) do meio aquoso sobre uma matriz orgânica, composta por polissacarídeos, proteínas ricas em serina, treonina e glicina, além de glicoproteínas. A condensação deste ácido em cadeias de sílica na presença de regiões protéicas ricas em serina e treonina é sugerida como o mecanismo de deposição de silício em diatomáceas (GÉLABERT et al., 2004). As diatomáceas participam do ciclo do silício, atuando como reguladores da concentração deste elemento nos ambientes aquáticos e sedimentos (MILLIGAN e MOREL, 2002). Assim, a quantidade de silicatos em solução é proporcional à população de diatomáceas frente a outras comunidades do fitoplâncton (EGGE e ASKNES, 1992), segundo se verifica na **Figura 33**.

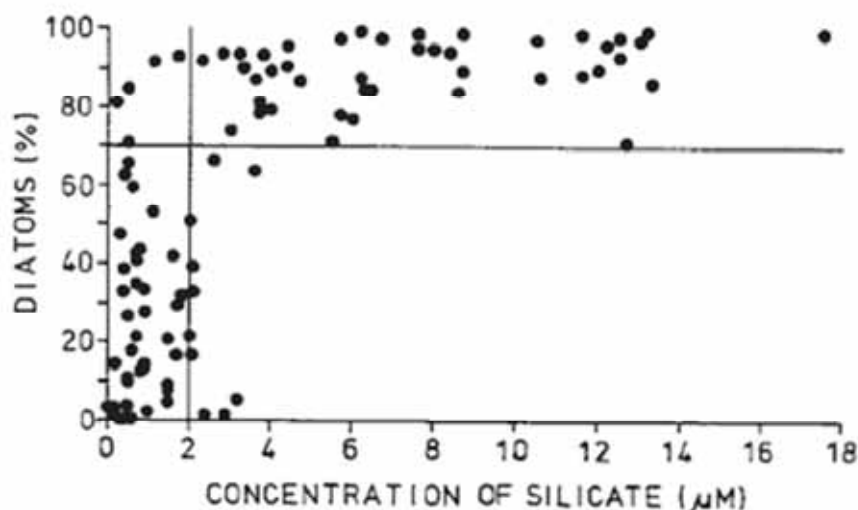


Figura 33 – Domínio de diatomáceas (dado em porcentagem total de células de fitoplâncton contadas) em função da concentração de silicato. Fonte: EGGE e AKSNES, 1992.

A partir dos componentes dos revestimentos celulares da macroalga e das diatomáceas, podem ser relatados os prováveis grupamentos químicos presentes nestes componentes, arranjados na **Tabela 22**.

Tabela 22 – Prováveis grupos químicos e compostos associados presentes na biomassa *Sargassum* sp. e nas diatomáceas

Grupos químicos	Compostos associados
C-H, C-C	Polissacarídeos, proteínas e glicoproteínas
C-OH, C-O-C, O-C-O	Polissacarídeos
COOH/COO^-	Alginato, proteínas e glicoproteínas
$\text{COSO}_3\text{H/COSO}_3^-$	Fucoidana
$\text{C-NH/C-NH}_2/\text{C-NH}_3^+$	Proteínas e glicoproteínas
$\text{O=C-NH, O=C-NH}_2/\text{O=C-NH}_3^+$	Proteínas e glicoproteínas
Si-O-Si, O-Si-O e Si-OH	Biossílica
$\text{OPO}_2\text{H/OPO}_2^-$	Fosfolipídios

As atribuições da **Tabela 22**, têm seus elementos formadores em praticamente todos os espectros abordados, somente o nitrogênio aparece uma única vez (espectro 3, **Figura 29**) devido a sua baixas quantidade relativa e sensibilidade, mas está presente em toda a biomassa, conforme será discutido nas próximas seções. Além dos compostos citados acima na **Tabela 22**, outros compostos podem ainda estar precipitados ou adsorvidos na superfície da biomassa e das diatomáceas a partir de sais, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos solubilizados ou suspensos no mar. Os elementos contidos nas **Tabela 23** são comuns em ambientes marinhos, e estão presentes nos espectros das **Figuras 26-29**: ora em alguns, ora em vários, ora em todos.

Tabela 23 – Abundância de alguns elementos químicos em ambientes marinhos. Fonte: LIDE, 2007-2008.

Elemento	Abundância (mg L ⁻¹)
Al	2×10^{-3}
Ca	$4,12 \times 10^2$
Cl	$1,94 \times 10^4$
Fe	2×10^{-3}
K	$3,99 \times 10^2$
Mg	$1,29 \times 10^3$
P	6×10^{-2}
S	$9,05 \times 10^2$
Si	2,2
Ti	1×10^{-3}

A deposição/formação de compostos com os referidos elementos sobre o material é decorrente de processos de biomineralização, que podem ser, em termos gerais, de dois tipos: (a) biologicamente controlada: promovida por ação de polímeros orgânicos exsudados pela biomassa para ter acesso aos nutrientes e/ou se fixar em superfícies ou substratos; e (b) biologicamente induzida: depende das condições químicas da solução na microrregião nas vizinhanças da biomassa (isto é, de condições de concentração de sais, pH, força iônica, etc.), de maneira que os revestimentos tornam-se sítios para a nucleação e deposição de compostos, que podem ou não reagir com os grupos químicos sobre a biomassa (DUPRAZ et al., 2008).

Em diatomáceas é referenciado que além da formação de biossílica na frústula, há a precipitação de compostos provenientes do mar sobre a matriz que gera a sílica biogênica e sobre substâncias exopoliméricas (EPS) liberadas para a colonização da superfície da macroalga (GÉLABERT et al., 2004; PIRES e TAZAKI, 1993). Este processo de precipitação, por exemplo, é muito comum em diversos biopolímeros (polissacarídeos e peptidoglicanos) na biomineralização de carbonato de cálcio (ARIAS e FERNÁNDEZ, 2008). Dos compostos precipitados na frústula, os de alumínio se sobressaem dos demais, sendo co-

precipitados de maneira dispersa durante a formação da biossílca, conforme se observa na **Figura 34 (a)** (SOUZA et al., 2003). De outro lado, em ambientes com condições extremas, como em drenagem ácida de minas (altas acidez, força iônica e concentração de espécies químicas), onde radicais silanol (SiOH) reagem com as espécies dissolvidas e originam precipitados localizados de óxidos e oxihidróxidos de ferro, alumínio, cobre e zinco sobre a frústula, verdadeiros agregados minerais (**Figura 34 (b)**) (PIRES e TAZAKI, 1993). Devido às características elencadas no parágrafo e a outras, as diatomáceas são conhecidas como importantes reguladores da concentração de silício e de metais dissolvidos em solução (mesmos os traços) (GÉLABERT et al., 2004).

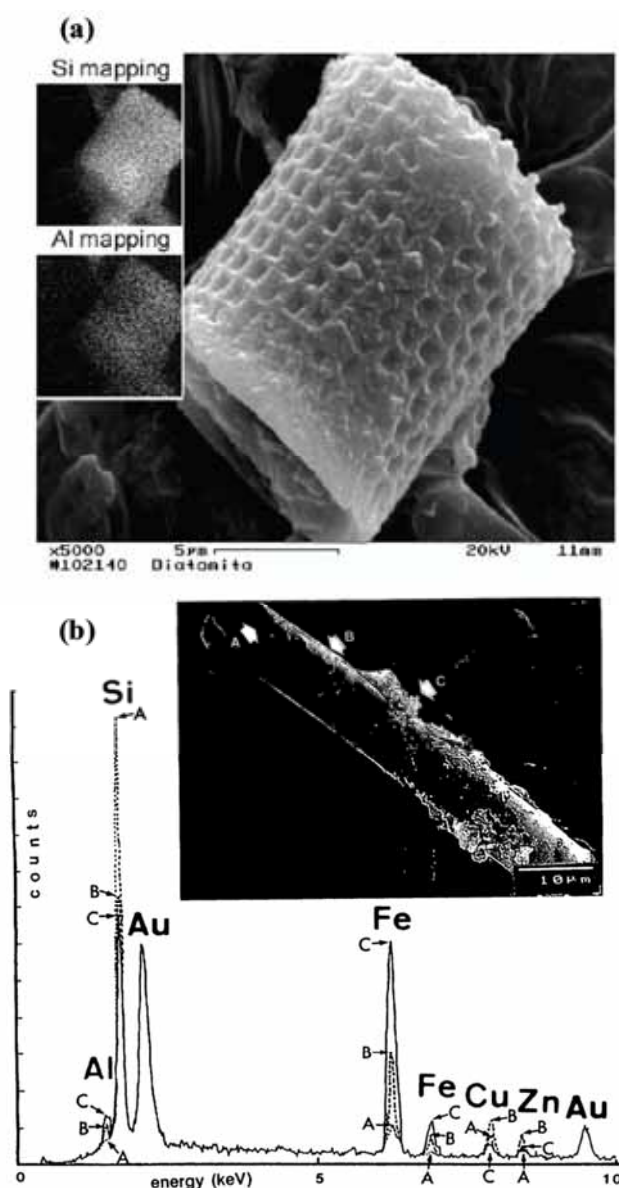


Figura 34 – Exemplos de processos de biomineralização em diatomáceas: (a) mapeamento de alumínio e silício por MEV/EDX de uma frústula íntegra em diatomito; e (b) MEV/EDX de *Auscoseira* sp. em três regiões: [A] diatomácea; [B] filme fino; e [C] agregado mineral. Fontes: PIRES e TAZAKI, 1993; SOUZA et al., 2003

Nas micrografias mostradas nesta seção e no **Apêndice E** não se evidenciam formação de EPS, pelo menos para as condições amostradas. As diatomáceas parecem estar fixadas diretamente à superfície da macroalga ou entremeadas nas fibras.

Em relação aos espectros de EDX, nota-se, obviamente, que os picos de sílica são maiores para regiões de diatomáceas varridas. Entretanto, este está presente em todas as varreduras realizadas. Isto também vale para cálcio e alumínio; e em algumas se verifica o ferro (espectros 1-2, **Figura 28**, 1-3, **Figura 30**, e 1, **Figura 31**). Observa-se que os picos referentes a potássio, cloro e magnésio antes da bioissorção (**Figuras 28 e 29**), não foram percebidos após a bioissorção (**Figuras 30 e 31**), o que indica que estes são remanescentes do pré-tratamento, e são liberados após a ligação com o lantânio.

Nos espectros após a bioissorção (**Figuras 28 e 29**), as atribuições de lantânio constam em todas as regiões varridas, seja em *Sargassum*, seja em diatomáceas, o que poderia sugerir a deposição/ligação deste metal em ambos os organismos. Tal idéia será mais bem discutida nas próximas seções. A única exceção foi o espectro 1, na **Figura 30**, que não apresentou atribuição para lantânio, e que revela um pico de titânio não esperado, provavelmente proveniente de um traço no mar ou de contaminação nos procedimentos experimentais.

4.3.3 *Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A **Figura 35** apresenta os espectros de transmissão para todas as condições avaliadas; são indicadas na figura as prováveis atribuições. Na **Figura 35** observam-se espectros similares para *Sargassum* sp. em todas as condições e muito próximos ao do alginato de sódio; o que se reflete nas atribuições elencadas nas **Tabelas 24 e F.1**, esta última no **Apêndice F**. Devido à similaridade entre os espectros de *Sargassum* sp., a discussão dos resultados será baseada nos dados para o alginato de sódio, e a biomassa antes e após a bioissorção com lantânio, conforme a **Tabela 24** (p. 114).

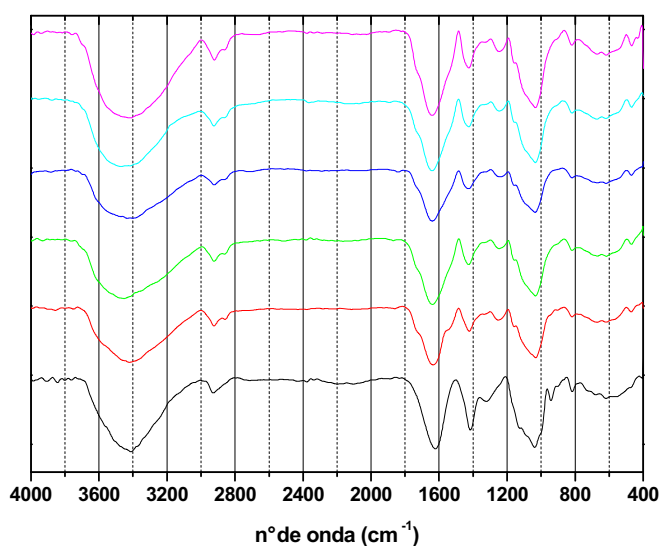


Figura 35 – Espectros de transmissão na região do infravermelho para alginato de sódio e *Sargassum* sp. nas condições avaliadas. Legenda: alginato de sódio (—); *Sargassum* sp. (—) antes; e após a bioadsorção com (—) lantânio; (—) neodímio; (—) európio; e (—) gadolínio.

Através da análise das possíveis atribuições (**Tabela 24**), pode se assinalar hidrocarbonetos (C-C, C-H), alcoóis (C-OH), éteres (C-O-C), aminas/amidas (C-N, N-H), sulfonato e sulfatos (SO_3^- e SO_4^{2-} , relacionadas ao éster sulfato, C-O-SO_3^-), carboxila/carboxilato (COOH/COO^-) e sílica/silanol (SiOSi/SiOH). Todas estas atribuições são concordantes com os possíveis compostos da biomassa (**Tabela 22**). Entretanto, a análise ficou um pouco comprometida devido ao grande número de compostos na biomassa, o que resulta na combinação de vibrações de distintos grupos químicos na composição das bandas.

Na **Figura 35** e na **Tabela 24** não se evidenciaram deslocamentos sistemáticos das bandas após a bioadsorção com as TR, e sim deslocamentos pontuais de certas bandas conforme a amostra analisada. Assim, não houve como inferir pelos deslocamentos os possíveis grupos que agem na adsorção do metal, mas algumas considerações relevantes foram levantadas.

A região entre 3700 e 3000 cm^{-1} (**Tabela 24**) é compreendida por estiramentos de hidroxilas em variados compostos, e de aminas e amidas em aminoácidos. A grande largura dessa banda (**Figura 35**) é resultado do variado número de ligações de hidrogênio, principalmente em relação às hidroxilas nos anéis de piranose dos polissacarídeos. Entre 2930 e 2860 cm^{-1} (**Tabela 24**) estão assinaladas atribuições de estiramentos em hidrocarbonetos.

Tabela 24 – Atribuições prováveis dos espectros de transmissão na região do infravermelho para alginato de sódio (NaAlg) e *Sargassum* sp. antes (Sarg.) e após (La) a biossorção com lantânio. Legenda: ν , estiramento; δ , deformação angular no plano – tesoura; τ , deformação angular fora do plano – torção; ω , deformação angular fora do plano – sacudida. Nota: em negrito estão os picos e sem, os ombros.

NaAlg (cm ⁻¹)	Sarg. (cm ⁻¹)	La (cm ⁻¹)	Atribuições prováveis
Região em 3700 – 3000			
2928	2924	2922	ν (OH): açúcares, aminoácidos e biossílca; ν (NH): aminoácidos
2851	2858	2862	ν (CH) α -anomérico: açúcares; ν (CH) assimétrico: açúcares na maioria
	1728	1728	ν (CH) β -anomérico: açúcares; ν (CH) simétrico: açúcares na maioria
			ν (C=O) em COOH: alginato e aminoácidos
1622	1636	1639	ν (CO ₂) assimétrico: alginatos e proteínas; ν (C=O) + ν (CN) + δ (NH) em amida 1 ^ª : radicais de aminoácidos
	1539	1531	δ (NH ₃ ⁺) assimétrico: aminoácidos N-terminais; ν (CN) + δ (CNH) em amida 2 ^ª : ligação peptídica
1416	1423	1425	ν (CO ₂) simétrico: alginato e aminoácidos
	1381	1375	ν (CC) + δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + δ (CCO) + τ (CCCH): açúcares na maioria; ν (O=S=O) assimétrico em sulfonato: fucoidana
1322	1325	1333	δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + ν (CO) + τ (CCCH) + ω (CH): açúcares na maioria
	1252	1247	ν (CO) em COOH: alginato e aminoácidos; ν (CNC): aminoácidos; ν (S=O) em sulfato: fucoidana; δ (CCH) + δ (COH) + δ (OCH): açúcares na maioria
	1159	1157	ν (CO) + ν (CC) + ν (COC) + δ (COH): açúcares na maioria; ν (CN): aminoácidos; ν (O=S=O) simétrico em sulfonato: fucoidana; ν (SiOSi) assimétrico: biossílca
1125			ν (CO) + ν (CC) + ν (COC) + δ (COH)
1000			ν (CO) + ν (CC) + ν (CCO) + δ (CCO) + δ (COH) + δ (CCH) + τ (CCCC) + τ (OCCC)
943	943		ν (CO) + ν (CC) + ν (CCH) + δ (CO) + δ (CCO) + τ (CCCC) + τ (OCCC): açúcares na maioria; ligação glicosídica α (1 $\rightarrow$ 4) em alginato
901	901	903	ν (CO) + ν (CC) + δ (CC) + δ (CCH) + τ (CCCC) + τ (OCCC): açúcares na maioria; ν (anel de piranose): açúcares; δ (CH) β -anomérico: açúcares; ν (COS) simétrico: fucoidana; ν (SiO) em SiOH: biossílca
818	818	818	δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): açúcares na maioria; δ (CH) α -anomérico: açúcares; resíduos M de alginato; δ (COS): fucoidana; ν (SiO) em SiOH: biossílca
779	781	779	ν (COC) + δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): açúcares na maioria; ν (anel de piranose): açúcares; resíduos G de alginato
727	737	741	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + δ (CCH) + δ (CCC) + δ (OCO) + τ (CO) + τ (OCCC): açúcares na maioria
			ω (NH): proteínas
679	671	669	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + τ (CCCC) + τ (OCCC): açúcares na maioria; ν (O=S=O) em sulfato: fucoidana
619	619	617	δ (CCO) + τ (CCO): açúcares na maioria; ν (O=S=O) em sulfato: fucoidana
559	555	557	δ (CCO) + τ (CO): açúcares na maioria; δ (O=S=O) assimétrico: fucoidana; ν (O=S=O) em sulfato: fucoidana
473	471	469	δ (CCO) + τ (CO): açúcares na maioria; τ (CO) β -anomérico: açúcares
405	424	420	δ (CCO) + δ (CCH): açúcares na maioria

Em 1730 cm^{-1} (**Tabela 24**) tem-se banda característica de estiramento de carbonila em ácidos carboxílicos. Esta atribuição indica que parte dos sítios carboxílicos não é desprotonada mesmo na presença de TR; enquanto que outra parte dos sítios está na forma desprotonada, como se observa nos estiramentos assimétrico e simétrico de carboxilato em 1640 e 1430 cm^{-1} (**Tabela 24**), respectivamente. O primeiro número de onda também corresponde a vibrações em amidas primárias em aminoácidos, contudo a intensidade da banda decorre principalmente da contribuição do carboxilato a partir do alginato. De outro lado, a presença de aminoácidos é confirmada em 1540 cm^{-1} (**Tabela 24**), que representa, essencialmente, as ligações peptídicas nas proteínas e glicoproteínas na biomassa (amidas secundárias). Apesar de não se observar um deslocamento na região entre 1800 e 1450 cm^{-1} , detalhada neste parágrafo, há uma notável diferenciação dos espectros nesta faixa de valores, conforme mostra a **Figura 36**.

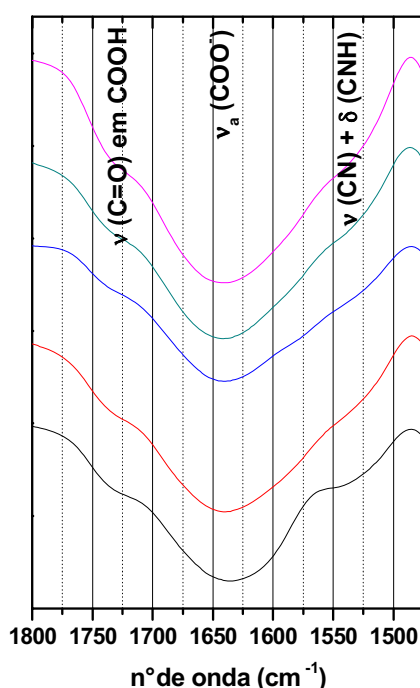


Figura 36 – Espectros de transmissão na região do infravermelho ($1800\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$) para *Sargassum* sp. nas condições avaliadas. Legenda: *Sargassum* sp. (—) antes; e após a biossorção com (—) lantânio; (—) neodímio; (—) europio; e (—) gadolínio.

Antes da biossorção, as três bandas são bem definidas; após, verifica-se que a banda referente a amidas tende a ser sobreposta pelo alargamento da banda de carboxilato (**Figura 36**). Provavelmente, este fenômeno deve estar associado à interação dos ânions carboxilatos com as TR. Partindo-se do pressuposto que os grupos carboxílicos realizam a maior parcela da biossorção via alginato, calculou-se o parâmetro Δ (equação (23)) para se avaliar o

ambiente de coordenação destes grupos com as TR. A **Tabela 25** contém os estiramentos anotados para carboxilato e o parâmetro Δ calculado para todas as condições estudadas.

Tabela 25 – Atribuições de estiramentos de carboxilato para as condições estudadas e resultados do parâmetro Δ .

Amostra	$\nu(\text{CO}_2^-)$ assimétrico (cm^{-1})	$\nu(\text{CO}_2^-)$ simétrico (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})
<i>Sargassum</i> sp.	1636	1423	213
<i>Sargassum</i> La	1639	1425	214
<i>Sargassum</i> Nd	1639	1427	212
<i>Sargassum</i> Eu	1641	1425	216
<i>Sargassum</i> Gd	1641	1425	216

Segundo Nakamoto (1997), os valores de Δ encontrados (**Tabela 25**) indicam que as TR são complexadas de maneira bidentada, onde os dois átomos de oxigênio do carboxilato agem na complexação do metal (**Figura 4**); estes resultados são concordantes com os de outros trabalhos para a bioissorção de metais pesados em *Sargassum* (FIGUEIRA, VOLESKY e MATHIEU, 1999; TAM et al., 2006; MURPHY, HUGHES e McLOUGHIN, 2007; SHENG et al., 2004) e de TR com ácidos urônicos (FUKS, FILIPIUK e LEWANDOWSKI, 2001).

Voltando à descrição das atribuições na **Figura 35** e **Tabela 24**, em 1380 cm^{-1} há a confirmação da presença da fucoidana na biomassa, através do estiramento assimétrico em sulfonato. Embora outras atribuições possam ser inferidas nesse ombro, essa região é referenciada à fucoidana em *Sargassum* sp. (FIGUEIRA, VOLESKY e MATHIEU, 1999; TAM et al., 2006; MURPHY, HUGHES e McLOUGHIN, 2007; SHENG et al., 2004). Já em 1320 cm^{-1} (**Tabela 24**), tem-se vibrações associadas, de um maneira geral, a deformações angulares em hidroxilas, principalmente nos grupos alcoólicos dos açúcares.

A região compreendida entre 1250 e 1000 cm^{-1} (**Tabela 24**) apresenta uma série de atribuições envolvendo majoritariamente grupamentos oxigenados (ligação C-O) a partir dos açúcares presentes no bioissorvente, tais como alcoóis, éteres e ácidos carboxílicos, os quais não apresentam uma modificação nos perfis dos espectros após a bioissorção. As demais bandas entre 1000 e 400 cm^{-1} (**Tabela 24**) apresentam vibrações variadas desde hidrocarbonetos a compostos oxigenados; destas atribuições, assim como na região anteriormente citada, destacam-se as vibrações oriundas da enorme quantidade de açúcares na biomassa.

Em relação à contribuição das bandas de sílica (SiO_2) das diatomáceas, quando há a ocorrência de grupos siloxano (SiOSi) tem-se pelo menos uma forte banda entre 1130 - 1000 cm^{-1} ; com grupos silanol (SiOH), bandas entre 3700 - 3200 cm^{-1} e uma forte banda entre 910 -

830 cm^{-1} . Entretanto, tais atribuições estão sobrepostas ou combinadas por estiramentos e deformações relacionados aos demais compostos da biomassa. Para tanto, as amostras apresentam uma provável “diluição” da sílica, já que a análise foi feita a partir da pulverização da biomassa para a confecção da pastilha com KBr, o que acarretou na análise do seio da amostra e não da superfície, onde as diatomáceas se encontram. Portanto, não houve uma clara diferenciação de bandas de sílica dos demais compostos presentes.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

Antes de se analisar os resultados obtidos, são relevantes as seguintes observações: (a) os experimentos foram realizados em dois lotes: **lote A** (biomassa antes e após a bioissorção com lantânio a 500 mg L^{-1}) e **lote B** (após a bioissorção com lantânio a 50 e 100 mg L^{-1}); (b) a bioissorção nas concentrações de 50, 100 e 500 mg L^{-1} , correspondem, respectivamente, a 25, 50 e 100% da capacidade máxima de bioissorção (0,66 mmol g^{-1} na **Tabela 17**); (c) antes da bioissorção, durante a última etapa do pré-tratamento da biomassa, o pH da solução foi de aproximadamente 3,00; (d) a biomassa pré-tratada foi colocada em contato com solução de lantânio a $\text{pH } 5,00 \pm 0,50$; (e) após o tempo de ensaio, a solução se encontrou entre pHs 3,00 e 4,00; e (f) a especiação química dos grupamentos ácidos previstos antes, durante e após a bioissorção varia de acordo com os seus pK_a s, segundo a **Tabela 26**.

Tabela 26 – Prováveis grupos funcionais ácidos presentes na biomassa *Sargassum* sp. e respectivos pK_a s.

Grupo funcional	Compostos associados	pK_a
COOH	Alginato / Proteínas / Glicoproteínas	2 – 5
COSO ₃ H	Fucoidana	< 2
CNH ₃ ⁺	Proteínas / Glicoproteínas	9,5 – 11
SiOH	Biossílica	7 – 8
COH	Celulose / Alginato / Fucoidana / Glicoproteínas	10 – 13

A partir dos valores de pH pelos quais a biomassa está submetida antes, durante e após a bioissorção (desconsiderando, a princípio, o efeito dos íons lantânio) os grupos químicos ácidos previstos na **Tabela 26** devem possuir, em sua maioria, as seguintes especiações: COOH/COO⁻ em equilíbrio, COSO₃⁻, CNH₃⁺, SiOH e COH.

A **Figura 37** mostra os espectros totais de XPS e a **Tabela 27** apresenta a composição aproximada (em porcentagem atômica, % at.) da superfície da biomassa para estes espectros, com erro de $\pm 5\%$, em todas as amostras analisadas.

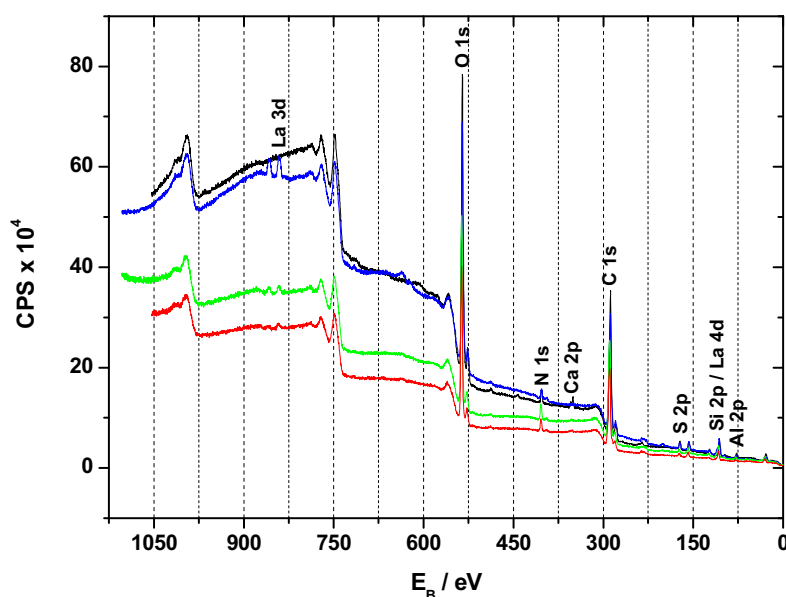


Figura 37 – Espectros totais de fotoemissão para a biomassa *Sargassum* sp. e picos elásticos mais significativos. Legenda: (—) *Sargassum* sp. antes; e após a biossorção com lantânio a (—) 50 mg L⁻¹; (—) 100 mg L⁻¹; e (—) 500 mg L⁻¹.

Tabela 27 – Composição atômica dos elementos químicos identificados por XPS para a biomassa *Sargassum* sp. antes e após a biossorção com lantânio.

Elemento	% atômica			
	<i>Sargassum</i> sp.	La 50 mg L ⁻¹	La 100 mg L ⁻¹	La 500 g L ⁻¹
C	55,6	53,7	52,9	54,2
O	33,3	35,4	35,7	34,2
N	2,2	3,6	3,7	2,1
S	1,5	1,1	0,9	1,4
Si	5,0	4,9	5,4	5,1
La	-	0,1	0,3	0,6
Ca	1,0	0,1	0,1	-
Al	1,5	1,0	1,0	2,4
Total	100	100	100	100

As micrografias obtidas por MEV (**Figuras 28-31**) mostraram que não houve, aparentemente, uma distribuição homogênea das diatomáceas na superfície e que existem diferentes tipos das mesmas. Todavia, comparando-se a quantidade de silício nas amostras, pode ser observada uma distribuição relativamente homogênea desse elemento mesmo nas distintas amostras. O mesmo comportamento se verifica nas distribuições de carbono e oxigênio, com porcentagens muito próximas. Dessa forma, os macrocomponentes destes organismos (biossílica, alginato e celulose) parecem seguir um padrão de ocorrência definido para qualquer amostra selecionada, levando-se em consideração o erro da técnica ($\pm 5\%$). Em relação a nitrogênio e enxofre, apesar de não apresentarem valores tão díspares entre as amostras, o que se visualiza, preliminarmente, é um efeito do lote na distribuição, onde as

amostras do mesmo lote têm valores de porcentagem semelhantes: isso deve indicar que os microcomponentes (proteínas e fucoidana) têm uma distribuição que depende da amostra selecionada, novamente considerando o erro da técnica ($\pm 5\%$).

Alguns dos elementos identificados por EDX (**Figuras 28-31**), foram encontrados na análise de XPS em quantidades-traço (soma total menor que 0,5% at.): essencialmente, ferro, fósforo e magnésio. O cálcio mostra-se em relevante quantidade antes da bioissorção. Após, a 0,05 e 0,10 g L⁻¹, sua contribuição é substancialmente diminuída até uma quantidade-traço a 0,50 g L⁻¹ (não-quantificada por ser menor que 0,1%); indicando que o cálcio remanescente (provavelmente ligado fortemente aos grupos carboxílicos do alginato via interações iônicas e/ou de complexação) foi deslocado pelos íons lantânio. O alumínio foi detectado em todas as amostras. Finalmente, as porcentagens atômicas de lantânio nas três condições de bioissorção analisadas condizem proporcionalmente com as capacidades de bioissorção esperadas.

A **Tabela 27** denota bem a complexidade da composição da superfície da biomassa, seja comparando-se as amostras entre si ou dentro de um mesmo lote. Vale se ressaltar que o XPS é uma técnica de superfície que analisa as primeiras monocamadas do material amostrado. Contudo, do ponto de vista do volume, obviamente a contribuição da biossílca das diatomáceas, bem como dos “contaminantes” provenientes do mar, na composição da biomassa deve ser modificada; uma vez que esses compostos devem estar situados mais exteriormente. Além disso, a bioissorção não deve ocorrer somente superficialmente como também no seio do material, pois a solução contendo o metal se difunde do exterior até certa profundidade do interior das partículas da macroalga por fenômenos difusionais.

Os ensaios realizados permitiram uma avaliação inicial qualitativa (e, em alguns casos, semi-quantitativa) do comportamento dos grupamentos químicos presentes na biomassa antes e após a bioissorção. Nos itens a seguir serão descritos os resultados dos espectros de alta resolução dos picos elásticos mais significativos.

4.3.4.1 *Linha espectral C 1s*

A **Figura 38** e a **Tabela 28** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha C 1s.

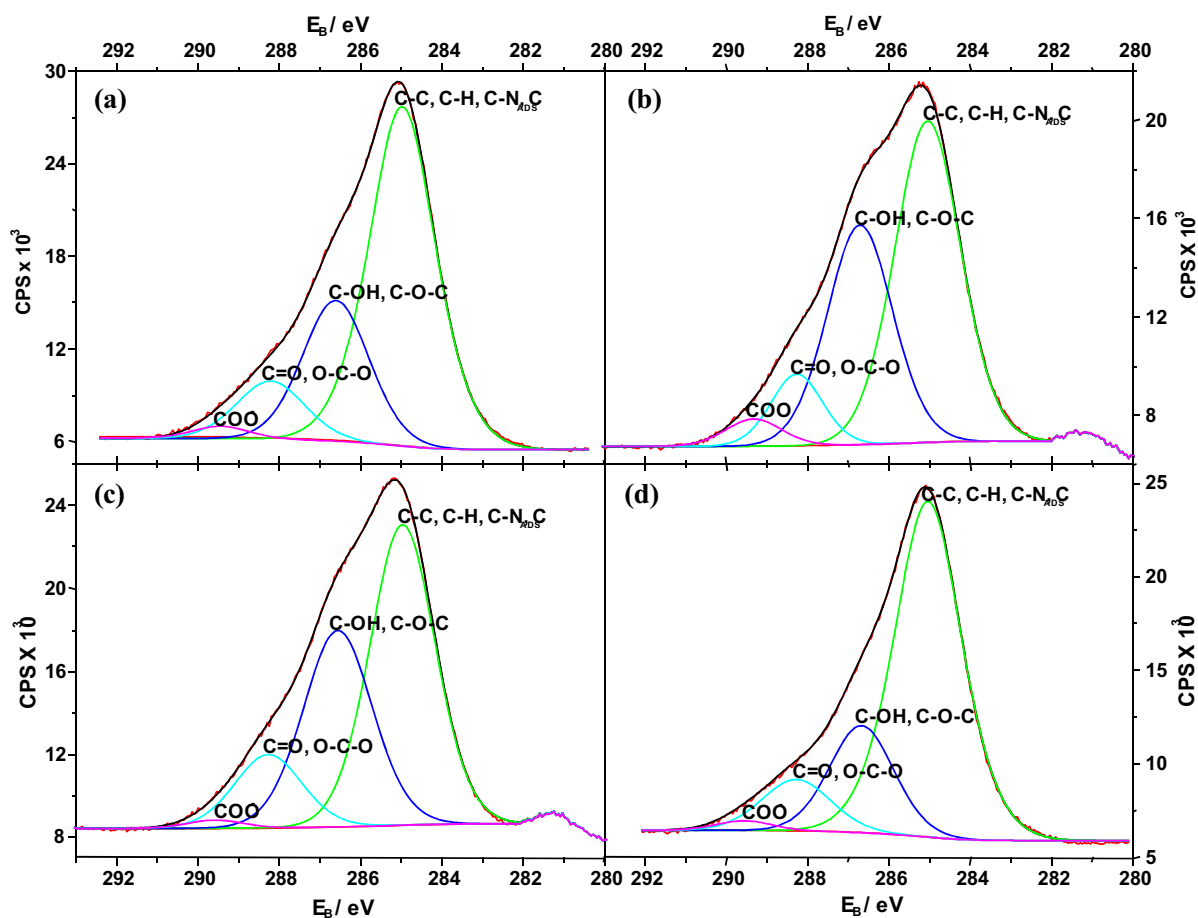


Figura 38 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço C 1s para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 50 mg L⁻¹; (c) 100 mg L⁻¹; e (d) 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 28 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço C 1s para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

	<i>Sargassum</i> sp./A		La 50 mg L ⁻¹ /B		La 100 mg L ⁻¹ /B		La 500 mg L ⁻¹ /A	
Atribuição	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
C-C/C-H/C _{ADS}	285,0	63,0	285,0	52,0	285,0	50,6	285,0	67,6
C-O	286,6	25,3	286,7	36,0	286,6	35,2	286,7	20,3
C=O/O-C-O	288,2	9,3	288,3	9,0	288,3	12,9	288,3	10,5
COO ⁻	289,4	2,4	289,3	3,7	289,6	1,2	289,6	1,6

O pico em 285 eV atribuído a hidrocarbonetos e a carbono contaminante adsorvido não deveria, a princípio, mudar sua porcentagem antes e após a bioissorção. Contudo, há uma diferença notável entre os lotes (maior que 10%), que resulta em mudanças nas áreas das demais atribuições e que compromete a comparação entre as amostras, pois não se observam mudanças sistemáticas antes e após a bioissorção.

Comparando-se as amostras do **lote A**, nota-se que a diminuição da área em 289,3-289,6 eV (de 2,4 para 1,6 %) após a bioissorção foi acompanhada de um aumento proporcional da área em 288 eV (de 9,3 para 10,5 %); comportamento semelhante se observa no **lote B** com o aumento da concentração inicial de lantânio (diminuição de 3,7 para 1,2 % em 289,3-289,6 eV e aumento de 9,0 para 12,9 % em 288,2-288,3 eV). Possivelmente, isto deve ocorrer devido à complexação dos carboxilatos aos íons lantânio, resultando na conversão de COO^- em alginato (livres ou ligados a cálcio, conforme se discutirá a seguir), principalmente, e em aminoácidos em O-C-O, com os dois oxigênios se complexando ao lantânio (como nos esquemas da **Figura 4**).

4.3.4.2 Linha espectral O 1s

A **Figura 39** e a **Tabela 29** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha O 1s.

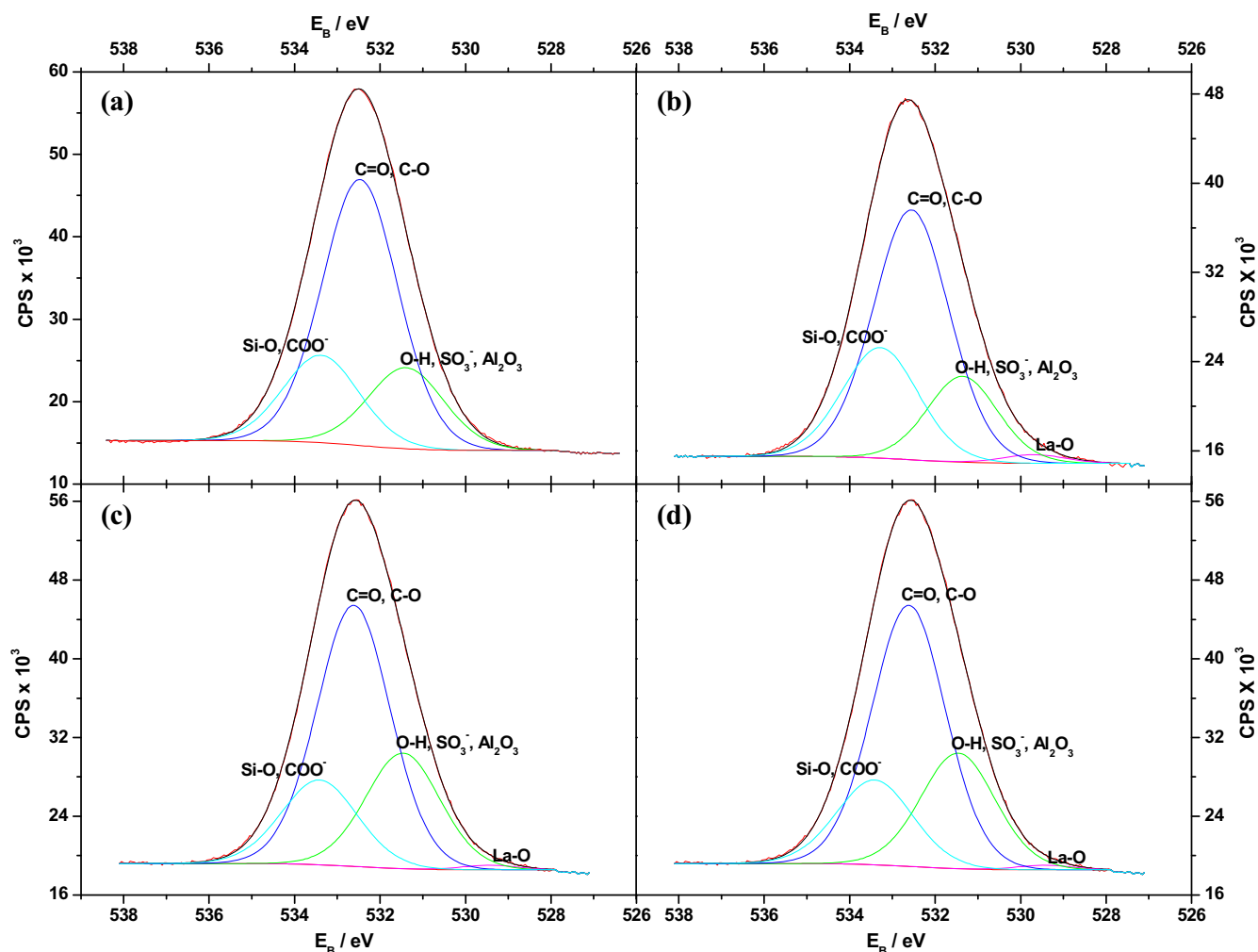


Figura 39 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e após a bioissorção com lantânio a (b) 50 mg L⁻¹; (c) 100 mg L⁻¹; e (d) 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 29 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

Atribuição	<i>Sargassum</i> sp./A		La 50 mg L ⁻¹ /B		La 100 mg L ⁻¹ /B		La 500 mg L ⁻¹ /A	
	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
La-O	-	-	529,7	1,6	529,4	0,7	529,5	1,5
O-H/SO ₃ ⁻ /Al ₂ O ₃	531,4	18,7	531,4	17,8	531,5	25,0	531,3	15,2
C=O/C-O	532,5	61,6	532,6	55,9	532,6	55,6	532,4	61,8
Si-O/COO ⁻	533,4	20,2	533,3	24,8	533,4	18,7	533,4	21,5

Devido à grande quantidade de grupamentos contendo oxigênio e a heterogeneidade da biomassa não há como se comparar as mudanças nas áreas dos picos entre as amostras, nem mesmo em um mesmo lote. Todavia, ocorre uma interessante mudança após a bioissorção, como pode se observar na **Figura 39**: há o aparecimento de um pico a 529,4-

529,7 eV, cujas possíveis atribuições baseadas nos componentes da biomassa não se verificam na literatura, mas que é anotado para La_2O_3 por Uwamino, Ishizuka e Yamatera (1984), e Yamada et al. (2003). É também reportado que o pico é associado à ligação La-O-La (YAMADA et al., 2003). Assim, tal pico deve estar associado aos complexos entre os oxigênios dos grupamentos dos componentes da biomassa (essencialmente, alginato, fucoidana e aminoácidos) e os íons lantânio.

4.3.4.3 Linha espectral N 1s

A Figura 40 e a Tabela 30 apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha N 1s.

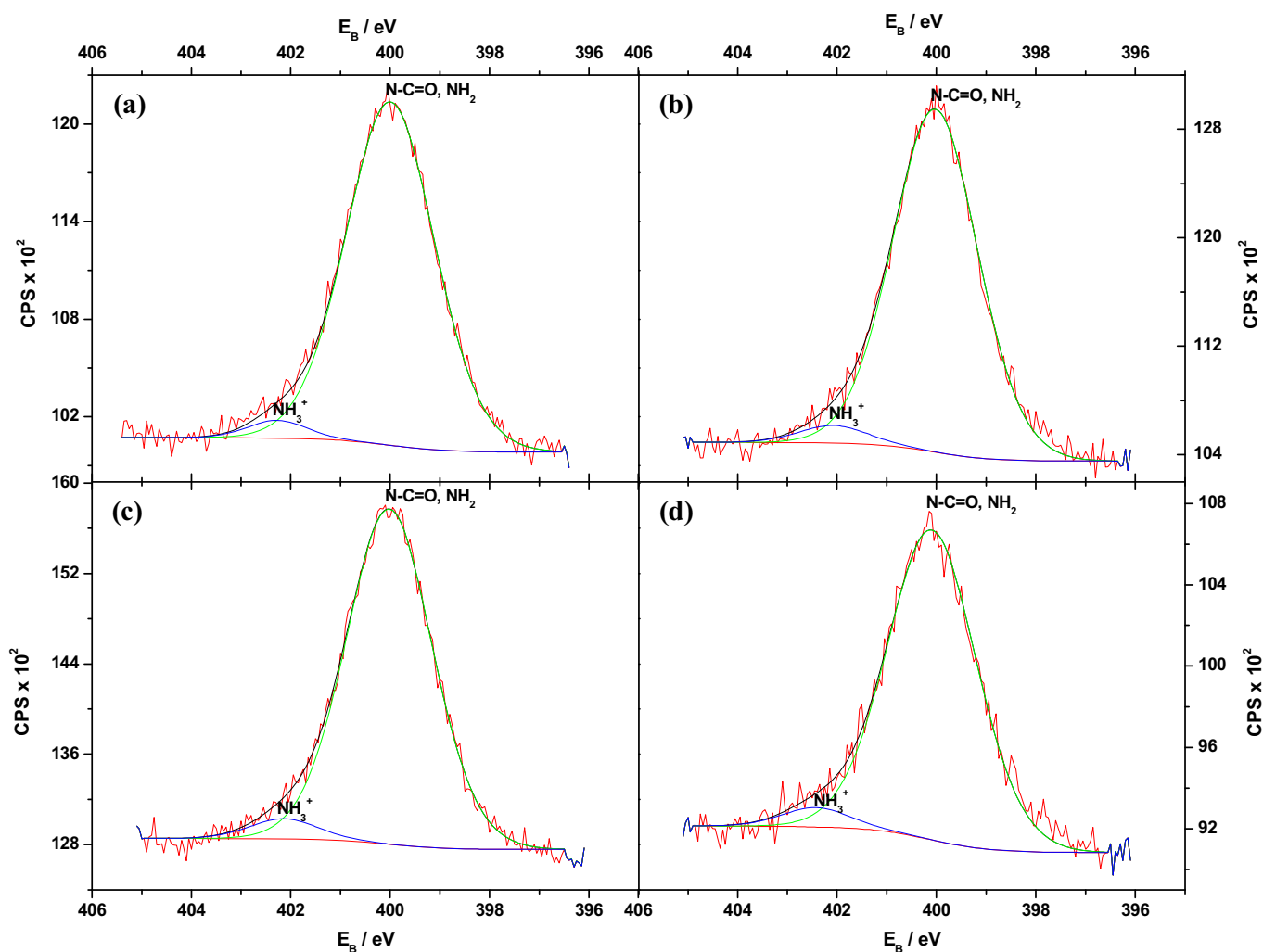


Figura 40 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço N 1s para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e após a biossorção com lantânio a (b) 50 mg L⁻¹; (c) 100 mg L⁻¹; e (d) 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 30 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço O 1s para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

Atribuição	<i>Sargassum</i> sp./A		La 50 mg L ⁻¹ /B		La 100 mg L ⁻¹ /B		La 500 mg L ⁻¹ /A	
	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
N-C=O/NH ₂	400,0	96,7	400,0	96,1	400,0	95,5	400,1	95,4
NH ₃ ⁺	402,3	3,3	402,3	3,9	402,1	4,5	402,4	4,6

Observou-se uma diminuição da área a 400,0-400,1 eV com o aumento da presença de lantânio. Isto é decorrente da protonação dos grupos amina na região a 402,1-402,4 eV, resultada da queda do pH após a biossorção. Entretanto, é referenciado para a biossorção de quitosana com cobre que o par de elétrons do nitrogênio complexa-se ao cobre, acarretando no aparecimento de uma contribuição nessa região (LI e BAI, 2005). Assim, o aumento da atribuição a 402 eV, hipoteticamente, pode ser causada também pela formação de complexos entre o nitrogênio de aminas em aminoácidos e lantânio.

4.3.4.4 Linha espectral S 2p

A **Figura 41** e a **Tabela 31** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha S 2p.

A partir dos resultados, observa-se a presença de enxofre somente na forma de sulfato, devido à separação das energias dos orbitais degenerados S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2} em 1,1-1,2 eV (FIGUEIRA, VOLESKY e MATHIEU, 1999). Tais atribuições para sulfato são provenientes dos grupos ésteres sulfatos da fucoidana. Ademais, não podemos inferir destes dados quais são os mecanismos envolvidos entre grupos éster sulfato e os íons lantânio.

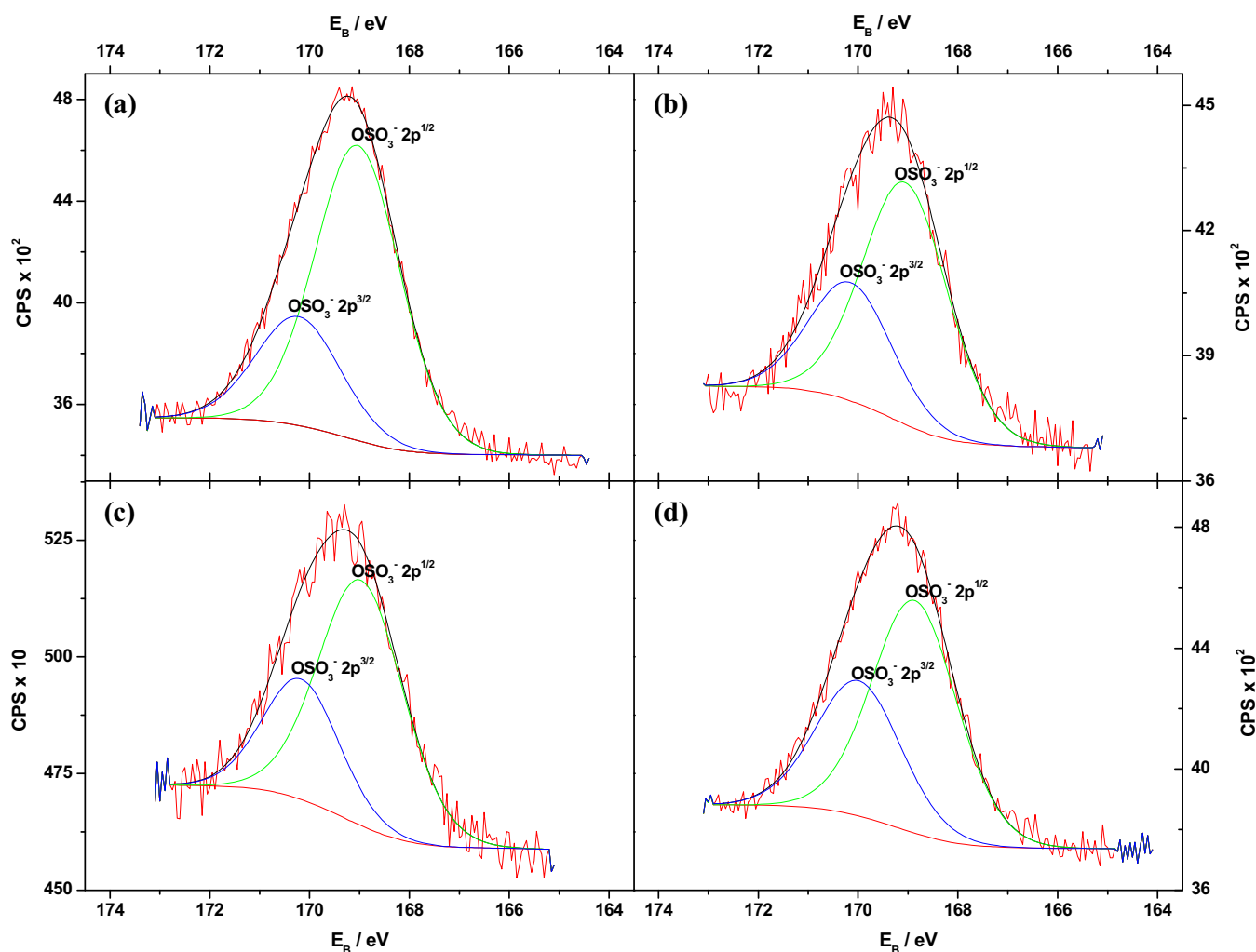


Figura 41 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço S 2p para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e após a bioabsorção com lantânio a (b) 50 mg L⁻¹; (c) 100 mg L⁻¹; e (d) 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 31 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço S 2p para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

Atribuição	<i>Sargassum</i> sp./A		La 50 mg L ⁻¹ /B		La 100 mg L ⁻¹ /B		La 500 mg L ⁻¹ /A	
	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
OSO ₃ ⁻ 2p _{3/2}	169,0	73,1	169,1	67,8	169,0	69,5	168,9	63,3
OSO ₃ ⁻ 2p _{1/2}	170,2	26,9	170,2	32,3	170,2	30,5	170,0	36,8

4.3.4.5 Linha espectral La 3d

A **Figura 42** e a **Tabela 32** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha La 3d_{5/2}.

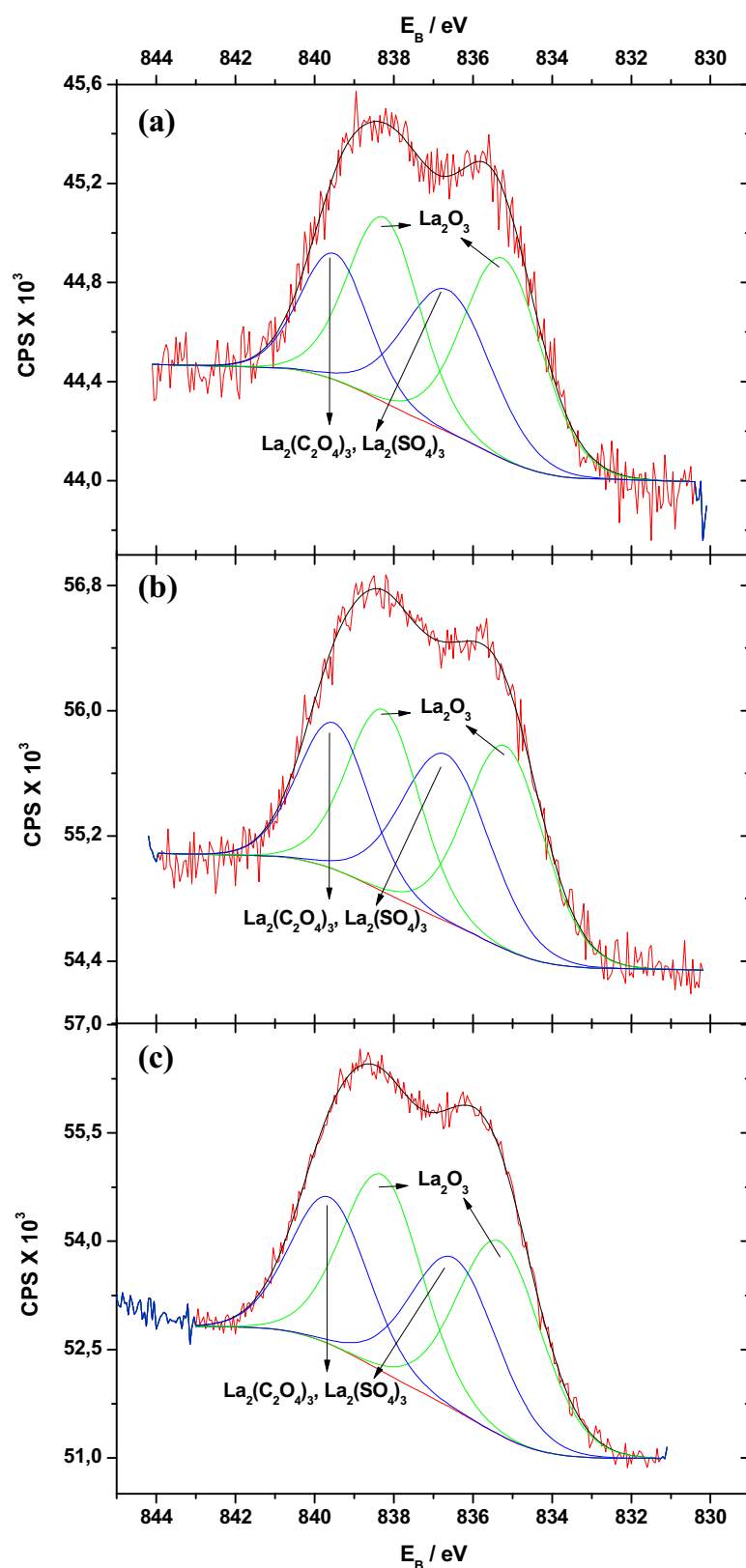


Figura 42 – Espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço La 3d_{5/2} para a biomassa *Sargassum* sp.: após a bioacumulação com lantânio a (a) 50 mg L^{-1} ; (c) 100 mg L^{-1} ; e (d) 500 mg L^{-1} . Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 32 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X do nível de caroço La 3d para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

Atribuição	La 50 mg L ⁻¹ /B		La 100 mg L ⁻¹ /B		La 500 mg L ⁻¹ /A	
	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
La ₂ O ₃	835,2	31,5	835,2	29,5	835,3	28,7
La ₂ O ₃ <i>Shake-up</i>	836,6	24,9	836,6	27	836,5	23,3
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /La ₂ (SO ₄) ₃	838,3	26,6	838,3	24,4	838,3	27,8
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /La ₂ (SO ₄) ₃ <i>Shake-up</i>	839,5	17,0	839,5	19,2	839,6	20,2

A **Figura 42** e a **Tabela 32** mostram que o espectro é formado por um par de dubletos referentes ao orbital degenerado La 3d_{5/2}. A baixa quantidade de metal adsorvida (entre 0,1 e 0,6 % at.), aliado ao erro da técnica (± 10 %), comprometeu a qualidade dos sinais registrados e, por conseguinte, a análise quantitativa de cada atribuição assinalada. Somado a isso, há o aparecimento de picos de *shake-up* típicos para o orbital 3d_{5/2} em lantanídeos (MICKEČIUS et al., 2007; TETERIN et al., 2004; UWAMINO, ISHIZUKA e YAMATERA, 1984). Este fenômeno deve-se ao fato de que uma fração de átomos de lantânio não tem tempo suficiente para uma relaxação completa para o estado fundamental durante a emissão dos elétrons; por consequência, parcela da intensidade dos fotoelétrons é deslocada para maiores energia de ligação.

As bandas a 835,2-835,3 e 836,5-836,6 eV estão associadas a óxido de lantânio (UWAMINO, ISHIZUKA e YAMATERA, 1984); então, devem estar correlacionadas à interação de oxigênios de alcoóis e éteres dos polissacarídeos com os íons lantânio. Já as bandas a 838,3 e 839,5-839,6 eV, são inferidas para oxalato ou sulfato de lantânio (UWAMINO, ISHIZUKA e YAMATERA, 1984); assim associadas na faixa de pH estudado (entre 3,0 e 5,0) às interações entre carboxilatos, a partir de alginato e aminoácidos, e de grupos éster sulfato, em fucoidana, com os íons lantânio.

Os resultados na linha La 3d (**Figura 42** e **Tabela 32**) corroboram com o aparecimento da banda a 529,4-529,7 eV na linha O 1s após a biossorção (**Figura 39** e **Tabela 29**): ambos os espectros indicam que todo o lantânio é ligado à biomassa, essencialmente por grupos oxigenados. Em relação às atribuições assinaladas (**Tabela 32**), não se verificam mudanças sistemáticas nas áreas com o aumento da concentração inicial de lantânio. Todavia, é relevante o fato de que os íons lantânio são ligados à biomassa a partir de duas interações distintas que agem cooperativamente para a complexação da TR.

4.3.4.6 Linhas espectrais Si 2p e La 4d

A **Figura 43** e a **Tabela 33** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução do pico da linha Si 2p e La 4d.

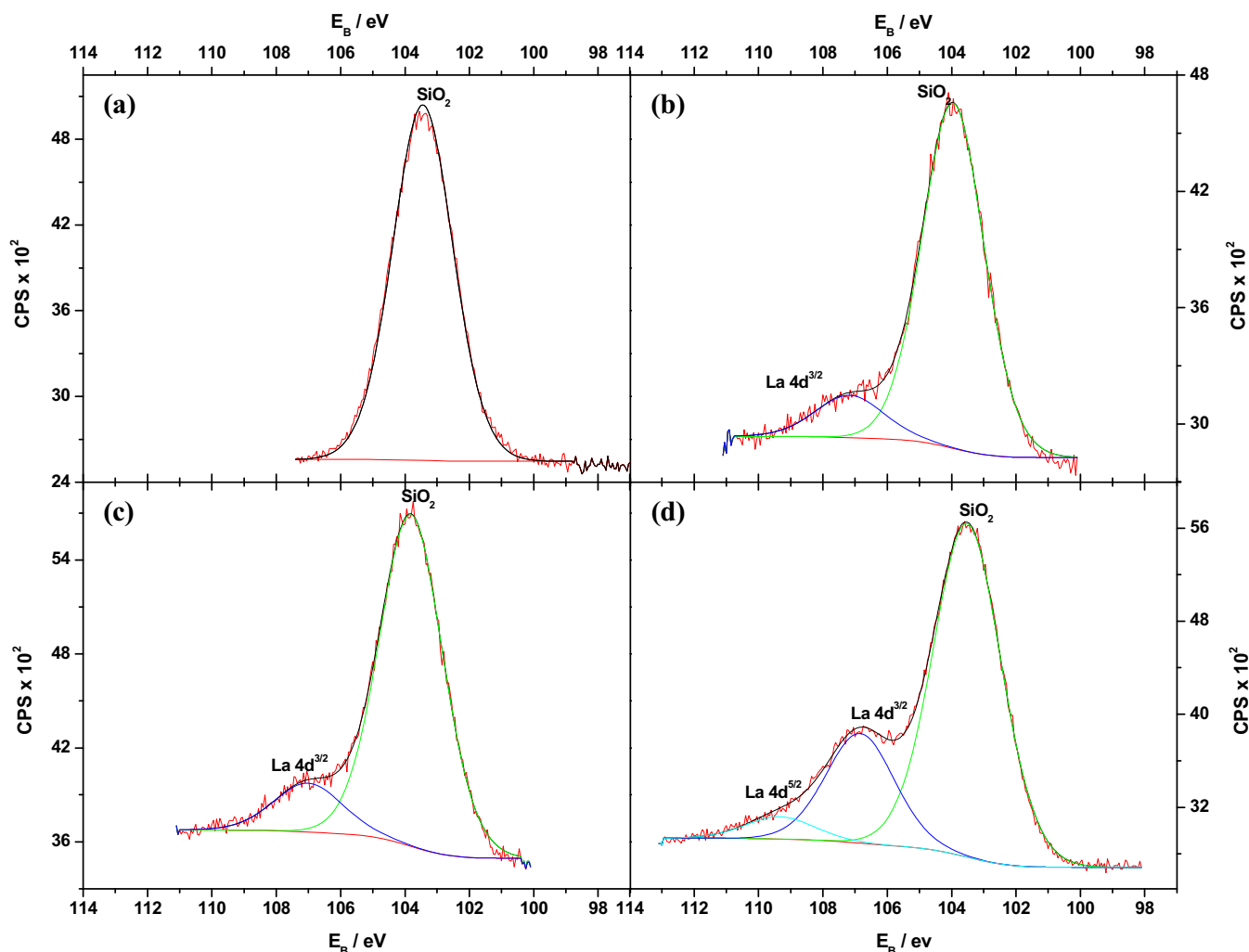


Figura 43 – Espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Si 2p e La 4d para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e após a biossorção com lantânio a (b) 50 mg L⁻¹; (c) 100 mg L⁻¹; e (d) 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 33 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Si 2p e La 4d para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

[illegible]

A linha Si 2p em todas as condições denota somente a presença de SiO₂ (103,5-103,8 eV), a partir da biossílica da frústula das diatomáceas. Isto significa que não houve uma diferenciação da ligação Si-O após a bioadsorção. Desta forma, não se observou a formação de compostos entre a sílica e o lantânio. A adsorção de lantânio pela frústula das diatomáceas não é efetiva devido à faixa de pH (entre 3,0 e 5,0) encontrada nas condições experimentais usadas; diferente da reportada por González-Dávila, Santana-Casiano e Laglera (2000), onde as diatomáceas *Thalassiosira weissflogii* e *Phaeodactylum tricornutum* realizam a bioadsorção de cobre em pH 8,02.

O que se mostra nos espectros (**Figura 43** e **Tabela 33**) é o aparecimento, nesta mesma faixa de energia, de bandas relacionadas à linha La 4d após a bioadsorção: em todas as condições verificou-se o orbital degenerado La 4d_{5/2}, que aumenta sua intensidade com o aumento da concentração inicial de lantânio, e a 0,50 g L⁻¹, além deste, há o aparecimento de La 4d_{3/2}.

4.3.4.7 Linhas espectrais Ca 2p e Al 3p

A **Figura 44** e a **Tabela 34** apresentam as atribuições obtidas pela deconvolução dos picos das linhas Ca 2p e Al 3d.

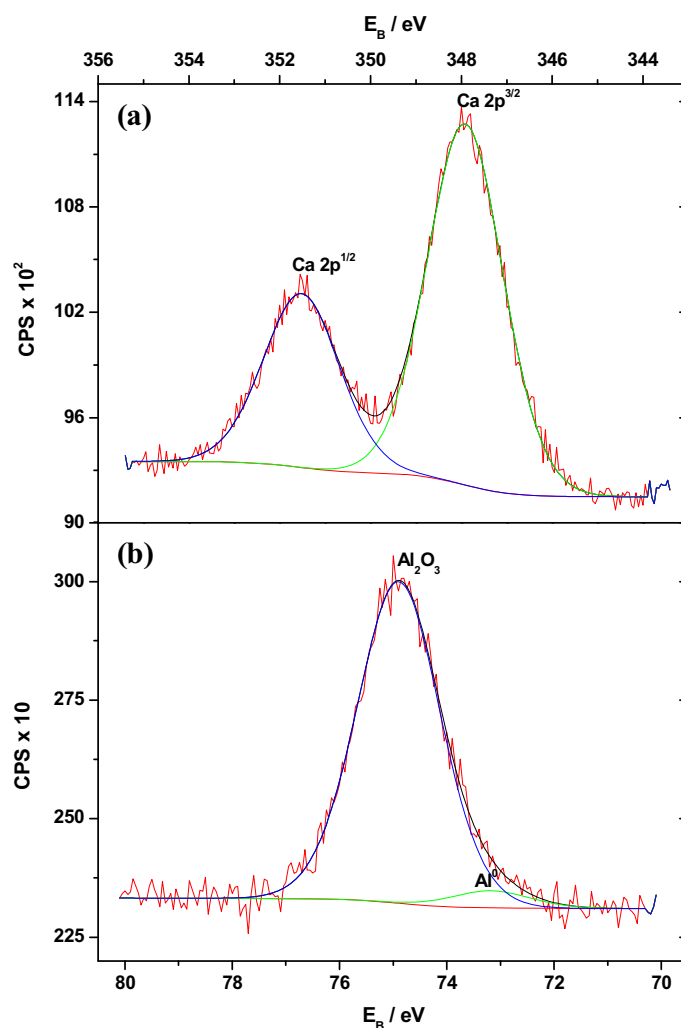


Figura 44 – Espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Ca 2p e Al 2p para a biomassa *Sargassum* sp.: (a) antes; e (b) após a bioissorção com lantânio a 500 mg L⁻¹. Legenda: (—) sinais registrados pelo equipamento e linha base; (—) ajuste dos dados por curva tipo Voigt; e as demais cores representam distintas atribuições deconvoluídas da curva ajustada.

Tabela 34 – Regiões deconvoluídas a partir dos espectros de fotoemissão de raios-X dos níveis de caroço Ca 2p e Al 2p para a biomassa *Sargassum* sp. em todas as condições analisadas: energia de ligação e porcentagem da área do pico. Os lotes (A e B) estão assinalados para cada condição.

Atribuição	<i>Sargassum</i> sp./A		La 500 mg L ⁻¹ /A	
	Pico (eV)	% A	Pico (eV)	% A
Ca 2p _{3/2}	347,9	67,4	-	-
Ca 2p _{1/2}	351,5	32,3	-	-
Al ⁰	-	-	73,2	4,7
Al ₂ O ₃	-	-	74,9	95,3

Apesar de ambos os elementos estarem presentes em praticamente todas as amostras (**Tabela 27**), estes foram determinados por seus espectros de alta resolução somente em algumas das condições utilizadas (**Figura 44** e **Tabela 34**). Conforme a **Tabela 27**, o cálcio

tem porcentagem atômica de 1% antes da bioissorção e passa a 0-0,1% após a bioissorção. Inicialmente, este elemento está ligado a compostos oxigenados, de acordo com a posição da linha Ca $2p_{3/2}$ (347 eV), a qual pode ser atribuída a compostos de cálcio na forma de óxido, carbonato, sulfato e silicato. De acordo com discussão anterior, é esperado que esse elemento esteja ligado, principalmente, a carboxilatos do alginato e que após a bioissorção seja deslocado pelos íons lantânio. Em relação ao alumínio, identificou-se o mesmo na forma de óxido de alumínio e alumínio metálico, devendo estar principalmente nas diatomáceas.

4.4 Bioissorção em colunas

4.4.1 Sistemas monometálicos

A **Figura 45** mostra o experimento de bioissorção para soluções monometálica de lantânio e neodímio e a **Tabela 35**, os parâmetros calculados na equações (27) e (28) para a bioissorção dos sistemas estudados.

Na **Figura 45** pode ser observado um rápido estágio inicial, onde há uma queda abrupta de pH aos mínimos de 2,49, para lantânio, e 2,35, para neodímio, gerada da rápida troca-iônica dos hidrogênios ionizáveis dos sítios de ligação mais disponíveis na biomassa pelas TR. Depois deste passo, o pH se eleva até aproximadamente 2,80; a partir deste ponto, o pH aumenta lentamente numa zona tamponante em $2,78 < \text{pH} < 3,02$ e $2,79 < \text{pH} < 3,20$, para lantânio e neodímio, respectivamente. Essa zona coincide com o patamar inicial de carregamento da coluna em $C = f(V)$, e pode ser explicado por: (a) o efeito de diluição pelo eluente (em $\text{pH} = 5,00 \pm 0,50$); e, principalmente, (b) pela formação de um equilíbrio entre os metais em solução e os sítios carboxílicos do alginato. Estes sítios podem ser associados aos resíduos de ácido manurônico (grupos M), que possuem pK_a em 3,38 para o monômero (ARICA et al., 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005).

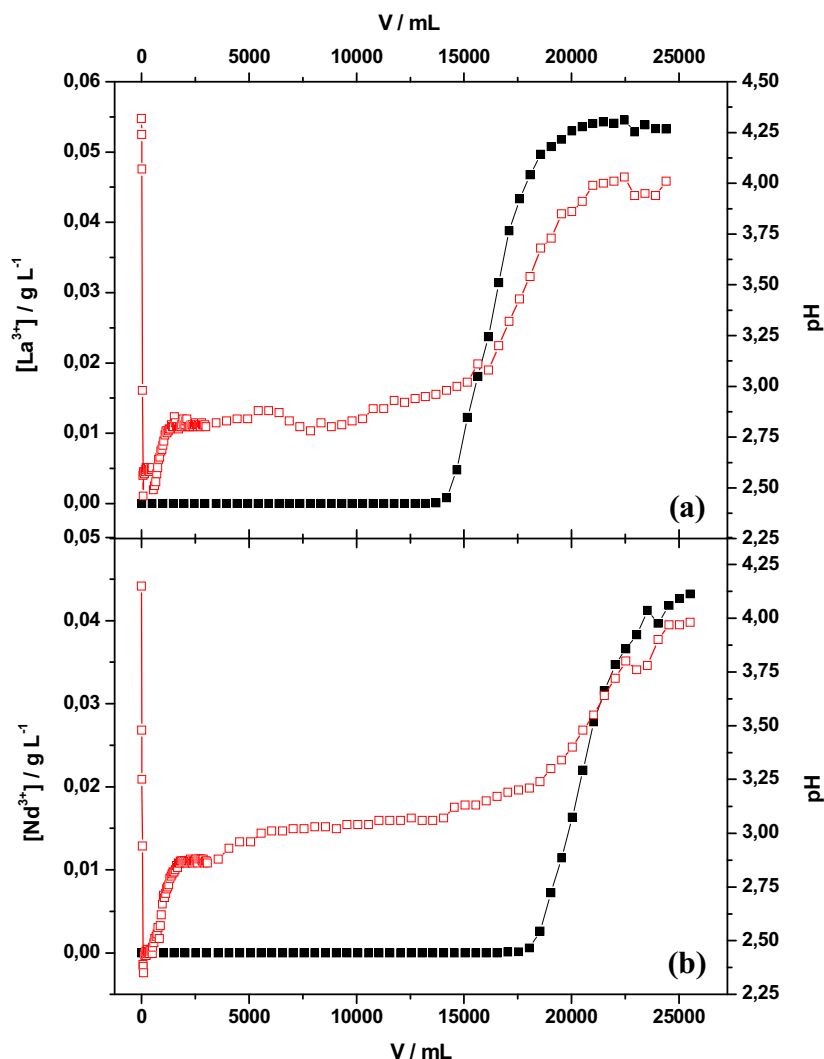


Figura 45 – Biossorção de soluções monometálicas por *Sargassum* sp. em coluna: (a) lantânio ($Q = 0,97 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$); e (b) neodímio ($Q = 1,00 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 101 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$). Legenda: (—■—) concentração metálica; (—□—) pH.

Tabela 35 – Biossorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por *Sargassum* sp. em coluna: massa adsorvida e capacidade máxima de biossorção.

Metal	m_{ADS} (mg)	q_{MAX} (mg g ⁻¹)	q_{MAX} (mmol g ⁻¹)
La	988,2	79,0	0,57
Nd	977,8	78,9	0,55

O patamar inicial de carregamento da coluna é o passo limitante do processo. Depois deste patamar, há a ruptura da coluna e é observado um acentuado crescimento da concentração no eluato, que é seguido pelo aumento do pH até aproximadamente 3,80. A partir daí, ocorre o aparecimento de uma segunda zona tamponante em $3,85 < \text{pH} < 4,01$ e $3,80 < \text{pH} < 3,98$, para lantânio e neodímio, respectivamente, que pode ser correlacionada aos resíduos de ácido gulurônico (grupos G), os quais possuem pK_a em 3,65 para o monômero (ARICA et al., 2003; DRAGET, SMIDSRØD e SKJÅK-BRÆK, 2005). Neste equilíbrio, a

concentração do eluato atinge um novo patamar, que indica a exaustão da coluna. Contudo, a “completa” saturação da biomassa é limitada, pois os valores de q_{MAX} obtidos (**Tabela 35**) foram menores do que os experimentos em batelada (0,6-0,7 mmol g⁻¹, **Tabela 17**). Apesar dos valores serem menores, eles foram satisfatórios para as condições experimentais utilizadas. Este comportamento pode ser devido a: (a) a alta densidade de empacotamento da coluna (800 g L⁻¹), que limita a transferência de massa de TR da solução para o biossorvente, graças às resistências difusiva e convectiva, típicas de sistemas em colunas; (b) o bloqueio de alguns sítios da biomassa pelas pérolas de sílica; e (c) a baixa vazão volumétrica aplicada ($Q \approx 1,0 \text{ mL min}^{-1}$) que auxilia na não-supressão do segundo equilíbrio, assim evitando a completa saturação da biomassa.

Uma constatação importante é a existência de uma correlação entre a concentração metálica e a variação de pH: o acompanhamento do comportamento do pH pode contribuir para detectar a progressiva saturação da coluna e auxiliar na condução do sistema em coluna, isto é, indica a saturação sem a necessidade prévia de se determinar a concentração no eluato.

4.4.1.1 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura para as soluções monometálicas de lantânio e neodímio constam na **Figura 46**. Os parâmetros obtidos para os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, a partir das equações (29), (30) e (31), respectivamente, bem como os *RMSE* calculados para as modelagens, estão dispostos na **Tabela 36**.

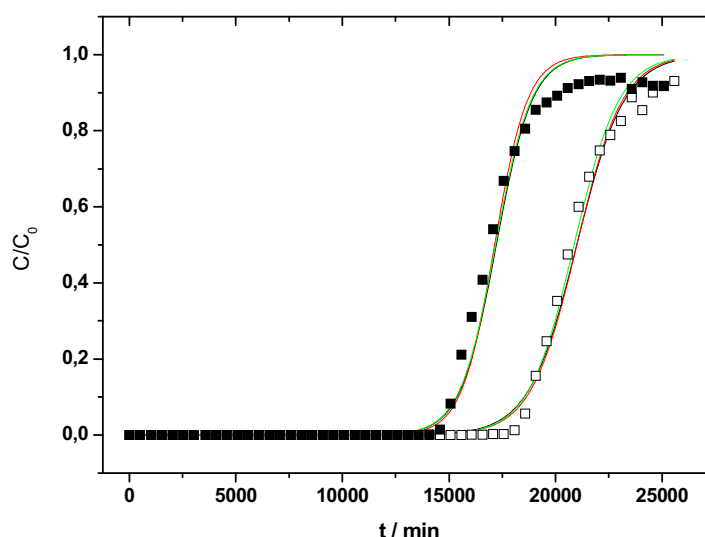


Figura 46 – Curvas de ruptura para a biossorção de soluções monometálicas por *Sargassum* sp. em coluna: lantânio ($Q = 0,97 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$); e neodímio ($Q = 1,00 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 101 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$). Legenda: (■) lantânio; (□) neodímio; modelos de (—) Thomas; (—) Bohart-Adams; (—) Yoon-Nelson.

Tabela 36 – Parâmetros, raízes quadradas dos erros médios ao quadrado e coeficientes de correlação dos modelos de curva de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson para a biossorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por *Sargassum* sp. em coluna.

Modelo	Parâmetro	Metal	
		La	Nd
Thomas	q_{MAX} (mg g ⁻¹)	77,8	75,8
	k_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,0E-05	2,0E-05
	RMSE (%)	4,54	2,96
Bohart-Adams	a (mg L ⁻¹)	7895	7658
	k_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,2E-05	2,1E-05
	RMSE (%)	4,68	3,05
Yoon-Nelson	τ (min)	17182	20870
	k_{YN} (min ⁻¹)	1,2E-03	9,5E-04
	RMSE (%)	4,42	2,94
	R^2	0,910	0,956

Os modelos, por partirem do mesmo balanço de massa (isto é, o modelo de equilíbrio dispersivo, equação (4)), apresentam em cada TR as mesmas correlações (R^2) para os dados experimentais (**Tabela 36**). Os coeficientes de correlação obtidos foram satisfatórios para as condições utilizadas, visto a série de aproximações e condições de contorno que descrevem os modelos. Para todos os modelos avaliados os parâmetros que indicam a inclinação da curva (k_{Th} , k_{BA} e k_{YN} : os dois primeiros correspondem a taxas cinéticas, e o último a um ajuste matemático) são ligeiramente maiores para lantânio do que neodímio (**Tabela 36**). Preliminarmente, estes resultados mostram que os íons lantânio foram mais facilmente eluídos após o platô inicial, o que indica uma maior interação da biomassa por neodímio. Entretanto, mais testes são necessários para confirmar esta tendência, já que não há uma diferença significativa entre os *RMSE* de cada metal (aproximadamente 3%, a partir da **Tabela 36**). Além disso, os valores de q_{MAX} e a determinados para os modelos de Thomas e Bohart-Adams (**Tabela 36**) apresentam valores que estão em conformidade com os dados experimentais de q_{MAX} (**Tabela 35**).

Os *RMSE* calculados (**Tabela 36**) não permitem a seleção de um modelo ideal para descrever os dados experimentais de curva de ruptura: as diferenças entre os valores é muito pequena e as curvas modeladas estão praticamente sobrepostas (**Figura 46**). Todavia, são de sobremaneira relevantes os baixos valores encontrados ($RMSE < 4,7\%$). Assim, num primeiro momento, qualquer um dos três modelos pode ser usado para um escalonamento da coluna, com sua seleção condicionada as variáveis para se dimensionar o projeto (por exemplo: estudo em função da vazão volumétrica, Q , e da massa de biomassa, M , indica o uso do modelo de Thomas). Somado a isto, soluções numéricas devem ser estudadas para realizar o

ajuste dos pontos experimentais no patamar de saturação, pois os modelos de ruptura aplicados consideram uma distribuição dos valores em $0 < C/C_0 < 1$, bem como definir as variáveis dispersivas envolvidas. Dos modelos de ruptura analisados, foram determinados os parâmetros tempo de ruptura (t_b), tempo de saturação (t_s) e altura da zona de transferência de massa (Z), esta a partir das equações (33), (34), (35) e (36), representados na **Tabela 37**.

Tabela 37 – Tempos de ruptura e saturação e altura da zona de transferência de massa dos modelos de curva de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson para a bioissorção de soluções monometálicas de lantânio e neodímio por *Sargassum* sp. em coluna.

Modelo	Parâmetro	Metal	
		La	Nd
Thomas	t_b (min)	14750	17675
	t_s (min)	19075	23475
	Z (cm)	3,66	3,99
Bohart-Adams	t_b (min)	14875	17825
	t_s (min)	18825	23375
	Z (cm)	3,37	3,83
Yoon-Nelson	t_b (min)	14700	17750
	t_s (min)	19025	23200
	Z (cm)	3,67	3,79

Para os ensaios, os valores de t_b (**Tabela 37**) indicam, preliminarmente, que o lantânio é efetivamente liberado no eluato antes da ruptura do neodímio em aproximadamente 3000 min (50 h); um intervalo de tempo consideravelmente elevado, útil para os fins de separação, e ótimo para as condições desse estudo. Portanto, os íons neodímio são mais fortemente ligados à biomassa do que íons lantânio. Em todos os modelos, os valores de Z calculados foram significante menores do que a altura total da coluna (25 cm). As acentuadas inclinações entre as rupturas e as saturações demonstram que os sistemas em questão foram extremamente apropriados para a recuperação de TR usando a biomassa *Sargassum* sp., com elevado desempenho operacional, e que os mecanismos de resistência a difusão não são, provavelmente, o passo limitante sob as condições experimentais selecionadas (empacotamento com a mistura da macroalga e pérolas de sílica), reflexo das rápidas cinéticas de bioissorção das TR (item 4.1).

4.4.1.2 Dessorção

A **Figura 47** descreve os resultados da dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir da coluna carregada. Os parâmetros relevantes para a etapa, obtidos das equações (37), (38) e (39), estão arranados na **Tabela 38**.

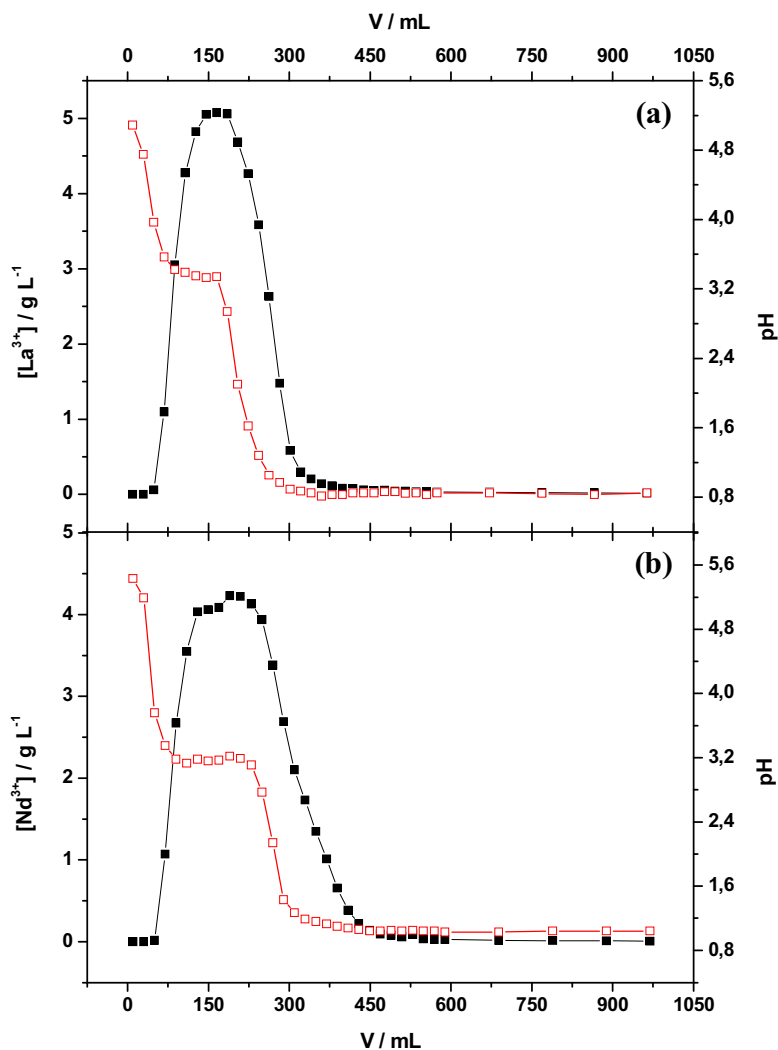


Figura 47 – Dessorção de lantânio e neodímio com $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de *Sargassum* sp. em coluna carregada com soluções monometálicas: (a) lantânio ($Q = 0,97 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$); e (b) neodímio ($Q = 1,00 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 101 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$). Legenda: (—■—) concentração metálica; (—□—) pH.

Tabela 38 – Dessorção de lantânio e neodímio com $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de *Sargassum* sp. em coluna carregada com soluções monometálicas: massa de metal dessorvida, porcentagem de recuperação do metal e fator de concentração.

Metal	$m_{\text{DES}} \text{ (mg)}$	$p \text{ (\%)}$	$f \text{ (vezes)}$
La	921,8	93,3	60,4
Nd	1005	103*	54,9

*Este valor foi considerado 100% devido aos erros experimentais embutidos na determinação da concentração metálica

Na **Figura 47**, uma primeira fase corresponde à acidificação da coluna, com a concentração do eluato negligenciável. Logo após, o início da percolação do ácido ocorreu um rápido aumento na concentração de metal no eluato até o máximo, C_{MAX} , de $5,08$ e $4,22 \text{ g L}^{-1}$ para lantânio e neodímio, respectivamente. Esse máximo é acompanhado por uma zona tamponante em $3,42 < \text{pH} < 3,34$, para lantânio, e $3,18 < \text{pH} < 3,11$, para neodímio, que pode

ser associada aos pK_a s resíduos M e G do alginato. Esta zona foi ligeiramente mais longa para o neodímio, indicando que esse metal deve ser mais fortemente ligado a biomassa do que o lantânio. De fato, segundo a **Figura 47**, o volume de dessorção para o neodímio (429,1 mL) é mais elevado que o de lantânio (340,1 mL), provavelmente, por ser mais difícil a transferência do mesmo para o eluato. Essas considerações são concordantes com o discutido nas seções anteriores. As variáveis porcentagem de concentração, p , e fator de concentração, f , apresentadas na **Tabela 38**, foram expressivas e satisfatórias para as condições experimentais utilizadas. Portanto, confirmando a eficiência do processo em coluna na concentração de TR.

4.4.2 Sistema bimetálico

A **Figura 48** mostra o experimento de bioissorção para solução bimetálica de lantânio e neodímio e a **Tabela 39**, os parâmetros calculados na equações (27) e (28) para a bioissorção do sistema estudado.

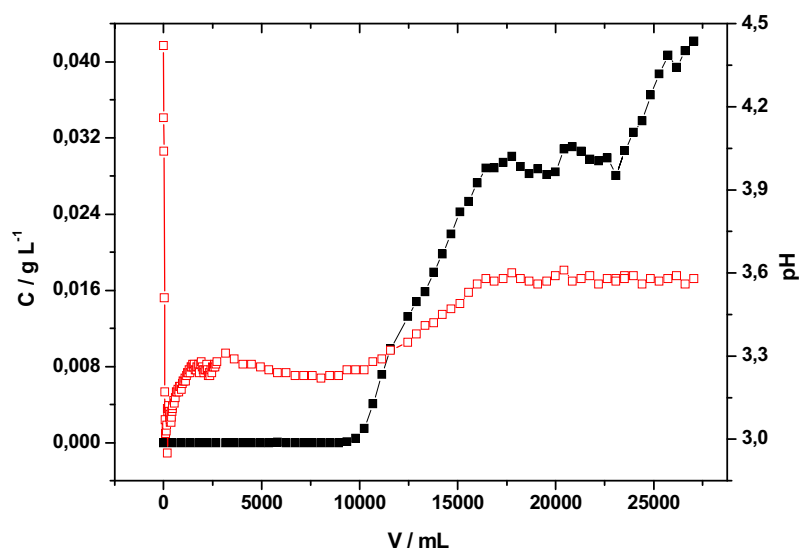


Figura 48 – Bioissorção de solução bimetálica por *Sargassum* sp. em coluna ($Q = 0,90 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$). Legenda: (—■—) lantânio + neodímio; (—□—) pH.

Tabela 39 – Bioissorção de solução bimetálica de lantânio e neodímio por *Sargassum* sp. em coluna: massa adsorvida e capacidade máxima de bioissorção.

Metal	m_{ADS} (mg)	q_{MAX} (mg g ⁻¹)	q_{MAX} (mg g ⁻¹)
La	392,4	31,4	392,9
Nd	496,0	39,7	494,1
La + Nd	888,3	71,1	887,0

Analogamente à bioissorção com soluções monometálicas, observou-se, conforme a **Figura 48**, que o início do processo de bioissorção é acompanhado por uma queda abrupta no valor do pH ao mínimo de 2,95, que é proveniente da adsorção das TR à biomassa. Os sítios liberam para a solução percolada prótons provenientes, principalmente, dos resíduos M e G do

alginato, diminuindo o pH do eluato. Após esse passo, o pH aumenta até aproximadamente 3,20; a partir deste ponto, o pH cresce lentamente numa zona tamponante em $3,20 < \text{pH} < 3,30$. Quando o eluato atinge sua ruptura, o pH aumenta a uma taxa considerável até a saturação. Uma vez a biomassa é saturada, o pH se estabiliza em $3,80 < \text{pH} < 3,98$. Estas regiões podem ser relacionadas aos pK_a s dos grupamentos M e G. Quanto à concentração, verificou-se um comportamento diferente do observado na biossorção de soluções monometálicas, que apresentaram a curva de concentração típica, com forma de sigmóide. Em relação aos valores de m_{ADS} e q_{MAX} obtidos para La + Nd (Tabela 39), nota-se uma pequena diminuição em comparação aos valores encontrados na biossorção monometálica (Tabela 35). De modo geral, o sistema bimetálico apresentou um rendimento na adsorção menor, mas ainda apreciável.

4.4.2.1 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura para a solução bimetálica de lantânio e neodímio estão ilustradas na Figura 46.

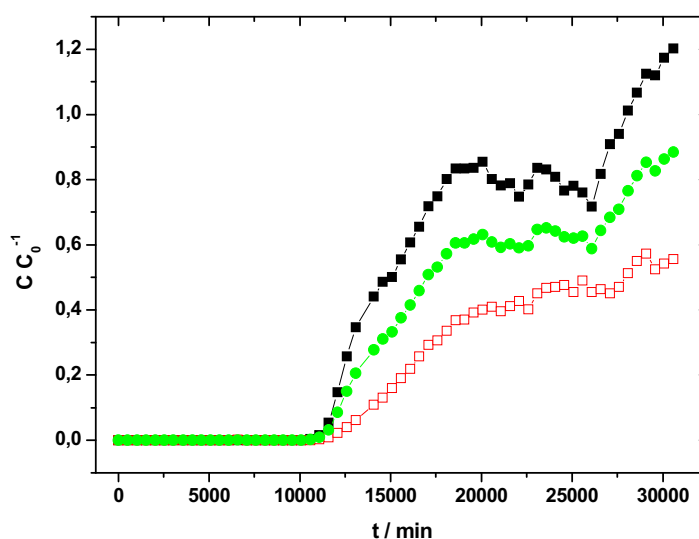


Figura 49 – Curvas de ruptura para a biossorção de solução bimetálica por *Sargassum* sp. em coluna ($Q = 0,90 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$). Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) lantânio + neodímio.

As curvas obtidas não apresentaram formato sigmoidal e, portanto, não foram ajustadas pelos modelos de curva de ruptura avaliados (Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson). Enquanto nos sistemas monometálicos há uma pronunciada diferença entre os tempos de ruptura (50 h), no bimetálico estes valores são muito próximos, os quais foram estimados a partir dos valores experimentais em aproximadamente 11580 e 12780 min, para lantânio e neodímio, respectivamente; o que resultou em uma diferença entre as rupturas

consideravelmente menor que o esperado (20 h). Além disso, nota-se claramente que há uma interação competitiva entre os íons analisados, onde após uma aparente saturação da biomassa pelo lantânio, ocorre o deslocamento desses da biomassa para o eluato (valores de $C/C_0 > 1,0$), seguido pela adsorção de neodímio. Dessa forma, concordante com os resultados nos sistemas monometálicos, o neodímio ainda apresenta-se mais fortemente ligado à biomassa do que o lantânio.

4.4.2.2 Dessorção

A **Figura 50** descreve os resultados da dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir da coluna carregada por solução bimetálica. Os parâmetros calculados pelas equações (37), (38) e (39), constam na **Tabela 40**.

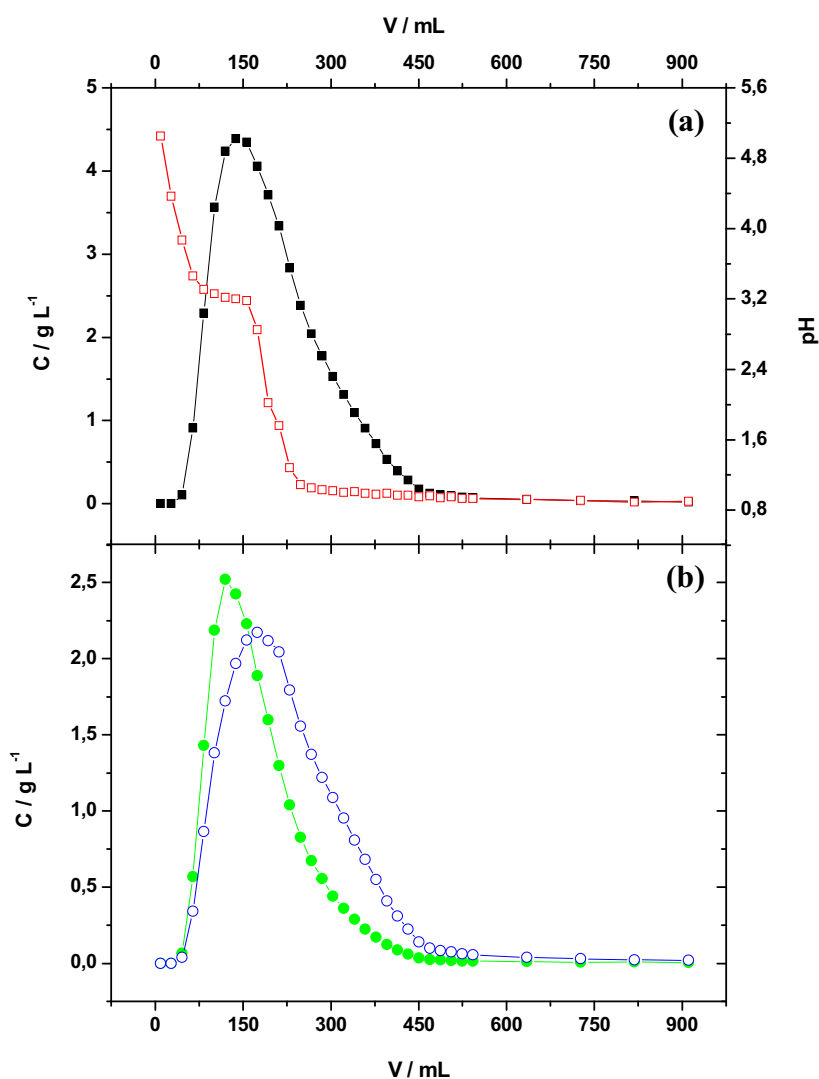


Figura 50 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de *Sargassum* sp. em coluna carregada com solução bimetálica ($Q = 0,90 \text{ mL min}^{-1}$; $\rho_B = 102 \text{ g L}^{-1}$; $\varepsilon = 0,40$): (a) lantânio + neodímio; e (b) lantânio e neodímio. Legenda: (—■—) lantânio + neodímio; (—□—) pH; (—●—) lantânio; (—○—) neodímio.

Tabela 40 – Dessorção de lantânio e neodímio com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de *Sargassum* sp. em coluna carregada com solução bimetálica: massa de metal dessorvida, porcentagem de recuperação do metal, volume de dessorção e fator de concentração.

Metal	m _{DES} (mg)	p (%)	f (vezes)*
La	392,9	100	60,0
Nd	494,1	99,6	68,4
La + Nd	887,0	99,8	57,7

*Valores aproximados, assumindo volume total percolado como o volume de saturação, pois não houve platô de saturação na biossorção.

Os perfis de dessorção (**Figura 50**) são muito similares àqueles obtidos com soluções monometálicas (**Figura 47**). A **Figura 50 (a)** mostra que a concentração total de metal atinge um máximo de 4,49 g L⁻¹ numa região tamponante em $3,18 < pH < 3,31$. A **Figura 50 (b)** evidencia que o neodímio é ligeiramente mais adsorvido do que lantânio, por apresentar maior volume de HCl 0,10 mol L⁻¹ empregado na dessorção, que é consistente com os resultados nas seções prévias. A porcentagem de recuperação (*p*) e o fator de concentração (*f*) (**Tabela 40**) também confirmar os resultados da dessorção dos sistemas monometálicos (**Tabela 38**).

A **Figura 50 (b)** revela que os íons lantânio são simultaneamente eluídos com os íons neodímio. Então, os metais não foram cromatograficamente separados. Entretanto, os metais discretamente se diferem em seus desempenhos na dessorção: no início da eluição, as primeiras frações são enriquecidas em lantânio, enquanto num segundo estágio, após o pico de concentração de neodímio, as frações são enriquecidas em neodímio. Tais diferenças permitem vislumbrar a melhoria dos procedimentos para se alcançar uma efetiva separação, com as bandas para cada metal melhor resolvidas.

4.4.3 Considerações finais

O processo de separação pode ser aperfeiçoado pela modificação de parâmetros operacionais, tais como: empacotamento do leito fixo, altura da coluna, vazão volumétrica (tanto na biossorção, quanto na dessorção), tipo e concentração de solução eluente, adição de agentes complexantes à alimentação, modificação química do adsorbato, etc. Num primeiro momento, o aumento do caminho percolado pelo eluente deve permitir uma maior resolução dos metais, uma vez que se aumenta a extensão da transferência de massa, seja do eluente para a biomassa, seja da biomassa para o eluato. Isto pode ser atingido através da modificação da configuração sistema em coluna, dentre as possibilidades podemos citar: o aumento da altura da coluna e/ou aplicação de sistemas em série de colunas. Em linha gerais, o escalonamento do sistema torna-se necessário e urgente para a continuação do estudo do processo; não como ampliação de um projeto acabado, mas como condição *a priori* de se

buscar uma separação de fato. Obviamente, que tal escalonamento irá se pautar na modificação das variáveis operacionais de acordo com os fenômenos de transporte de massa envolvidos.

Uma segunda alternativa seria a diminuição do tempo de residência da solução dessorvente, ou seja, aumento/diminuição na vazão volumétrica, que deve apresentar um perfil diferenciado ao da **Figura 50**, e da concentração e do tipo de dessorvente, principalmente. Outras soluções mais abrangentes seriam: a modificação química do adsorvente e do adsorbato. No primeiro caso, por exemplo, pela imobilização biomassas microbiais sobre a macroalga, ou pela inserção de grupos distintos quimicamente, ou ainda pela mistura com outra biomassa mais manuseável (por exemplo, quitosana, bagaço de cana, etc.), entre outros. Para o adsorbato, as vias mais interessantes é a adição de agentes que formem complexos com as TR (que devem apresentar menor afinidade do que em relação à biomassa) e a promoção de gradientes de concentração e pH dirigidos. Em ambos os casos, a idéia é a de se criar a maior quantidade e diversidade de interações possíveis, de modo a provocar um número elevado de equilíbrios nos quais as TR possam matizar suas discretas diferenças químicas.

5. CONCLUSÕES

5.1 Biossorção em bateladas

- (a) Tanto as cinéticas quanto as isotermas apresentaram um perfil de hipérbole quadrática, o que indica uma acentuada transferência de metal da solução para a biomassa, seguida da saturação da mesma pela TR. Como resultado tem-se rápidas cinéticas (biomassa saturada após 30-40 min) e isotermas próximas das irreversíveis, que revelam a alta afinidade da biomassa pelas TR mesmo em concentrações muito reduzidas, a qual é verificada nos altos valores de b obtidos;
- (b) Dos modelos físico-químicos ensaiados, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode descrever as cinéticas mono e bimetalica, enquanto que o de Langmuir, as isotermas monometálicas, ambos nas condições do estudo. Entretanto, a análise comparativa dos parâmetros foi dificultada pela alta similaridade das curvas modeladas e dos consideráveis erros embutidos, devido à heterogeneidade da biomassa, a baixa quantidade de replicatas e a erros tantos nos procedimentos experimentais, quanto na determinação dos metais;
- (c) As isotermas bimetalicas de samário e praseodímio foram mais bem ajustadas pelo modelo de Langmuir que foi matematicamente modificado neste trabalho, conforme os valores de $RMSE$. Este considera modificações nas afinidades (isto é, de b) em consequência dos efeitos de competição entre os metais e os sítios. Dessa forma, se distanciando do ideal, que considera os valores de b encontrados nos sistemas monometálicos. Nesta isotermas, observou-se uma adsorção ligeiramente maior para samário do que para praseodímio, mas que não resultou em uma partição efetiva entre os metais, com ambos sendo adsorvidos de maneira similar;
- (d) Os parâmetros cumulativos semi-empíricos para a cinética ($k_{2,CUM}$) e a isoterma (b_{CUM}) da quantidade total de metal no sistema bimetalico apresentaram concordância com os valores experimentais. Isto indica que, nas condições experimentais usadas, as relações semi-empíricas podem ser aplicadas para predizer os parâmetros cumulativos a partir dos parâmetros individuais de cada metal.

5.2 Caracterização da biomassa

- (a) A titulação potenciométrica da biomassa antes e após a bioissorção com samário e praseodímio revela a heterogeneidade da biomassa como resultado da grande dispersão dos dados. Os valores de ácidos fracos estão na mesma ordem de grandeza de outras algas marrons citadas na literatura. A quantidade de grupos ácidos que perfazem a bioissorção abrange 30% do total, com uma razão molar entre de grupos ácidos fracos e o metal ligado de 2,2-2,4;
- (b) As micrografias obtidas por MEV mostraram que a superfície da biomassa é amplamente colonizada por diatomáceas. As atribuições dos espectros de EDX são concordantes com os prováveis grupamentos presentes em *Sargassum* sp. e nas diatomáceas. Além destes, foram observadas atribuições de elementos comuns em compostos provenientes do mar, os quais devem estar precipitados e/ou adsorvidos na biomassa. Nos espectros após a bioissorção com lantânio, este foi encontrado em todas as regiões varridas;
- (c) Nos espectros de transmissão das análises de FTIR, verificou-se que eles possuem comportamento similar para *Sargassum* sp. em todas as condições avaliadas. As bandas anotadas estão de acordo com os possíveis compostos da biomassa. A única exceção foi o não aparecimento das bandas relacionadas à biossílica das diatomáceas que, por colonizarem a superfície, foram suprimidas no seio do material, dada a pulverização da amostra para análise;
- (d) Não se observaram deslocamentos sistemáticos das bandas após a bioissorção com as TR (lantânio, neodímio, európio e gadolínio) nos espectros de FTIR; entretanto, ficou evidente a participação dos carboxilatos do alginato, em função da sobreposição da banda de aminas/amidas por seu estiramento assimétrico em relação à biomassa antes da bioissorção. Através do parâmetro de Nakamoto, tais grupos carboxilato podem formar complexos bidentados com as TR;
- (e) Os espectros de XPS denotaram bem a complexidade dos compostos presentes na biomassa, como pode ser observado no grande número de elementos e atribuições. Os espectros totais indicaram um padrão de ocorrência relativamente definido para carbono, oxigênio e silício, isto é, dos macrocomponentes (biossílica, alginato e celulose), em todas as amostras; em

relação a nitrogênio e enxofre, ou seja, dos microcomponentes (proteínas e fucoidana), o mesmo não foi observado, com um possível efeito de lote. Também foram verificados elementos provenientes do mar, tal como nos espectros de EDX, com quantidades consideráveis de cálcio e alumínio;

- (f) Os espectros de alta resolução para O 1s indicaram o aparecimento de uma banda após a bioissorção com lantânio, que foi associada a interações entre a TR e grupos oxigenados da biomassa. Nos espectros para La 3d, tais interações foram confirmadas, com duas atribuições inferidas: uma relativa aos oxigênios de grupos álcool e éter de polissacarídeos (essencialmente, a partir do alginato), e outra, de grupos carboxilato do alginato, principalmente, e de éster sulfato da fucoidana. Além disso, não foi verificada a participação da biossílica das diatomáceas na bioissorção de lantânio. Finalmente, houve uma diminuição da presença de cálcio com o aumento da concentração inicial de lantânio, o que significa a troca-iônica deste elemento pela TR.

5.3 Bioissorção em colunas

- (a) Durante a bioissorção de lantânio e neodímio ambos os sistemas, monometálicos e bimetálico, foi evidenciado um comportamento típico do pH em função do volume percolado: rápida troca-iônica inicial e forte queda do pH, seguido de duas zonas tamponantes em aproximadamente 3,0 e 4,0, que foram associadas aos resíduos M e G, respectivamente, do alginato. Outra característica importante, é que o controle do pH do eluato contribui para a determinação da saturação da biomassa sem a necessidade da determinação da concentração metálica;
- (b) Os sistemas monometálicos foram satisfatoriamente ajustados por todas as modelagens de curvas de ruptura avaliadas, com baixos valores de *RMSE*. Estes sistemas apresentaram um grande desempenho operacional, que se confirmam nas pequenas alturas (~ 4 cm) da zona de transferência de massa (ZTM) e na proximidade entre as rupturas e as saturações;
- (c) A dessorção das TR com HCl 0,10 mol L⁻¹ nos sistemas monometálicos e bimetálico foi eficiente, com expressivos valores de porcentagem de recuperação (93-100%) e de fator de concentração (55-68 vezes). Em relação

ao comportamento do pH, verificou-se a formação de zona tamponante entre 3,0 e 3,5, tal como na bioissorção;

- (d) Tanto na bioissorção quanto na dessorção em todas as condições ensaiadas, foi observado que o neodímio é ligeiramente melhor adsorvido pela biomassa do que o lantânio;
- (e) Apesar do elevado desempenho nos sistemas monometálicos, o sistema bimetálico teve uma queda de desempenho, pois suas curvas não apresentam formato sigmóide típico, somado a uma pequena diminuição na quantidade de metal acumulado. Todavia, é notável a competição entre os íons TR, onde após uma aparente saturação da biomassa por lantânio, há o deslocamento deste para o eluato devido à adsorção de neodímio;
- (f) A dessorção com HCl 0,10 mol L⁻¹ no sistema bimetálico mostrou que os íons lantânio são simultaneamente eluídos com os íons neodímio. Entretanto, os metais discretamente se diferem em seus desempenhos na dessorção: no início da eluição, as primeiras frações são enriquecidas em lantânio, enquanto num segundo estágio, após o pico de concentração de neodímio, as frações são enriquecidas em neodímio;
- (g) Num primeiro momento, a principal alternativa para a promoção futura de uma efetiva separação das TR pelo processo combinado de bioissorção e dessorção em coluna, é o aumento da extensão da ZTM pelo escalonamento do sistema, bem como as modificações operacionais inerentes. Isto deverá acarretar no aumento do caminho percorrido pelo eluente no leito empacotado e na melhor resolução das bandas na etapa de dessorção.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, Y. K.; KAUR, H.; MENON, S. K. Poly(styrene-p-hydroxamic acids): synthesis, and ion exchange separation of rare earths. **Reactive & Functional Polymers**, v. 39, n. 2, p. 155-164, 1999.
- 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.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285-294, 2001.
- AKSU, Z.; AÇIKEL, Ü. Modeling of a single-staged bioseparation process for simultaneous removal for iron(III) and chromium(VI) by using *Chlorella vulgaris*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 4, n. 3, p. 229-238, 2000.
- ALEX, P.; SURI, A. K.; GUPTA, C. K. Processing of xenotime concentrate. **Hydrometallurgy**, v. 50, n. 3, p. 331-338, 1998.
- ANDRÈS, Y.; THOUAND, G.; BOUALAM, M.; MERGEAY, M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 54, n. 2, p. 262-267, 2000.
- ARIAS, J. L.; FERNÁNDEZ, M. S. Polysaccharides and proteoglycans in calcium carbonate-based biomineralization. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 11, p. 4475-4482, 2008.
- ARICA, M.; BAYRAMOGLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAS, M.; GENÇ, O. Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 191-199, 2004.
- BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366-372, 2008.

BRUINS, M. R.; KAPIL, S.; OEHME, F. W. Microbial resistance to metals in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, n. 3, p. 198-207, 2000.

CHANDÍA, N. P.; MATSUHIRO, B.; VÁSQUEZ, A. E. Alginic acids in *Lessonia trabeculata*: characterization by formic acid and FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, n. 1, p. 81-87, 2001.

CHOPPIN, G. R.; RIZKALLA, E. N. Solution chemistry of actinides and lanthanides. In: GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; EYRING, L.; CHOPPIN, G. R.; LANDER, G. H. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. v. 18, p. 529.

CHU, K. H. Improved fixed bed models for metal biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, n. 2-3, p. 233-239, 2003.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1990.

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

DAMBIES, L.; GUIMON, C.; YIACOUMI, S.; GUIBAL, E. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2-3, p. 203-214, 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.

DAVIS, T. A.; LLANES, F.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. Metal selectivity of *Sargassum* spp. and their alginates in relation to their α -L-guluronic acid content and conformation. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 2, p. 261-267, 2003.

DAVIS, T. A.; RAMIREZ, M.; MUCCI, A.; LARSEN, B. Extraction, isolation and cadmium of alginate from *Sargassum* spp. **Journal of Applied Phycology**, v. 16, n. 4, p. 275-284, 2004.

DENG, S.; BAI, R. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2424-2432, 2004.

DeRAMOS, C. M.; IRWIN, A. E.; NAUSS, J. L.; STOUT, B. E. ^{13}C NMR and molecular modeling studies of alginic acid binding with alkaline earth and lanthanide metal ions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 256, n. 1, p. 69-75, 1997.

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

DINIZ, V.; VOLESKY, B. Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum*. **Separation and Purification Technology**, v. 50, v. 1, p. 71-76, 2006.

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

DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from algae. In: STEINBÜCHEL, A.; RHEE, S. K. (Ed.). **Polysaccharides and polyamides in the food industry. Properties, production, and patents**. Weinheim: Wiley, 2005. p. 1-29.

DUPRAZ, C.; REID, R. P.; BRAISSANT, O.; DECHO, A. W.; NORMAN, R. S.; VISSCHER, P. T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, v. 96, n. 3, p. 141-162, 2009.

ECCLES, H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 12, p. 462-465, 1999.

EGGE, J. K.; AKSNES, D. L. Silicate as regulating nutrient in phytoplankton competition. **Marine Ecology Progress Series**, 1992.

FAIRLEY, N. **CasaXPS**: element library. Version 2.3.14. 2008. Disponível em: <www.casaxps.com/release/release2312_/CasaXPS.HPL/Quantification/element_library.htm>. Acesso em: 21 set. 2008.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; MATHIEU, H. J. Instrumental analysis of iron species biosorption by *Sargassum* biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1840-1846, 1999.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environment Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 277-282, 1995.

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

FUKS, L.; FILIPIUK, D.; LEWANDOWSKI, W. Lanthanide ions complexation by uronic acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 563-564, p. 587-593, 2001.

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, 2008.

GÉLABERT, A.; POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J.; BOUDOU, A.; FEURTET-MAZEL, A.; MIELCZARSKI, J.; MIELCZARSKI, E.; MESMER-DUDONS, N.; SPALLA O. Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid-base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 20, p. 4039-4058, 2004.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B. Microorganisms in inorganic chemical analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 1, p. 114-123, 2006.

GONZÁLEZ-DÁVILA, M.; SANTANA-CASIANO, J. M.; LAGLERA, L. M. Copper adsorption in diatom cultures. **Marine Chemistry**, v. 70, n. 1-3, p. 161-170, 2000.

GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Physical properties of the rare earth metals. In: LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC, 2007-2008. p. 4.119/4-4.119/124.

GUIOCHON, G.; FELINGER, A.; SHIRAZI, D. G.; KATTI, A. M. **Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography**. 2nd ed. Boston: Academic Press, 2006.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 193-200, 2005.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 759-766, 2008.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, n. 2-3, p. 249-255, 2004.

HAO, S.; XIAORONG, W.; LIANSHENG, W.; LEMEI, D.; ZHONG, L.; YIJUN, C. Bioconcentration of rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in algae (*Chlorella Vulgarize Beijerinck*): influence of chemical species. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1753-1760, 1997.

HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, n. 1-2, p. 609-618, 1995.

HEDRICK, J. B. Rare-earth metal prices in the USA ca. 1960 to 1994. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, n. 1-2, p. 471-481, 1997.

HEDRICK, J. B. Rare earths. **American Ceramic Society Bulletin**, v.79, n.8, p.74-77, 2000.

HOLTKAMP, A. D. **Isolation, characterisation, modification and application of fucoidan from *Fucus vesiculosus***. 2009. 179 f. Thesis (PhD) – Technischen Universität Carolo Wilhelmina, Braunschweig, 2009.

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

ISSHIKI, M. Purification of rare earth metals. **Vacuum**, v. 47, n. 6-8, p. 885-887, 1996.

JARIMAVIČIŪTĖ-ŽVALIONIENĖ, R.; TAMULEVIČIUS, S.; ANDRULEVIČIUS, M.; STATKUTĖ, G.; TOMAŠIŪNAS, R.; GRIGALIŪNAS, V. Effects of selenium treatment on composition and photoluminescence properties of porous silicon. **Journal of Luminescence**, v. 127, n. 2, p. 431-434, 2007.

KARNITZ JUNIOR, O. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

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

KONISHI, Y.; SHIMAOKA, J-I.; ASAI, S. Sorption of rare-earth ions on biopolymer gel beads of alginic acid. **Reactive & Functional Polymers**, v. 36, n. 2, p. 197-206, 1998.

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

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

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

LAWRIE, G.; KEEN, I.; DREW, B.; CHANDLER-TEMPLE, A.; RINTOUL, L.; FREDERICKS, P.; GRØNDHAL, L. Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2533-2541, 2007.

LELE, S. S.; KUMAR, J. K. **Algal bioprocess technology**. New Delhi: New Age International, 2007.

LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 3, p. 237-247, 2005.

LIDE, D. R. (Ed.). Abundance of the elements in the Earth's crust and in the sea. **CRC handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC, 2007-2008. p. 14/17.

LIM, S-F.; ZHENG, Y. M.; ZOU, S-W.; CHEN, J. P. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combine FT-IR, XPS, and mathematical modeling study. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 8, p. 9413-9421, 2002.

LIU, Y.; LIU, Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.

LODEIRO, P.; BARRIADA, J. L.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, p. 264-273, 2006.

LU, Y.; DENG, G.; MIAO, F.; LI, Z. Metal ion interactions with sugars. The crystal structure and FT-IR study of the NdCl₃-ribose complex. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 24, p. 2913-2919, 2003.

MACEDO, T. R. **Estudo da biossorção de lantânio por *Monoraphidium* sp. e *Saccharomyces* sp. em colunas com células imobilizadas**. Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2002. Relatório Final FAPESP.

MARKAI, S.; ANDRÈS, Y.; MONTAVON, G.; GRAMBOW, B. Study of the interaction between europium (III) and *Bacillus subtilis*: fixation sites, biosorption modeling and reversibility. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 2, p. 351-361, 2003.

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

McHUGH, D. J. Production, properties and uses of alginates. In: McHUGH, D. J. (Ed.). **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. FAO Fisheries Technical Paper, v. 288. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1987. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/X5822E/X5822E00.htm>>. Acesso em: 21 set. 2008.

MERROUN, M. L.; CHEKRON, B.; ARIAS, J. M.; GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. T. Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus*: cellular location and extracellular polysaccharide observation. **Chemosphere**, v. 52, n. 1, p. 113-120, 2003.

MICKEČIUS, S.; GREBINSKIJ, S.; BONDARENKA, V.; LISAUSKAS, V.; ŠLIUŽIENĖ, K.; TVARDAUSKAS, H.; VENGALIS, B.; ORLOWSKY, B. A.; OSINNIY, V.; DRUBE, W. The surface hydro-oxidation of LaNiO_{3-x} thin films. **Acta Physica Polonica A**, v. 112, n. 1, p. 113-120, 2007.

MIMURA, H.; OHTA, H.; AKIBA, K.; ONODERA, Y. Uptake and recovery of ruthenium by alginate gel polymers. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 655-660, 2002.

MILLIGAN, A. J.; MOREL, F. M. M. A proton buffering role of silica in diatoms. **Science**, v. 297, n. 5588, p. 1848-1850, 2002.

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

MURPHY, V.; HUGHES, H.; McLOUGHIN, P. Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 731-740, 2007.

NADAFFI, K.; NABIZADEH, R.; SAEEDI, R.; MAHVI, A. H.; VAEZI, F.; YAHGMAEIAN, K.; GHASRI, A.; NAZMARA, S. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 785-791, 2007.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B:** applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 5th ed. New York: John Wiley, 1997.

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

NGWENYA, B. T.; MOSSELMANS, J. F. W.; MAGENNIS, M.; ATKINSON, K. D.; TOURNEY, J.; OLIVE, V.; ELLAM, R. M. Macroscopic and spectroscopic analysis of lanthanide adsorption to bacterial cells. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 11, p. 3134-3147, 2009.

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

OLIVEIRA, R. C. **Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bioissorção em coluna com a biomassa *Sargassum* sp.** 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JUNIOR, O. Study of biosorption of rare earth metals (La, Nd, Eu, Gd) by *Sargassum* sp. biomass in batch systems: physicochemical evaluation of kinetics and adsorption models. **Advanced Materials Research**, v. 71-73, p. 605-608, 2009.

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

PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used to heavy metal removal from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 905-915, 2004.

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

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

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

PARSONS, J. G.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; TIEMANN, K. J.; GONZALEZ, J. H.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GOMEZ, E.; HERRERA, I. Absorption and emission spectroscopic investigation of the phytoextraction of europium(III) nitrate from aqueous solutions by alfafa biomass. **Microchemical Journal**, v. 71, n. 2-3, p. 175-183, 2002.

PEREIRA, L.; SOUSA, A.; COELHO, H.; AMADO, A. M.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. Use of FTIR, FT-Raman and ^{13}C -NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. **Biomolecular Engineering**, v. 20, n. 4-6, p. 223-228, 2003.

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

PIELESZ, A.; BINIAŚ, W. Cellulose acetate membrane electrophoresis and FTIR spectroscopy as methods of identifying a fucoidan in *Fucus vesiculosus* Linnaeus. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 18, p. 2676-2682, 2010.

PIRES, L. C.; TAZAKI, K. A biomineralization of diatom in acidic stream sediments. **The Science Reports of the Kanazawa University**, v. 38, p. 95-106, 1993.

RAO, T. P.; KALA, R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 949-959, 2004.

RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS. **Production processes**. Disponível em: <http://www.rhodia-ec.com/site_ec_us/our_expertise/page_production.htm>. Acesso em: 12 set. 2006.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E. **Princípios básicos de XAS e XPS**. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/02/24/principios-basicos-de-xas-e-xps/>>. Acesso em: 15 out. 2010.

SAKAMOTO, N.; KANO, N.; IMAIZUMI, H. Biosorption of uranium and rare earth elements using biomass of algae. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2008, p. 1-8, 2008.

SELATNIA, A.; BOUKAZOULA, A.; KECHID, N.; BAKHTI, M. Z.; CHERGUI, A.; KERCHICH, Y. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 19, n. 2, p. 127-135, 2004.

SEN, R.; SHARANDINDRA, C. Biotechnology – applications to environmental remediation in resource exploitation. **Current Science**, v. 97, n. 6, p. 768-775, 2009.

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

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

SHENG, P. X.; WEE, K. H.; TING, Y. P.; CHEN, J. P. Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2-3, p. 156-163, 2008.

SIEGEL, B. Z.; SIEGEL, S. M. The chemical composition of algal cell walls. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 3, n. 1, p. 1-26, 1973.

SILVA, J. F. **Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum sp.*** 2006. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOUZA, G. P.; FIGUEIRA, M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 40-43, 2003.

SU, Y.; YANG, L.; WANG, Z.; YAN, C.; WENG, S.; WU, J. Sugar complexes with neodymium nitrate. Spectroscopic and structural studies of two $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -galactitol complexes. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 19, p. 2029-2034, 2003.

SYNYTSYA, A.; URBANOVÁ, M.; SETNIČKA, V.; TKADLECOVÁ, M.; HAVLÍČEK, J.; RAICH, I.; MATĚJKA, P.; SYNYTSYA, A.; ČOPÍKOVÁ, J.; VOLK, K. The complexation of metal cations by D-galacturonic acid: a spectroscopic study. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 14, p. 2391-2405, 2004.

TAKAHASHI, Y.; CHÂTELLIER, X.; HATTORI, K. H.; KATO, K.; FORTIN, D. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. **Chemical Geology**, v. 219, p. 53-67, 2005.

TAM, S. K.; DUSSEAU, J.; POLIZU, S.; MÉNARD, M.; HALLÉ, J-P.; YAHIA, L'H. Physicochemical model of alginate-poly-L-lysine microcapsules defined at the micrometric/nanometric scale using ATR-FTIR, XPS, and ToF-SIMS. **Biomaterials**, v. 26, n. 34, p. 6950-6961, 2005.

TAM, S. K.; DUSSEALT, J.; POLIZU, S.; MÉNARD, M.; HALLÉ, J-P.; YAHIA, L'H. Impact of residual contamination on the biofunctional properties of purified alginates used for cell encapsulation. **Biomaterials**, v. 27, n. 8, p. 1296-305, 2006.

TAULESSEME, J-M. **Le microscope électronique à balayage (MEB)**. In: ———. Plaquette principe du MEB14.doc. [S.l.; s.n.], 2009.

TESSON, B.; GAILLARD, C.; MARTIN-JÉZÉQUEL, V. Brucite formation mediated by the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. **Marine Chemistry**, v. 109, n. 1-2, p. 60-76, 2008.

TETERIN, Y. A.; TETERIN, A. Y.; LEBEDEV, A. M.; IVANOV, K. E. Secondary electronic processes and the structure of X-ray photoelectron spectra of lanthanides in oxygen-containing compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 137-140, p. 607-612, 2004.

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

THAKUR, P.; PATHAK, P. N.; GEDRIS, T.; CHOPPIN, G. R. Complexation of Eu(III), Am(III) and Cm(III) with dicarboxylates: thermodynamics and structural aspects of the binary and ternary complexes. **Journal of Solution Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 265-287.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **LaSurface.com**. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>>. Acesso em: 21 set. 2008.

THERMO NICOLET CORPORATION. **Introduction to Fourier transform infrared spectroscopy**. Disponível em: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2010.

TIEN, C. J. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 4, p. 605-613, 2002.

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

UWAMINO, Y.; ISHIZUKA, T.; YAMATERA, H. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 34, n. 1, p. 67-78, 1984.

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

VAN HOOOGMOED, C. G.; BUSSCHER, H. J.; DE VOS, P. Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v. 67A, n. 1, p. 172-178, 2003.

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

VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. **Hydrometallurgy**, v. 69, n. 1, p. 43-57, 2002.

VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P. Standardization of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modeling study. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 6, p. 953-961, 2003.

VIEIRA, M. G. A.; OISIOVICI, R. M.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum* sp. packed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3094-3099, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, n. 1, p. 558-564, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53-59, 2005.

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

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

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

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

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

VULLO, D. L.; CERETTI, H. M.; DANIEL, M. A.; RAMÍREZ, S. A. M.; ZALTS, A. Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5574-5581, 2008.

WAGNER, C. D.; NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; ALLISON, J. W.; POWELL, C. J.; RUMBLE, J. R. Jr. **NIST X-ray photoelectron spectroscopy database**. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/>>. Acesso em: 21 set. 2008.

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

WEI, Q.; LIU, Y.; HOU, D.; HUANG, F. Dynamic wetting behavior of plasma treated PET fibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 194, n. 1-3, p. 89-92, 2007.

WENLI, L.; D'ASCENZO, G.; CURINI, R.; CHUNHUA, Y.; JIANFANG, W.; TAO, J. J.; MINWEN, W. Simulation of the development automatization control system for rare earth extraction process. Combination of ESRECE simulation software and EDXRF analysis technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 417, n. 1, p. 111-118, 2000.

YAMADA, H.; SHIMIZU, T.; KUROKAWA, A.; ISHII, K.; SUZUKI, E. MOCVD of high-dielectric-constant lanthanum oxide thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. G429-G425, 2003.

YANG, L.; CHEN, J. P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. **Bioresouce Tecnology**, v. 99, n. 2, p. 297-307, 2008.

YANG, L.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; TIAN, W.; XU, Y.; WENG, S.; WU, J. Complexation of trivalent lanthanide cations by inositols in the solid state: crystal structure and an FT-IR study of $\text{PrCl}_3 \cdot \text{myo-inositol} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. **Carbohydrate Research**, v. 329, n. 4, p. 847-853, 2000.

YANG, L.; XIE, D.; XU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, S.; WENG, S.; ZHAO, K.; WU, J. Interactions between metal ions and carbohydrates. The coordination behavior of neutral erythritol to neodymium ion. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n. 8, p. 1090-1097, 2005.

YU, J.; TONG, M.; SUN, S.; LI, B. Cystine-modified biomass for Cd (II) and Pb (II) biosorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 277-284, 2007a.

YU, J.; TONG, M.; XIAOMEI, S.; LI, B. Biomass grafted with polyamic acid for enhancement of cadmium(II) and lead(II) biosorption. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, n. 6, p. 564-572, 2007b.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; GUO, S. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. **Water Research**, v. 39, n. 16, p. 3755-3762, 2005.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacterial strain isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.

APÊNDICES

Apêndice A: Biopolímeros presentes em *Sargassum* sp.

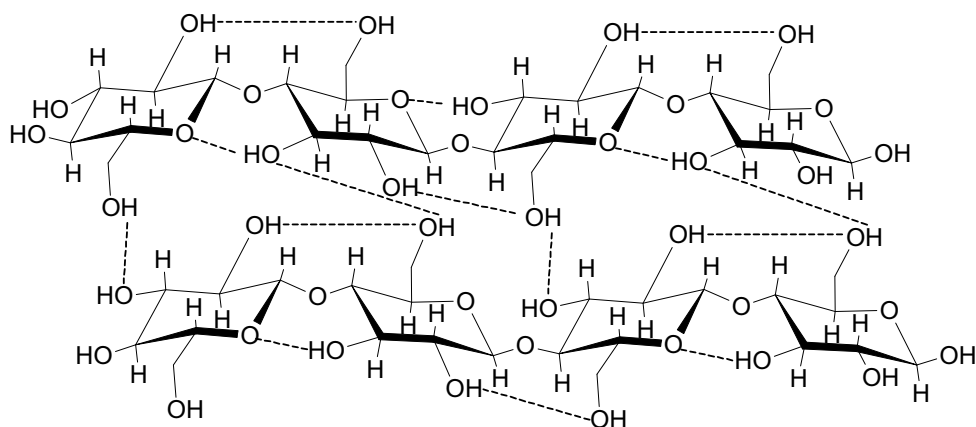


Figura A.1 – Estrutura da celulose. Nota: em tracejado estão representadas as ligações de hidrogênio.

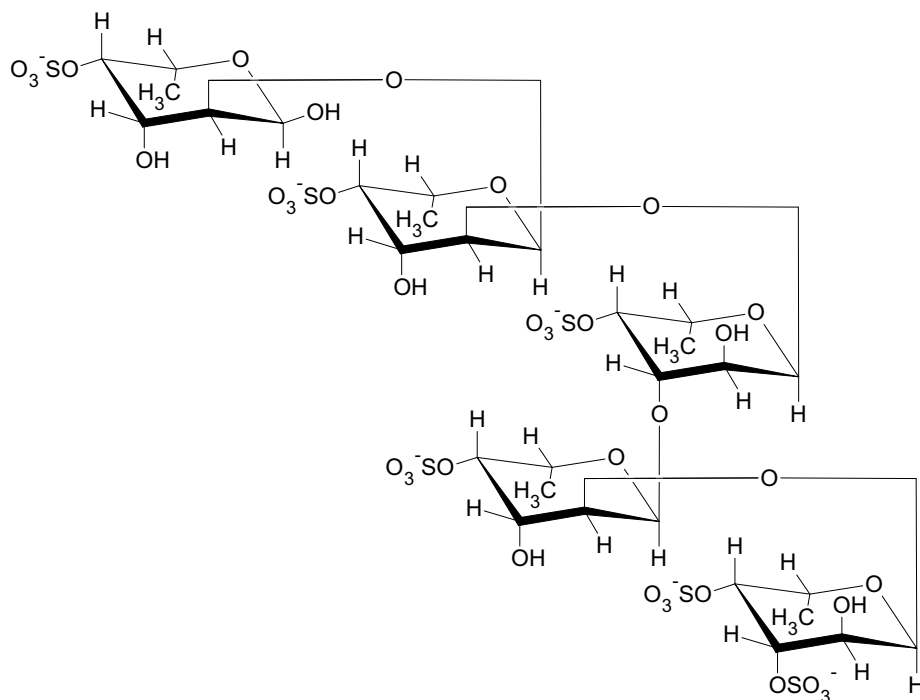


Figura A.2 – Estrutura da fucoidana. Nota: a fucoidana é um biopolímero onde predominam ligações $\alpha(1\rightarrow2)$, embora possam haver outras; algumas unidades monoméricas podem conter mais de um grupo éster sulfato.

Apêndice B: Cinéticas de bio sorção

Tabela B.1 – Concentrações iniciais de metal usadas para as isotermas de bio sorção nos sistemas monometálicos.

Metal	La	Nd	Eu	Gd	Sm	Pr
C_0 (g L ⁻¹)	0,094	0,093	0,090	0,089	0,082	0,089

Tabela B.2 – Cinéticas de bio sorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para soluções monometálicas: cálculo da capacidade de bio sorção e desvios.

t (min)	La				Nd			
	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ
2,5	0,076	0,001	0,064	0,004	0,079	0,002	0,061	0,006
5,0	0,056	0,002	0,132	0,009	0,063	0,004	0,116	0,011
7,5	0,047	9,8E-05	0,170	4,6E-04	0,053	0,004	0,151	0,009
10	0,040	0,001	0,193	4,1E-04	0,044	3,7E-04	0,179	0,001
15	0,027	0,002	0,239	0,004	0,029	4,8E-04	0,234	0,001
20	0,013	4,1E-04	0,290	0,022	0,018	0,001	0,272	0,006
25	0,008	0	0,303	0,005	0,011	3,7E-04	0,291	0,001
30	0,004	4,9E-05	0,328	0,011	0,006	4,7E-04	0,315	0,002
35	0,002	1,0E-04	0,339	0,018	0,004	0,001	0,320	0,009
40	0,001	2,6E-05	0,340	0,006	0,006	0	0,309	0,004
60	7,6E-05	1,6E-05	0,355	0,003	0,001	9,5E-05	0,326	0,001
120	3,0E-05	3,3E-06	0,337	0,006	4,6E-04	6,2E-05	0,333	0,002
240	0	0	0,340	0,002	3,8E-04	2,4E-04	0,336	0,004
480	0	0	0,339	0,016	0	0	0,331	0,004

t (min)	Eu				Gd			
	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ
2,5	0,081	0,002	0,059	0,006	0,077	0,003	0,076	0,009
5,0	0,067	2,7E-04	0,104	0,002	0,064	0,002	0,116	0,005
7,5	0,055	0,002	0,141	0,006	0,049	0,001	0,162	0,003
10	0,043	0,005	0,183	0,018	0,043	0,004	0,183	0,014
15	0,030	0,007	0,224	0,021	0,029	0,002	0,227	0,005
20	0,027	0,002	0,234	0,009	0,023	0,002	0,247	0,003
25	0,019	0,001	0,262	0,004	0,020	0,003	0,257	0,008
30	0,015	0,004	0,277	0,011	0,013	4,8E-04	0,281	0,005
35	0,009	0,003	0,297	0,010	0,011	0,001	0,288	0,006
40	0,011	0,002	0,286	0,012	0,008	5,6E-05	0,295	3,9E-04
60	0,007	3,9E-04	0,299	0,001	0,004	0,001	0,309	2,8E-04
120	0,003	4,7E-04	0,314	0,005	0,003	2,4E-04	0,312	0,005
240	0,003	1,4E-04	0,313	0,001	0,002	3,9E-04	0,315	0,003
480	0,002	3,6E-05	0,310	1,0E-04	0,001	0,001	0,316	0,004

t (min)	Sm (monometálico)				Pr (monometálico)			
	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ
2,5	0,082	0,002	0,058	0,007	0,077	0,002	0,017	0,007
5,0	0,074	0,004	0,084	0,012	0,061	0,005	0,073	0,020
7,5	0,060	0,003	0,132	0,010	0,046	0,002	0,128	0,008
10	0,049	0,007	0,167	0,020	0,042	0,006	0,143	0,019
15	0,041	0,006	0,193	0,022	0,026	0,003	0,198	0,013
20	0,038	0,002	0,204	0,008	0,023	0,004	0,206	0,011
25	0,025	0,006	0,248	0,019	0,015	0,002	0,234	0,004
30	0,014	0,002	0,284	0,007	0,010	1,0E-04	0,255	0,004
35	0,012	0,006	0,290	0,021	0,009	0,004	0,252	0,013
40	0,008	0,002	0,301	0,010	0,004	0,001	0,272	0,003
60	0,003	3,0E-04	0,321	0,003	0,002	0,001	0,275	0,004
120	0,004	0,002	0,311	0,008	0,001	1,0E-04	0,283	0,004
240	0,001	6,0E-04	0,321	0,005	0,001	2,0E-04	0,280	0,001
480	0,001	5,0E-05	0,320	0,004	0,002	4,0E-04	0,278	0,006

Tabela B.3 – Cinéticas de bioissorção em *Sargassum* sp. para solução bimetálica de samário e praseodímio: cálculo da capacidade de bioissorção e desvios.

t (min)	Sm (bimetálico)				Pr (bimetálico)			
	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ
2,5	0,041	0,002	0,027	0,007	0,040	0,002	0,033	0,003
5,0	0,033	0,002	0,052	0,007	0,032	0,002	0,060	0,002
7,5	0,021	0,006	0,083	0,001	0,021	0,005	0,097	0,019
10	0,025	0,006	0,085	0,015	0,024	0,005	0,074	0,008
15	0,014	0,006	0,105	0,012	0,016	0,003	0,113	0,009
20	0,011	0,003	0,122	0,011	0,009	0,002	0,135	0,007
25	0,005	0,001	0,142	0,004	0,005	0,001	0,149	0,004
30	0,004	4,0E-04	0,147	0,002	0,004	5,0E-04	0,153	0,002
35	0,001	1,0E-04	0,154	0,003	0,002	1,0E-04	0,161	0,003
40	0,003	0,003	0,150	0,011	0,003	0,003	0,164	0,004
60	0,001	4,0E-04	0,156	0,003	0,001	5,0E-04	0,163	0,003
120	0,001	7,0E-04	0,159	0,003	0,001	8,0E-04	0,167	0,003
240	6,0E-04	1,0E-04	0,159	0,005	6,0E-04	1,0E-04	0,168	0,005
480	6,0E-04	3,0E-04	0,160	0,002	7,0E-04	2,0E-04	0,168	0,002

t (min)	Sm + Pr (bimetálico)			
	C_{EQ} (g L ⁻¹)	σ	q (mmol L ⁻¹)	σ
2,5	0,080	0,004	0,064	0,005
5,0	0,065	0,004	0,116	0,004
7,5	0,041	0,012	0,169	0,004
10	0,049	0,011	0,154	0,003
15	0,030	0,009	0,216	0,023
20	0,021	0,003	0,257	0,013
25	0,010	0,002	0,291	0,008
30	0,008	9,0E-04	0,300	0,004
35	0,003	1,0E-04	0,314	0,007
40	0,006	0,006	0,320	0,008
60	0,003	9,0E-04	0,319	0,006
120	0,002	0,002	0,325	0,006
240	0,001	2,0E-04	0,327	0,009
480	0,001	5,0E-04	0,327	0,005

Tabela B.4 – Valores de raiz quadrada dos dados de tempo para as projeções do modelo cinético de difusão intrapartículas para as soluções monometálicas.

t (min)	$t^{0,5}$ (min ^{0,5})	t (min)	$t^{0,5}$ (min ^{0,5})
2,5	1,58	30	5,48
5,0	2,24	35	5,92
7,5	2,74	40	6,32
10	3,16	60	7,75
15	3,87	120	11,0
20	4,47	240	15,5
25	5,00	480	21,9

Tabela B.5 – Cinéticas de bio sorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para os sistemas monometálicos: cálculo das variáveis que descrevem os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e respectivos desvios.

t (min)	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	La		Nd		La		Nd	
	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ
2,5	-1,18	0,01	-1,26	0,02	39,1	2,3	41,3	3,9
5,0	-1,44	0,04	-1,47	0,05	37,8	2,6	43,4	4,1
7,5	-1,61	2,3E-03	-1,64	0,05	44,1	0,1	49,6	2,9
10	-1,73	2,3E-03	-1,79	0,01	51,9	0,1	55,9	0,4
15	-2,03	0,03	-2,20	0,01	62,8	1,1	64,1	0,3
20	-2,55	0,28	-2,62	0,08	69,3	6,4	73,5	1,6
25	-2,70	0,08	-2,91	0,02	82,6	1,4	86,0	0,3
30	-3,18	0,26	-3,51	0,07	91,6	3,0	95,2	0,6
35	-3,56	0,62	-3,71	0,36	103	5,6	110	3,1
40	-3,52	0,19	-3,34	0,12	118	2,0	129	1,8
60	-4,20	0,21	-3,97	0,03	169	1,5	184	0,3
120	-3,41	0,17	-4,39	0,15	357	6,0	361	2,0
240	-3,49	0,06	-4,70	0,40	707	3,5	715	7,9
480	-3,56	0,54	-4,30	0,29	1416	66	1449	17
t (min)	Eu		Gd		Eu		Gd	
	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ
	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ
2,5	-1,23	0,02	-1,28	0,03	43,0	4,6	33,3	4,0
5,0	-1,40	0,01	-1,43	0,02	48,2	1,0	43,1	1,7
7,5	-1,56	0,03	-1,64	0,01	53,4	2,3	46,3	0,8
10	-1,79	0,11	-1,76	0,08	54,9	5,3	54,7	4,2
15	-2,08	0,16	-2,06	0,04	67,2	6,2	66,1	1,5
20	-2,16	0,08	-2,23	0,03	85,4	3,5	81,0	1,0
25	-2,43	0,04	-2,32	0,08	95,6	1,4	97,3	3,0
30	-2,62	0,15	-2,60	0,06	108	4,2	107	1,7
35	-2,96	0,20	-2,71	0,09	118	4,1	122	2,6
40	-2,75	0,18	-2,82	0,01	140	5,6	135	0,2
60	-2,98	0,02	-3,07	0,01	201	0,7	194	0,2
120	-3,32	0,13	-3,16	0,12	382	5,7	384	6,2
240	-3,29	0,02	-3,22	0,09	767	1,7	762	8,4
480	-3,23	2,5E-03	-3,24	0,10	1547	0,5	1520	19
t (min)	Sm		Pr		Sm		Pr	
	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ
	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$\ln(q-q_{EQ})$ ($\ln [\text{mmol g}^{-1}]$)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ	$t q^{-1}$ (min g mol^{-1})	σ
2,5	-1,25	0,03	-1,25	0,02	43,3	5,1	34,3	17
5,0	-1,35	0,05	-1,47	0,08	60,3	9,4	72,5	23
7,5	-1,55	0,05	-1,74	0,04	56,9	4,7	59,0	3,7
10	-1,74	0,11	-1,83	0,11	60,5	7,9	71,0	10,1
15	-1,90	0,15	-2,25	0,12	78,3	8,3	76,2	5,0
20	-1,97	0,06	-2,34	0,11	98,1	3,8	97,1	5,3
25	-2,35	0,19	-2,68	0,06	101	7,9	107	1,9
30	-2,81	0,12	-3,05	0,08	106	2,7	118	1,7
35	-2,98	0,46	-2,99	0,26	121	8,7	139	7,4
40	-3,16	0,24	-3,46	0,11	133	4,6	147	1,8
60	-3,79	0,13	-3,58	0,13	187	1,7	218	2,8
120	-3,44	0,27	-3,93	0,24	386	10	424	6,7
240	-3,78	0,24	-3,75	0,06	748	12	859	3,9
480	-3,73	0,17	-3,73	0,24	1502	19	1724	36

Tabela B.6 – Cinéticas de biossorção de samário e praseodímio em *Sargassum* sp. para o sistema bimetalítico: cálculo das variáveis que descreve o modelos de pseudo-segunda ordem e respectivos desvios.

t (min)	Sm		Pr		Sm +Pr	
	$t q^{-1}$ (min g mol ⁻¹)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol ⁻¹)	σ	$t q^{-1}$ (min g mol ⁻¹)	σ
2,5	96,1	27,5	75,4	6,8	38,9	3,1
5,0	97,7	13,7	82,8	2,3	43,1	1,5
7,5	90,8	0,8	78,9	13,7	44,3	1,1
10	120	21,4	136	14,0	58,0	10,0
15	144	15,8	133	11,7	69,9	7,6
20	165	15,6	148	7,9	77,9	3,8
25	176	4,7	168	4,5	85,9	2,3
30	205	3,2	196	2,5	100	1,4
35	228	4,7	218	4,5	111	2,3
40	268	20,5	244	5,7	125	3,0
60	385	7,1	367	7,7	188	3,7
120	756	13,1	720	13,7	369	6,7
240	1506	43,5	1431	41,4	734	21,2
480	3007	42,7	2861	38,8	1466	20,3

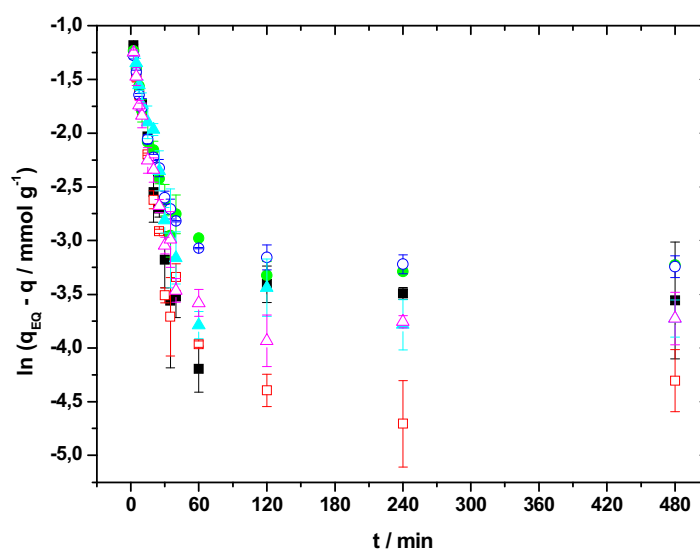


Figura B.1 – Aproximação dos dados experimentais de cinética de biossorção das terras-raras nos sistemas monometalíticos ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

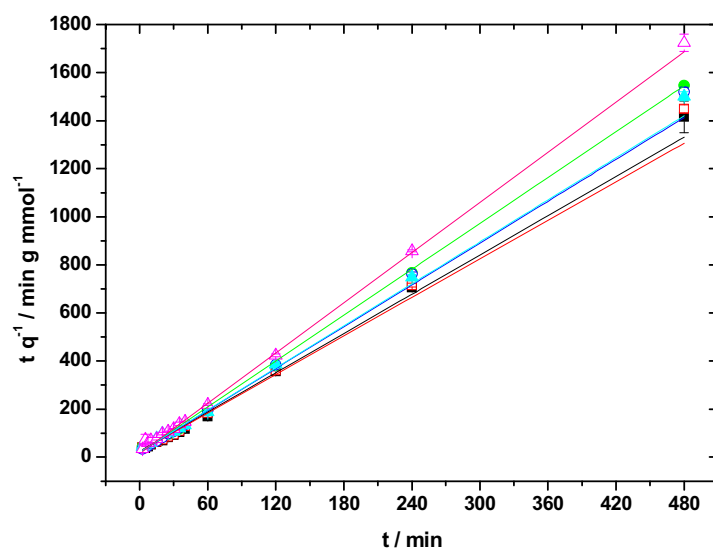


Figura B.2 – Aproximação dos dados experimentais de cinética de bio-sorção das terras-raras nos sistemas monometálicos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Legenda: (■) lantânio; (□) neodímio; (●) európio; (○) gadolínio; (▲) samário; (△) praseodímio.

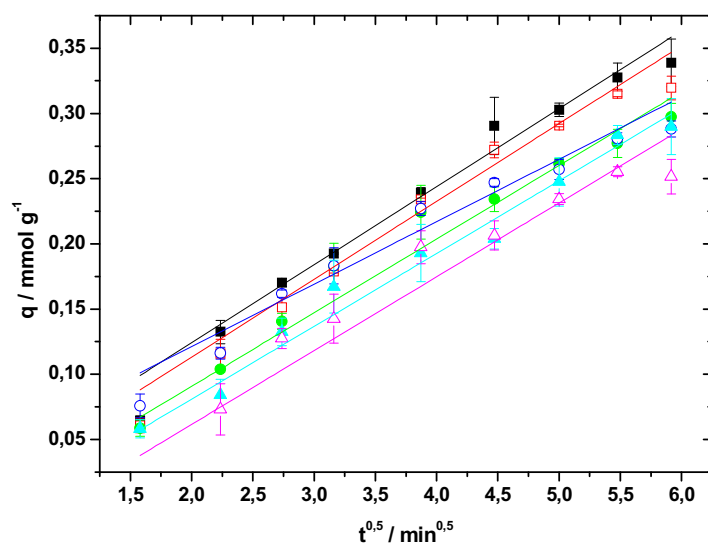


Figura B.3 – Aproximação dos dados experimentais de cinética de bio-sorção das terras-raras nos sistemas monometálicos ao modelo cinético de difusão intrapartículas. Legenda: (■) lantânio; (□) neodímio; (●) európio; (○) gadolínio; (▲) samário; (△) praseodímio.

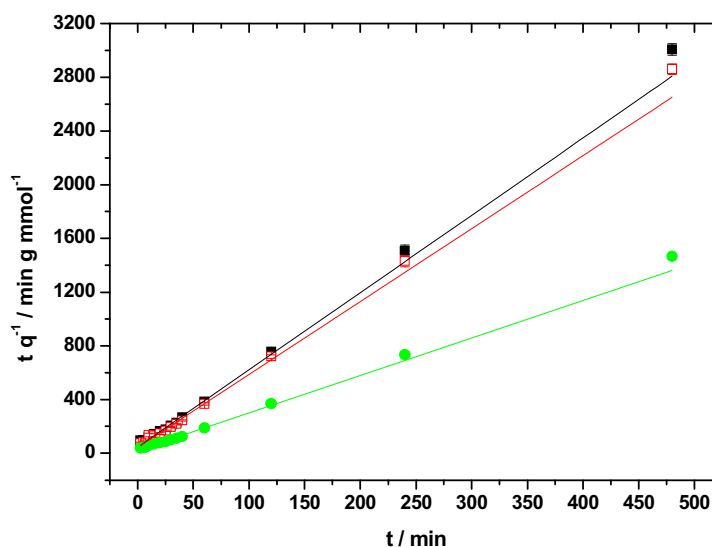


Figura B.4 – Aproximação dos dados experimentais de cinética de bioadsorção de samário e praseodímio no sistema bimetalúcos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Legenda: (—■—) samário; (—□—) praseodímio; (—●—) samário + praseodímio.

Apêndice C: Isotermas de bioadsorção

Tabela C.1 – Concentrações iniciais de metal usadas para as isotermas de bioadsorção nos sistemas monometalúcos.

C_0 (g L ⁻¹)					
La	Nd	Eu	Gd	Sm	Pr
0,023	0,023	0,024	0,023	0,024	0,023
0,047	0,047	0,044	0,047	0,052	0,045
0,096	0,096	0,086	0,093	0,098	0,092
0,249	0,242	0,217	0,242	0,247	0,227
0,501	0,485	0,453	0,442	0,483	0,446
0,751	0,738	0,667	0,721	0,740	0,631
0,995	0,980	0,746	0,957	0,982	0,889
-	-			1,44	1,26

Tabela C.2 – Concentrações iniciais de metal usadas para as isotermas de bioadsorção no sistema bimetalúco samário-praseodímio.

Sm		Pr		Sm + Pr	
C_0 (g L ⁻¹)	C_0 (mmol L ⁻¹)	C_0 (g L ⁻¹)	C_0 (mmol L ⁻¹)	C_0 (g L ⁻¹)	C_0 (mmol L ⁻¹)
0,012	0,080	0,012	0,080	0,024	0,160
0,026	0,173	0,026	0,173	0,052	0,346
0,049	0,326	0,049	0,326	0,098	0,652
0,122	0,811	0,118	0,785	0,240	1,60
0,245	1,63	0,238	1,58	0,483	3,21
0,371	2,47	0,369	2,45	0,740	4,92
0,496	3,30	0,498	3,31	0,994	6,61
0,741	4,93	0,739	4,91	1,48	9,84

Modelagem C.1 – Obtenção das equações (19) e (20) utilizadas para descrever o modelo multicomponente de Langmuir matematicamente modificado para o sistema bimetálico de samário e praseodímio.

$$\begin{aligned}
 q_{Sm} &= \frac{q_{MAX,Sm} b_{Sm} C_{EQ,Sm}}{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}} \Rightarrow q_{Sm} \cdot \frac{1}{C_{EQ,Sm}} = \frac{q_{MAX,Sm} b_{Sm} C_{EQ,Sm}}{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}} \cdot \frac{1}{C_{EQ,Sm}} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{q_{Sm}}{C_{EQ,Sm}} = \frac{q_{MAX,Sm} b_{Sm}}{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}} \Rightarrow \frac{C_{EQ,Sm}}{q_{Sm}} = \frac{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}}{q_{MAX,Sm} b_{Sm}} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{C_{EQ,Sm}}{q_{Sm}} \cdot q_{MAX,Sm} b_{Sm} = 1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr} \Rightarrow \frac{C_{EQ,Sm} q_{MAX,Sm} b_{Sm}}{q_{Sm}} - b_{Sm} C_{EQ,Sm} = 1 + b_{Pr} C_{EQ,Pr} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow b_{Sm} C_{EQ,Sm} \left(\frac{q_{MAX,Sm}}{q_{Sm}} - 1 \right) = 1 + b_{Pr} C_{EQ,Pr} \Rightarrow \therefore C_{EQ,Sm} \left(\frac{q_{MAX,Sm}}{q_{Sm}} - 1 \right) = \frac{1}{b_{Sm}} + \frac{b_{Pr}}{b_{Sm}} C_{EQ,Pr} \\
 \\
 q_{Pr} &= \frac{q_{MAX,Pr} b_{Pr} C_{EQ,Pr}}{1 + b_{Sm} C_{EQ,Sm} + b_{Pr} C_{EQ,Pr}} \Rightarrow \dots \Rightarrow \therefore C_{EQ,Pr} \left(\frac{q_{MAX,Pr}}{q_{Pr}} - 1 \right) = \frac{1}{b_{Pr}} + \frac{b_{Sm}}{b_{Pr}} C_{EQ,Sm}
 \end{aligned}$$

Tabela C.3 – Isoterma de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para soluções monometálicas: cálculo da capacidade de biossorção e desvios.

La				Nd			
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ	$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ
4,6E-05	2,0E-05	0,083	3,4E-04	1,5E-04	2,2E-05	0,079	0,001
2,0E-04	9,8E-05	0,170	4,8E-04	2,5E-04	7,1E-05	0,163	0,003
0,001	2,8E-04	0,343	0,004	0,001	5,3E-05	0,330	5,1E-05
0,079	0,005	0,615	0,009	0,063	0,009	0,627	0,039
0,317	0,003	0,656	0,003	0,297	0,001	0,653	0,007
0,566	0,001	0,660	0,009	0,539	0,001	0,694	0,001
0,814	0,016	0,656	0,057	0,777	0,015	0,703	0,053
Eu				Gd			
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ	$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ
1,3E-04	2,3E-05	0,077	0,001	3,2E-04	3,2E-04	0,075	0,002
2,7E-04	5,7E-05	0,143	0,001	0,001	0,001	0,152	0,006
0,001	7,2E-05	0,280	0,007	0,002	0,000	0,296	0,003
0,046	0,003	0,563	0,001	0,057	0,004	0,607	0,002
0,261	0,000	0,631	0,002	0,252	0,009	0,631	0,020
0,479	0,003	0,620	0,004	0,521	0,001	0,660	0,004
0,559	0	0,624	0	0,758	0,004	0,663	0,021
Sm				Pr			
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ	$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ
9,7E-04	7,6E-05	0,075	0,003	7,9E-04	1,4E-04	0,076	0,001
8,0E-04	7,2E-05	0,167	0,002	6,1E-04	2,8E-04	0,155	0,005
0,001	4,3E-04	0,322	0,001	0,001	3,8E-04	0,321	0,005
0,077	0,004	0,557	0,022	0,037	0,006	0,660	0,012
0,279	0,006	0,677	0,017	0,240	0,003	0,725	0,017
0,538	0,009	0,666	0,025	0,431	0,007	0,696	0,020
0,777	0,014	0,649	0,005	0,682	0,014	0,725	0,046
1,23	0,013	0,689	0,041	1,07	0,007	0,654	0,030

Tabela C.4 – Isoterma de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para solução bimetalica de samário e praseodímio: cálculo da capacidade de biossorção e desvios.

Sm				Pr			
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ	$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ
4,6E-04	3,2E-05	0,038	4,4E-04	4,7E-04	4,4E-05	0,040	4,5E-04
4,3E-04	3,5E-05	0,083	0,002	8,0E-04	9,5E-05	0,088	0,003
4,5E-04	8,1E-05	0,162	2,5E-04	4,6E-04	5,0E-05	0,175	3,7E-04
0,023	0,002	0,313	0,003	0,029	0,003	0,324	0,002
0,132	0,008	0,342	0,018	0,148	0,007	0,332	0,014
0,262	0,005	0,351	0,009	0,277	0,006	0,328	0,015
0,368	0,008	0,426	0,017	0,393	0,002	0,358	0,015
0,622	0,005	0,390	0,012	0,642	0,004	0,352	0,011

Sm + Pr			
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ
9,3E-04	6,5E-05	0,078	8,8E-04
0,001	1,3E-04	0,172	0,005
9,1E-04	1,2E-04	0,337	5,8E-04
0,052	0,005	0,637	0,005
0,280	0,015	0,674	0,032
0,539	0,011	0,680	0,024
0,761	0,005	0,784	0,002
1,26	0,009	0,741	0,022

Tabela C.5 – Isotermas de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para os sistemas monometálicos: cálculo das variáveis que descrevem os modelo de Langmuir e respectivos desvios.

La		Nd		Eu	
$C_{EQ} q^{-1} (g^2 mmol^{-1} L^{-1})$	σ	$C_{EQ} q^{-1} (g^2 mmol^{-1} L^{-1})$	σ	$C_{EQ} q^{-1} (g^2 mmol^{-1} L^{-1})$	σ
0,001	2,3E-04	0,002	2,6E-04	0,002	3,2E-04
0,001	0,001	0,002	4,1E-04	0,002	4,1E-04
0,003	0,001	0,003	1,6E-04	0,003	1,8E-04
0,128	0,011	0,101	0,021	0,082	0,006
0,484	0,006	0,455	0,007	0,413	0,001
0,857	0,013	0,777	0,003	0,773	4,2E-04
1,25	0,133	1,11	0,104	0,897	0

Gd		Sm		Pr	
$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ	$q (mmol L^{-1})$	σ	$C_{EQ} (g L^{-1})$	σ
0,004	0,004	0,013	0,001	0,010	0,002
0,006	0,005	0,005	4,4E-04	0,004	0,002
0,008	2,4E-04	0,004	0,001	0,003	0,001
0,094	0,008	0,139	0,013	0,056	0,010
0,400	0,027	0,412	0,019	0,331	0,011
0,790	0,003	0,809	0,043	0,620	0,028
1,14	0,043	1,21	0,016	0,943	0,080
-	-	1,78	0,126	1,64	0,086

Tabela C.6 – Isotermas de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para os sistemas monometálicos: cálculo das variáveis que descrevem os modelo de Freundlich e respectivos desvios.

La				Nd			
$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ	$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ
-10,0	0,44	-2,49	4,1E-03	-8,79	0,15	-2,54	0,01
-8,59	0,51	-1,77	2,8E-03	-8,30	0,29	-1,81	0,02
-6,80	0,25	-1,07	0,01	-6,83	4,9E-02	-1,11	1,5E-04
-2,54	0,07	-0,49	0,01	-2,78	0,15	-0,47	0,06
-1,15	0,01	-0,42	4,1E-03	-1,21	3,4E-03	-0,43	0,01
-0,57	1,7E-03	-0,42	0,01	-0,62	1,9E-03	-0,37	1,6E-03
-0,21	0,02	-0,42	0,09	-0,25	0,02	-0,35	0,07
Eu				Gd			
$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ	$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ
-8,95	0,18	-2,56	0,01	-8,38	1,23	-2,59	0,02
-8,23	0,22	-1,95	4,9E-03	-7,07	0,73	-1,88	0,04
-7,07	0,08	-1,27	0,02	-6,05	0,04	-1,22	0,01
-3,08	0,07	-0,58	1,8E-03	-2,86	0,08	-0,50	3,6E-03
-1,34	1,4E-03	-0,46	3,1E-03	-1,38	0,04	-0,46	0,03
-0,74	0,01	-0,48	0,01	-0,65	1,7E-03	-0,42	0,01
-0,58	0	-0,47	0	-0,28	0,01	-0,41	0,03
Sm				Pr			
$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ	$\ln C_{EQ}$ ($\ln [g L^{-1}]$)	σ	$\ln q$ ($\ln [mmol g^{-1}]$)	σ
-6,94	0,08	-2,59	0,03	-7,15	0,17	-2,57	0,01
-7,14	0,09	-1,79	0,01	-7,48	0,44	-1,87	0,03
-6,70	0,32	-1,13	4,3E-03	-6,83	0,33	-1,14	0,02
-2,56	0,05	-0,59	0,04	-3,32	0,18	-0,42	0,02
-1,28	0,02	-0,39	0,03	-1,43	0,01	-0,32	0,02
-0,62	0,02	-0,41	0,04	-0,84	0,02	-0,36	0,03
-0,24	0,01	-0,43	0,01	-0,38	0,02	-0,32	0,06
0,20	0,01	-0,37	0,06	0,07	0,01	-0,43	0,05

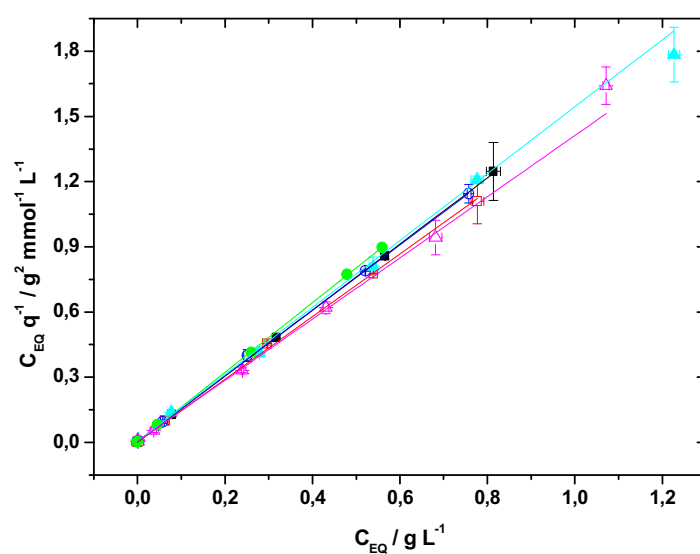


Figura C.1 – Aproximação dos dados experimentais de isoterma de biossorção das terras-raras nos sistemas monometálicos ao modelo de adsorção de Langmuir. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

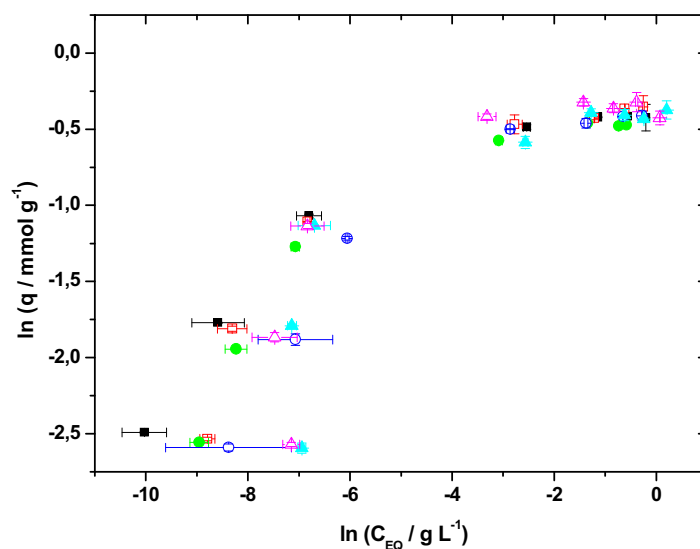


Figura C.2 – Aproximação dos dados experimentais de isoterma de biossorção das terras-raras nos sistemas monometálicos ao modelo de adsorção de Freundlich. Legenda: (—■—) lantânio; (—□—) neodímio; (—●—) európio; (—○—) gadolínio; (—▲—) samário; (—△—) praseodímio.

Tabela C.7 – Isotermas de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para o sistema bimetálico de samário e praseodímio: cálculo das variáveis que descrevem o modelo multicomponente de Langmuir matematicamente modificado e respectivos desvios.

Sm		Pr	
$C_{EQ} [(q_{MAX} q^{-1}) - 1] (g L^{-1})$	σ	$C_{EQ} [(q_{MAX} q^{-1}) - 1] (g L^{-1})$	σ
0,007	6,0E-04	0,007	2,1E-04
0,003	2,1E-04	0,006	7,5E-04
0,001	2,4E-04	0,001	1,6E-04
0,025	0,002	0,035	0,003
0,119	0,021	0,157	0,001
0,222	0,016	0,304	0,009
0,264	0,078	0,398	0,021
0,415	0,035	0,656	0,044

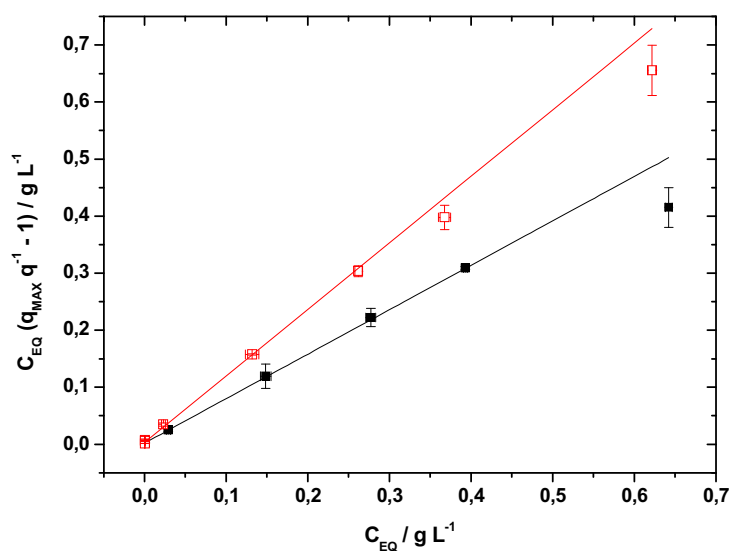


Figura C.3 – Aproximação dos dados experimentais de isoterma de biossorção das terras-raras nos sistema bimetálico de samário e praseodímio ao modelo de adsorção de Langmuir matematicamente modificado. Legenda: (—■—) samário e (—□—) praseodímio.

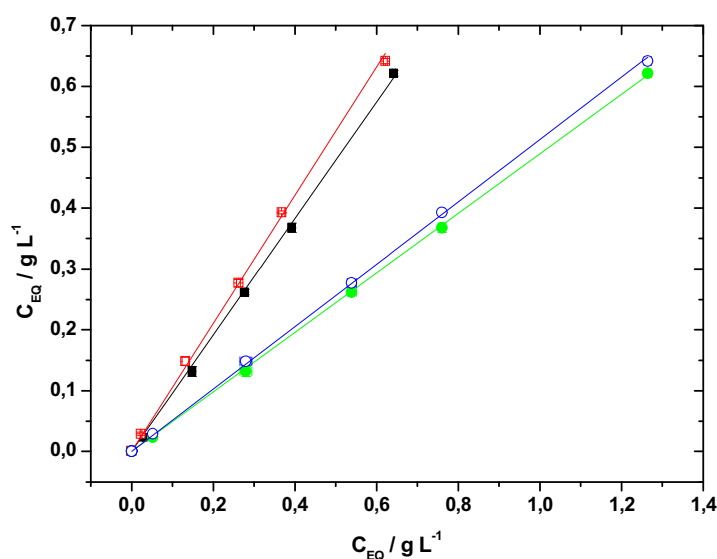


Figura C.4 – Perfis de concentração de equilíbrio para o cálculo da modelagem multicomponente de Langmuir no sistema bimetalítico de samário e praseodímio. Legenda: (—■—) $C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Pr})$ e (—□—) $C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm})$ para o modelo matematicamente modificado; (—●—) $C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$ e (—○—) $C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$ para o modelo teórico.

Tabela C.8 – Isotermas de biossorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para o sistema bimetalítico de samário e praseodímio: parâmetros obtidos para a determinação das concentrações de equilíbrio nos modelos de Langmuir a partir de suas regressões lineares (Figura C.3).

Perfil de concentração	Inclinação	Intercepto	R ²
$C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Pr})$	0,958	-1,4E-04	0,997
$C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm})$	1,052	2,9E-05	0,999
$C_{EQ,Sm} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$	0,490	-7,0E-05	0,999
$C_{EQ,Pr} = f(C_{EQ,Sm+Pr})$	0,513	1,4E-05	1,000

Tabela C.9 – Isotermas de bioissorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para o sistema bimetálico de samário e praseodímio: cálculo das capacidades de bioissorção a partir do modelo multicomponente de Langmuir matematicamente modificado e do modelo teórico, e respectivos erros em relação aos dados experimentais (Tabela C.2).

$q_{\text{MODIFICADO}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$					
Sm	Erro	Pr	Erro	Sm+Pr	Erro
0,102	0,064	0,082	0,042	0,184	0,100
0,089	6,1E-03	0,130	0,042	0,219	0,043
0,100	-0,062	0,081	-0,094	0,181	-0,161
0,313	3,5E-04	0,350	0,026	0,663	0,034
0,343	8,1E-04	0,345	0,013	0,688	0,023
0,354	3,0E-03	0,336	7,6E-03	0,690	0,020
0,353	-0,073	0,338	-0,020	0,691	-0,084
0,359	-0,031	0,333	-0,019	0,692	-0,040
$q_{\text{TEÓRICO}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$					
Sm	Erro	Pr	Erro	Sm+Pr	Erro
0,080	0,042	0,087	0,047	0,166	0,088
0,070	-0,014	0,137	0,049	0,207	0,035
0,078	-0,084	0,086	-0,089	0,164	-0,173
0,276	-0,036	0,371	0,047	0,647	0,011
0,307	-0,035	0,368	0,035	0,674	3,5E-04
0,318	-0,033	0,358	0,030	0,677	-0,003
0,317	-0,109	0,361	2,8E-03	0,678	-0,107
0,323	-0,066	0,355	3,4E-03	0,678	-0,063

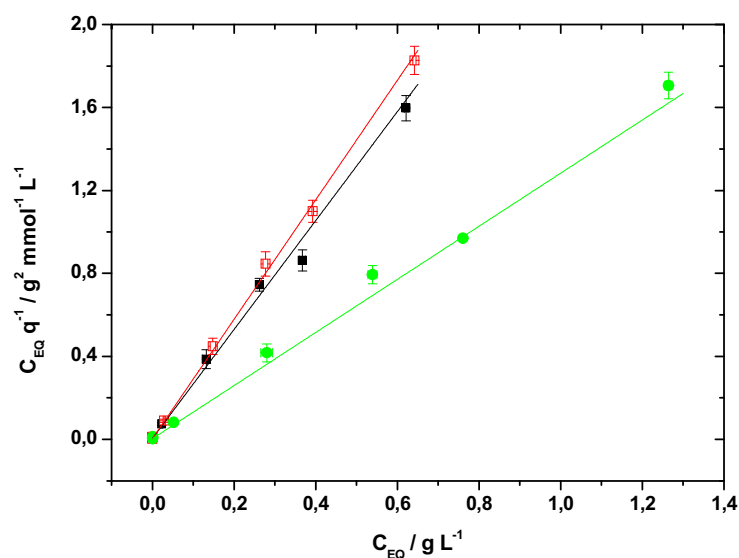


Figura C.5 – Aproximação dos dados experimentais de isoterma de bioissorção das terras-raras no sistema bimetálico de samário e praseodímio ao modelo de adsorção de Langmuir não-competitivo. Legenda: (—■—) samário; (—□—) praseodímio; e (—●—) samário + praseodímio.

Tabela C.10 – Isotermas de bioissorção de terras-raras em *Sargassum* sp. para o sistema bimetalico de samário e praseodímio: cálculo das capacidades de bioissorção a partir do modelo multicomponente de Langmuir não-competitivo e respectivos erros em relação aos dados experimentais (Tabela C.2).

q (mmol g ⁻¹)							
Sm	Erro	Pr	Erro	Sm+Pr*	Erro	Sm+Pr**	Erro
0,091	0,053	0,136	0,096	0,215	0,137	0,227	0,149
0,087	0,004	0,182	0,094	0,262	0,090	0,269	0,097
0,089	-0,073	0,135	-0,040	0,212	-0,125	0,224	-0,113
0,358	0,045	0,339	0,015	0,746	0,110	0,697	0,060
0,377	0,034	0,345	0,013	0,774	0,100	0,722	0,048
0,379	0,027	0,346	0,018	0,777	0,098	0,725	0,045
0,379	-0,047	0,346	-0,011	0,778	-0,006	0,726	-0,059
0,380	-0,010	0,347	-0,005	0,779	0,038	0,727	-0,015

* A partir da curva modelada com os parâmetros obtidos da regressão linear.

**A partir da curva modelada com os dados cumulativos de capacidade de bioissorção.

Apêndice D: Titulações potenciométricas.

Tabela D.1 – Dados experimentais da titulação potenciométrica de *Sargassum* sp. protonada.

NaOH (mmol g ⁻¹)	pH	σ	NaOH (mmol g ⁻¹)	pH	σ	NaOH (mmol g ⁻¹)	pH	σ
0	3,31	0,10	0,817	4,64	0,15	2,47	10,15	0,13
0,043	3,40	0,09	0,860	4,72	0,19	2,58	10,33	0,12
0,086	3,44	0,11	0,903	4,75	0,20	2,69	10,48	0,13
0,129	3,48	0,15	0,946	4,74	0,21	2,80	10,60	0,14
0,172	3,61	0,11	0,989	4,87	0,07	2,90	10,70	0,15
0,215	3,64	0,10	1,03	4,91	0,06	3,01	10,78	0,15
0,258	3,70	0,13	1,08	4,98	0,09	3,12	10,85	0,15
0,301	3,74	0,12	1,18	4,99	0,05	3,23	10,91	0,16
0,344	3,82	0,14	1,29	5,14	0,05	3,33	10,96	0,16
0,387	3,88	0,16	1,40	5,23	0,10	3,44	11,01	0,16
0,430	3,91	0,15	1,51	5,61	0,19	3,55	11,06	0,17
0,473	4,03	0,17	1,61	6,09	0,51	3,66	11,10	0,17
0,516	4,09	0,17	1,72	6,65	0,57	3,76	11,14	0,17
0,559	4,16	0,22	1,83	7,48	0,72	3,87	11,18	0,17
0,602	4,25	0,19	1,94	8,19	0,56	3,98	11,21	0,17
0,645	4,34	0,17	2,04	8,86	0,51	4,09	11,24	0,17
0,688	4,38	0,18	2,15	9,32	0,29	4,19	11,27	0,17
0,731	4,52	0,18	2,26	9,63	0,21	4,30	11,29	0,17
0,774	4,55	0,17	2,37	9,90	0,12	-	-	-

Tabela D.2 – Dados experimentais da titulação potenciométrica de *Sargassum* sp. protonada após a bioissorção com soluções monometálicas de samário e praseodímio.

NaOH (mmol g ⁻¹)	Sm		Pr		NaOH (mmol g ⁻¹)	Sm		Pr	
	pH	σ	pH	σ		pH	σ	pH	σ
0	4,45	0,54	4,41	0,39	1,10	9,41	1,19	9,61	0,56
0,048	4,46	0,50	4,55	0,35	1,15	9,50	1,22	9,81	0,48
0,096	4,50	0,51	4,79	0,42	1,20	9,68	1,03	10,04	0,33
0,144	4,51	0,46	4,87	0,40	1,32	10,34	0,26	10,44	0,11
0,192	4,59	0,47	4,99	0,34	1,44	10,53	0,26	10,65	0,06
0,240	4,73	0,39	5,11	0,44	1,56	10,68	0,23	10,81	0,05
0,288	4,79	0,37	5,21	0,54	1,68	10,86	0,25	10,94	0,05
0,336	4,93	0,29	5,27	0,63	1,80	10,96	0,22	11,03	0,07
0,384	4,99	0,31	5,73	0,01	1,92	11,06	0,19	11,11	0,07
0,432	5,57	0,56	5,85	0,18	2,04	11,14	0,17	11,18	0,06
0,480	5,70	0,59	5,95	0,07	2,16	11,21	0,16	11,23	0,07
0,528	5,90	0,42	6,31	0,21	2,28	11,27	0,14	11,29	0,06
0,576	6,10	0,65	6,76	0,78	2,40	11,31	0,15	11,33	0,06
0,624	6,40	0,72	7,38	0,98	2,64	11,40	0,13	11,42	0,07
0,672	6,72	1,15	7,35	1,06	2,88	11,48	0,12	11,48	0,06
0,720	7,00	1,22	7,70	0,84	3,12	11,55	0,12	11,54	0,06
0,768	7,16	1,34	7,92	1,00	3,36	11,60	0,12	11,58	0,05
0,816	7,64	1,04	8,08	1,13	3,60	11,65	0,11	11,63	0,05
0,864	7,80	1,14	8,19	1,25	3,84	11,69	0,11	11,68	0,06
0,912	7,94	1,20	8,39	1,32	4,08	11,73	0,12	11,70	0,05
0,960	8,87	1,62	8,70	1,19	4,32	11,76	0,11	11,74	0,05
1,01	9,29	1,15	9,04	0,96	4,56	11,79	0,11	11,77	0,05
1,06	9,35	1,14	9,28	0,82	4,80	11,83	0,10	11,80	0,05

Tabela D.3 – Dados experimentais das primeiras derivadas dos pHs médios e dos pontos médios dos sucessivos volumes de NaOH adicionados nas titulações potenciométricas de *Sargassum* sp. protonado: antes e após a bioissorção com soluções monometálicas de samário e praseodímio.

Sem metal				Sm		Pr	Sm		Pr
NaOH (mmol g ⁻¹)	dpH/dV	NaOH (mmol g ⁻¹)	dpH/dV	NaOH (mmol g ⁻¹)	dpH/dV		NaOH (mmol g ⁻¹)	dpH/dV	
0,022	2,15	1,45	3,51	0,024	0,07	2,78	1,62	1,45	1,06
0,065	0,87	1,56	4,52	0,072	0,97	5,00	1,74	0,89	0,72
0,108	0,93	1,67	5,15	0,120	0,21	1,81	1,86	0,83	0,67
0,151	2,97	1,77	7,73	0,168	1,60	2,43	1,98	0,64	0,58
0,194	0,76	1,88	6,63	0,216	2,85	2,57	2,10	0,56	0,47
0,237	1,45	1,99	6,26	0,264	1,25	2,01	2,22	0,50	0,45
0,280	0,87	2,10	4,26	0,312	3,06	1,32	2,34	0,36	0,36
0,323	1,80	2,20	2,86	0,360	1,11	9,41	2,52	0,38	0,36
0,366	1,34	2,31	2,49	0,408	12,08	2,60	2,76	0,32	0,25
0,409	0,82	2,42	2,37	0,456	2,85	2,08	3,00	0,29	0,26
0,452	2,67	2,53	1,67	0,504	4,02	7,57	3,24	0,22	0,17
0,495	1,51	2,63	1,40	0,552	4,17	9,31	3,48	0,19	0,19
0,538	1,69	2,74	1,12	0,600	6,39	12,85	3,72	0,18	0,21
0,581	2,09	2,85	0,91	0,648	6,53	-0,56	3,96	0,18	0,11
0,624	1,98	2,96	0,72	0,696	5,97	7,36	4,20	0,13	0,15
0,667	1,05	3,06	0,65	0,744	3,26	4,58	4,44	0,13	0,13
0,710	3,14	3,17	0,61	0,792	9,93	3,33	4,68	0,14	0,13
0,753	0,76	3,28	0,49	0,840	3,40	2,15	-	-	-
0,796	2,04	3,39	0,44	0,888	2,99	4,17	-	-	-
0,839	1,86	3,49	0,44	0,936	19,38	6,46	-	-	-
0,882	0,70	3,60	0,40	0,984	8,75	7,15	-	-	-
0,925	-0,17	3,71	0,35	1,03	1,25	5,07	-	-	-
0,968	2,91	3,82	0,35	1,08	1,11	6,81	-	-	-
1,01	0,93	3,92	0,30	1,13	1,94	4,10	-	-	-
1,05	1,74	4,03	0,26	1,18	3,82	4,86	-	-	-
1,13	0,12	4,14	0,28	1,26	5,47	3,33	-	-	-
1,24	1,39	4,25	0,23	1,38	1,58	1,72	-	-	-
1,34	0,81	-	-	1,50	1,28	1,40	-	-	-

Apêndice E: Microscopia eletrônica de varredura.

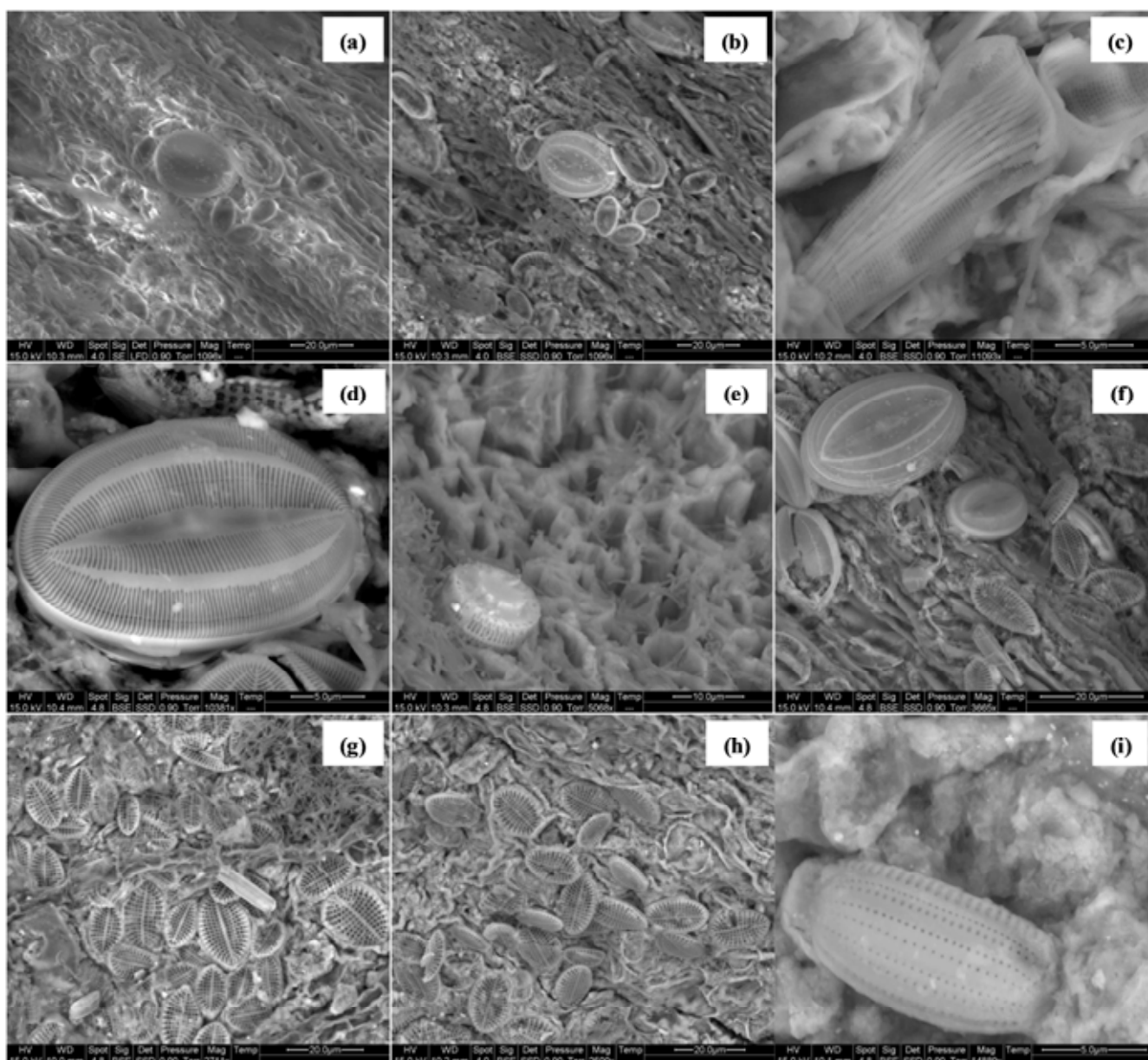


Figura E.1 – Micrografias eletrônicas da biomassa *Sargassum* sp. antes e após a bioissorção de lantânio: (a) micrografia para elétrons secundários antes da bioissorção; e micrografias para elétrons retroespalhados em (b), (d), (e), (f), (g) e (h) antes da bioissorção, e em (c) e (i) após a bioissorção com lantânio.

Apêndice F: Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier.

Tabela F.1 – Atribuições prováveis dos espectros de transmissão na região do infravermelho para *Sargassum* sp. após a biossorção com neodímio (Nd), európio (Eu) e gadolínio (Gd). Legenda: ν , estiramento; δ , deformação angular no plano – tesoura; τ , deformação angular fora do plano – torção; ω , deformação angular fora do plano – sacudida. Nota: em negrito estão os picos e sem, os ombros.

Nd (cm ⁻¹)	Eu (cm ⁻¹)	Gd (cm ⁻¹)	Atribuições prováveis
Região em 3700-3000			
2922	2924	2922	ν (OH): açúcares e biossílca; ν (NH): aminoácidos
2860	2862	2862	ν (CH) α -anomérico: açúcares; ν (CH) assimétrico: açúcares na maioria
1728	1731	1728	ν (CH) β -anomérico: açúcares; ν (CH) simétrico: açúcares na maioria
1639	1641	1632	ν (C=O) em COOH: alginato e aminoácidos
1539	1539	1539	ν (CO ₂) assimétrico: alginatos e proteínas; ν (C=O) + ν (CN) + δ (NH) em amida 1 ^a : aminoácidos
1427	1425	1425	δ (NH ₃ ⁺) assimétrico: aminoácidos N-terminais; ν (CN) + δ (CNH) em amida 2 ^a : ligação peptídica
1381	1377	1375	ν (CO ₂) simétrico: alginato e aminoácidos
1321	1317	1323	ν (CC) + δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + δ (CCO) + τ (CCCC) + τ (CCCC): açúcares na maioria; ν (O=S=O) assimétrico em sulfonato: fucoídiana
1242	1248	1248	δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + ν (CO) + τ (CCCC) + ω (CH): açúcares na maioria
1157	1155	1157	ν (CO) em COOH: alginato e aminoácidos; ν (CNC): aminoácidos; ν (S=O) em sulfato: fucoídiana; δ (CCH) + δ (COH) + δ (OCH): açúcares na maioria
1090	1097	1099	ν (CO) + ν (CC) + ν (COC) + ν (CCO) + δ (COH) + δ (CN): aminoácidos; ν (O=S=O) simétrico em sulfonato: fucoídiana; ν (SiOSi) assimétrico: biossílca
1036	1034	1034	ν (CO) + ν (CC) + ν (CC) + ν (CCC) + δ (CCO) + δ (CC) + δ (COH): açúcares na maioria; ν (anel de piranose): açúcares; ν (SiOSi) assimétrico: biossílca
903	901	901	ν (CO) + ν (CC) + ν (CCO) + δ (CO) + δ (COH) + δ (CC) + τ (OCCCC): açúcares na maioria; ν (SiOSi) assimétrico: biossílca; δ (SiOH): biossílca
818	818	820	ν (CO) + ν (CC) + δ (CC) + δ (CCH) + τ (CCCC) + τ (OCCCC): açúcares na maioria; ν (anel de piranose): açúcares; δ (CH) β -anomérico: açúcares; ν (COS) simétrico; ν (SiO) em SiOH
781	781	779	δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): açúcares na maioria; δ (CH) α -anomérico: açúcares; resíduos M de alginato; δ (COS): fucoídiana; ν (SiO) em SiOH: biossílca
741	743	744	ν (COC) + δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): açúcares na maioria; ν (anel de piranose): açúcares; resíduos G de alginato
669	671	671	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + δ (CCH) + δ (CCC) + δ (OCO) + τ (CO) + τ (OCCCC): açúcares na maioria; ω (NH): proteínas
619	619	619	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + τ (CCCC) + τ (OCCCC): açúcares na maioria; ν (O=S=O) em sulfato: fucoídiana
552	551	543	δ (CCO) + τ (CCO): açúcares na maioria; ν (O=S=O) em sulfato: fucoídiana
488	469	467	δ (CCO) + τ (CO): açúcares na maioria; δ (O=S=O) assimétrico: fucoídiana; ν (O=S=O) em sulfato: fucoídiana
428	428	432	δ (CCO) + τ (CO): açúcares na maioria; τ (CO) β -anomérico: açúcares
			δ (CCO) + δ (CCH): açúcares na maioria

Apêndice G: Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X.

Tabela G.1 – Valores teóricos de energia de ligação e de fator de sensibilidade atômica relativa dos níveis de caroço dos elementos avaliados neste trabalho. Fonte: FAIRLEY, 2008.

Elemento	Orbital	E_B (eV)	S
Al	2p	73	0,574
C	1s	284	1,00
Ca	2p _{1/2}	350	1,74
	2p _{3/2}	347	3,39
La	3d _{5/2}	832	26,5
	4d _{3/2}	99	2,44
	4d _{5/2}	99	3,53
N	1s	399	1,77
O	1s	532	2,85
S	2p _{1/2}	165	0,590
	2p _{3/2}	164	1,15
Si	2p	99	0,865

Apêndice H: Experimentos em colunas.

Tabela H.1 – Biossorção em coluna de solução monometálica de lantânio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH
0	-	4,32	710	-	2,57	2218	-	2,80	10294	0	2,84
9,7	0	4,24	759	-	2,60	2267	-	2,80	10781	0	2,89
29	-	4,07	808	-	2,64	2316	-	2,81	11267	0	2,89
49	-	2,98	856	-	2,65	2364	-	2,81	11754	0	2,93
68	-	2,56	905	-	2,68	2413	-	2,80	12240	0	2,92
88	-	2,46	954	-	2,69	2462	0	2,81	12727	0	2,94
107	-	2,58	1002	0	2,71	2510	-	2,82	13213	0	2,95
127	-	2,57	1051	-	2,73	2559	-	2,81	13700	7,0E-05	2,96
146	-	2,57	1100	-	2,76	2608	-	2,80	14186	8,0E-04	2,98
165	-	2,58	1148	-	2,78	2656	-	2,81	14673	0,005	3,00
185	-	2,58	1197	-	2,77	2705	-	2,81	15159	0,012	3,02
204	-	2,59	1245	-	2,78	2754	-	2,80	15646	0,018	3,11
224	-	2,60	1294	-	2,79	2802	-	2,82	16132	0,024	3,08
243	-	2,60	1343	-	2,79	2851	-	2,81	16619	0,031	3,20
263	-	2,59	1392	-	2,81	2900	-	2,81	17105	0,039	3,32
282	-	2,60	1440	-	2,80	2948	0	2,81	17592	0,043	3,43
302	-	2,59	1489	0	2,80	2997	-	2,80	18078	0,047	3,54
321	-	2,60	1537	-	2,85	3483	0	2,82	18565	0,050	3,68
341	-	2,58	1586	-	2,82	3970	0	2,83	19051	0,052	3,73
360	-	2,59	1635	-	2,80	4456	0	2,84	19538	0,053	3,85
380	-	2,58	1683	-	2,80	4943	0	2,84	20024	0,053	3,86
399	-	2,59	1732	-	2,79	5429	0	2,88	20511	0,054	3,91
418	-	2,59	1781	-	2,80	5916	0	2,88	20997	0,054	3,99
438	-	2,60	1829	-	2,80	6402	0	2,87	21484	0,054	4,00
457	-	2,59	1878	-	2,81	6889	0	2,83	21970	0,054	4,01
477	-	2,59	1927	-	2,84	7375	0	2,80	22457	0,055	4,03
496	0	2,60	1975	0	2,81	7862	0	2,78	22943	0,053	3,94
516	-	2,60	2024	-	2,81	8348	0	2,82	23430	0,054	3,95
564	-	2,49	2073	-	2,83	8835	0	2,80	23916	0,053	3,94
613	-	2,51	2121	-	2,84	9321	0	2,81	24403	0,053	4,01
662	-	2,53	2170	-	2,80	9808	0	2,83	-	-	-

Tabela H.2 – Biossorção em coluna de solução monometálica de neodímio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH
0	-	4,15	729	-	2,53	2275	-	2,88	10559	0	3,04
10,0	0	3,48	778	-	2,56	2325	-	2,87	11058	0	3,06
30	-	3,25	828	-	2,51	2375	-	2,86	11557	0	3,06
50	-	2,94	878	-	2,57	2425	-	2,87	12056	0	3,06
70	-	2,39	928	-	2,62	2475	-	2,87	12555	0	3,07
90	-	2,38	978	-	2,67	2525	0	2,88	13054	0	3,06
110	-	2,35	1028	0	2,71	2575	-	2,87	13553	0	3,06
130	-	2,44	1078	-	2,70	2625	-	2,86	14052	0	3,07
150	-	2,44	1128	-	2,72	2675	-	2,88	14551	0	3,12
170	-	2,43	1178	-	2,74	2725	-	2,88	15050	0	3,13
190	-	2,44	1228	-	2,75	2774	-	2,88	15549	1,2E-06	3,13
210	-	2,45	1277	-	2,76	2824	-	2,87	16048	6,7E-06	3,15
230	-	2,43	1327	-	2,79	2874	-	2,88	16547	6,4E-06	3,17
250	-	2,44	1377	-	2,80	2924	-	2,86	17046	8,5E-05	3,19
270	-	2,45	1427	-	2,81	2974	-	2,87	17545	1,3E-04	3,20
289	-	2,46	1477	-	2,82	3024	0	2,87	18044	5,8E-04	3,21
309	-	2,44	1527	0	2,82	3074	-	2,86	18543	0,003	3,24
329	-	2,45	1577	-	2,83	3573	0	2,88	19042	0,007	3,30
349	-	2,44	1627	-	2,85	4072	0	2,93	19541	0,011	3,34
369	-	2,44	1677	-	2,84	4571	0	2,96	20040	0,016	3,40
389	-	2,45	1727	-	2,86	5070	0	2,96	20539	0,022	3,48
409	-	2,45	1776	-	2,86	5569	0	3,00	21038	0,028	3,55
429	-	2,46	1826	-	2,87	6068	0	3,01	21537	0,032	3,64
449	-	2,45	1876	-	2,87	6567	0	3,01	22036	0,035	3,72
469	-	2,46	1926	-	2,87	7066	0	3,02	22535	0,037	3,80
489	-	2,45	1976	-	2,87	7565	0	3,02	23034	0,038	3,76
509	0	2,44	2026	0	2,86	8064	0	3,03	23533	0,041	3,78
529	-	2,47	2076	-	2,87	8563	0	3,03	24032	0,040	3,90
579	-	2,49	2126	-	2,86	9062	0	3,02	24531	0,042	3,97
629	-	2,51	2176	-	2,87	9561	0	3,04	25030	0,043	3,97
679	-	2,52	2226	-	2,87	10060	0	3,04	25529	0,043	3,98

Tabela H.3 – Biossorção em coluna de solução monometálica de lantânio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de tempo de ensaio e perfil de concentração.

t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
10	0	6580	0	13080	0	19580	0,874
510	0	7080	0	13580	0	20080	0,892
1030	0	7580	0	14080	0,001	20580	0,912
1530	0	8080	0	14580	0,014	21080	0,922
2030	0	8580	0	15080	0,082	21580	0,930
2530	0	9080	0	15580	0,211	22080	0,935
3030	0	9580	0	16080	0,311	22580	0,931
3580	0	10080	0	16580	0,408	23080	0,939
4080	0	10580	0	17080	0,541	23580	0,910
4580	0	11080	0	17580	0,668	24080	0,928
5080	0	11580	0	18080	0,747	24580	0,918
5580	0	12080	0	18580	0,805	25080	0,917
6080	0	12580	0	19080	0,855	-	-

Tabela H.4 – Biossorção em coluna de solução monometálica de neodímio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de tempo de ensaio e perfil de concentração.

t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
10	0	6580	0	13080	0	19580	0,246
510	0	7080	0	13580	0	20080	0,352
1030	0	7580	0	14080	0	20580	0,474
1530	0	8080	0	14580	0	21080	0,599
2030	0	8580	0	15080	0	21580	0,679
2530	0	9080	0	15580	2,5E-05	22080	0,748
3030	0	9580	0	16080	1,4E-04	22580	0,788
3580	0	10080	0	16580	1,4E-04	23080	0,825
4080	0	10580	0	17080	0,002	23580	0,888
4580	0	11080	0	17580	0,003	24080	0,854
5080	0	11580	0	18080	0,013	24580	0,900
5580	0	12080	0	18580	0,056	25080	0,918
6080	0	12580	0	19080	0,155	25580	0,930

Tabela H.5 – Biossorção em coluna de soluções monometálicas de lantânio e neodímio em *Sargassum* sp.: cálculo das variáveis que descrevem os modelos de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson.

La				Nd			
V (mL)	t (min)	ln [(C ₀ /C)-1]	ln [(C/(C ₀ -C))]	V (mL)	t (min)	ln [(C/(C ₀ -C))]	ln [(C ₀ /C)-1]
14186	14580	4,27	-4,27	18543	18580	2,82	-2,78
14673	15080	2,41	-2,41	19042	19080	1,69	-1,65
15159	15580	1,32	-1,32	19541	19580	1,11	-1,07
15646	16080	0,798	-0,798	20040	20080	0,611	-0,557
16132	16580	0,371	-0,371	20539	20580	0,104	-0,036
16619	17080	-0,163	0,163	21038	21080	-0,402	0,49
17105	17580	-0,700	0,700	21537	21580	-0,749	0,86
17592	18080	-1,08	1,08	22036	22080	-1,09	1,23
18078	18580	-1,42	1,42	22535	22580	-1,32	1,49
18565	19080	-1,77	1,77	23034	23080	-1,55	1,77
-	-	-	-	23533	23580	-2,07	2,44

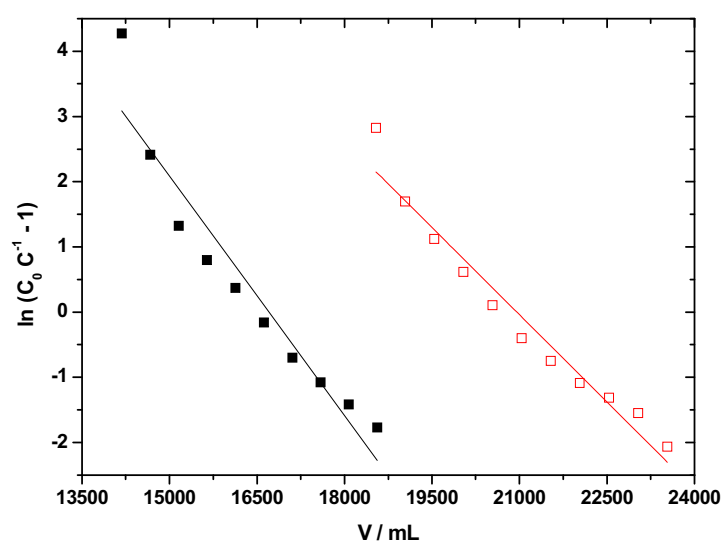


Figura H.1 – Aproximação dos dados experimentais das curvas de ruptura ao modelo de Thomas. Legenda: (■) lantânio e (□) neodímio.

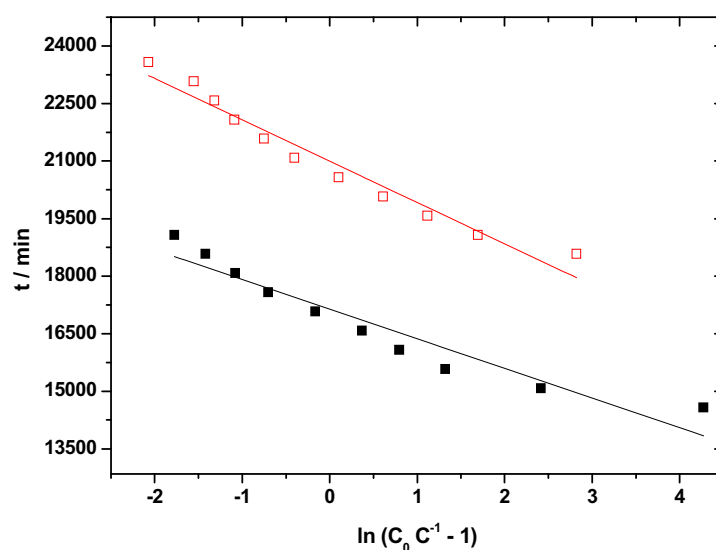


Figura H.2 – Aproximação dos dados experimentais das curvas de ruptura ao modelo de Bohart-Adams. Legenda: (■) lantânio e (□) neodímio.

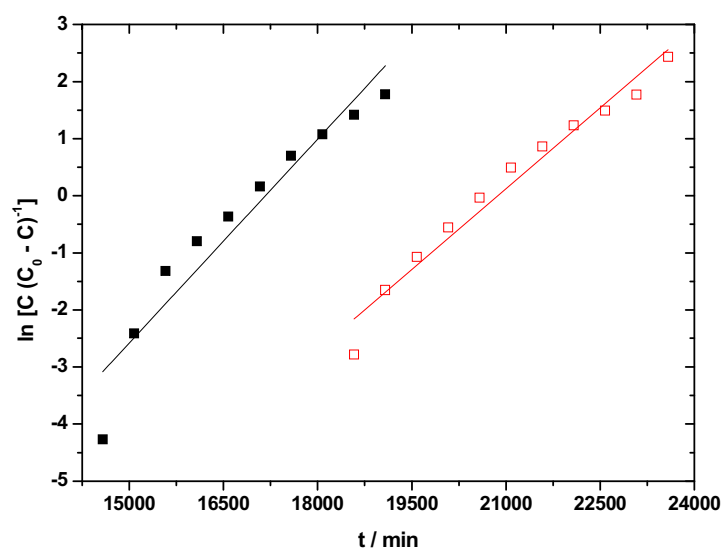


Figura H.3 – Aproximação dos dados experimentais das curvas de ruptura ao modelo de Yoon-Nelson. Legenda: (—■—) lantânio e (—□—) neodímio.

Tabela H.6 – Biossorção em coluna de solução monometálica de lantânio em *Sargassum* sp.: cálculo dos perfis de concentração teóricos dos modelos de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, e seus respectivos erros em relação aos dados experimentais (Tabela H.3).

Thomas				Bohart-Adams				Yoon-Nelson			
C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro
1,3E-09	1,3E-09	7,3E-03	7,3E-03	2,3E-10	2,3E-10	5,2E-03	5,2E-03	1,3E-09	1,3E-09	7,5E-03	7,5E-03
2,4E-09	2,4E-09	0,013	0,013	4,5E-10	4,5E-10	9,9E-03	9,9E-03	2,4E-09	2,4E-09	1,4E-03	1,4E-03
4,5E-09	4,5E-09	0,023	0,022	8,8E-10	8,8E-10	0,019	0,017	4,5E-09	4,5E-09	2,4E-03	2,3E-03
8,E-09	8,E-09	0,041	0,028	1,7E-09	1,7E-09	0,035	0,021	8,2E-09	8,2E-09	0,043	0,030
1,5E-08	1,5E-08	0,073	-9,46E-03	3,2E-09	3,2E-09	0,065	-0,017	1,5E-08	1,5E-08	0,076	-0,006
2,7E-08	2,7E-08	0,124	-0,087	6,1E-09	6,1E-09	0,117	-0,094	2,7E-08	2,7E-08	0,130	-0,081
4,8E-08	4,8E-08	0,205	-0,106	1,2E-08	1,2E-08	0,202	-0,109	4,9E-08	4,9E-08	0,212	-0,098
9,3E-08	9,3E-08	0,318	-0,091	2,4E-08	2,4E-08	0,326	-0,083	9,4E-08	9,4E-08	0,328	-0,080
1,7E-07	1,7E-07	0,457	-0,083	4,6E-08	4,6E-08	0,480	-0,061	1,7E-07	1,7E-07	0,470	-0,071
3,0E-07	3,0E-07	0,604	-0,064	8,7E-08	8,7E-08	0,638	-0,030	3,1E-07	3,1E-07	0,616	-0,052
5,5E-07	5,5E-07	0,734	-0,012	1,7E-07	1,7E-07	0,771	0,025	5,6E-07	5,6E-07	0,744	-1,6E-03
9,9E-07	9,9E-07	0,833	0,028	3,2E-07	3,2E-07	0,865	0,060	1,0E-06	1,0E-06	0,841	0,036
1,8E-06	1,8E-06	0,901	0,046	6,1E-07	6,1E-07	0,925	0,070	1,8E-06	1,8E-06	0,905	0,051
3,3E-06	3,3E-06	0,943	0,069	1,2E-06	1,2E-06	0,959	0,085	3,3E-06	3,3E-06	0,946	0,072
5,9E-06	5,9E-06	0,967	0,076	2,2E-06	2,2E-06	0,978	0,087	6,0E-06	6,0E-06	0,969	0,078
1,1E-05	1,1E-05	0,982	0,070	4,2E-06	4,2E-06	0,989	0,076	1,1E-05	1,1E-05	0,983	0,071
1,9E-05	1,9E-05	0,990	0,068	8,1E-06	8,1E-06	0,994	0,072	2,0E-05	2,0E-05	0,990	0,068
3,5E-05	3,5E-05	0,994	0,064	1,5E-05	1,5E-05	0,997	0,067	3,6E-05	3,6E-05	0,995	0,064
6,3E-05	6,3E-05	0,997	0,062	2,9E-05	2,9E-05	0,998	0,063	6,5E-05	6,5E-05	0,997	0,063
1,2E-04	1,2E-04	0,998	0,067	5,6E-05	5,6E-05	0,999	0,068	1,2E-04	1,2E-04	0,998	0,067
2,1E-04	2,1E-04	0,999	0,060	1,1E-04	1,1E-04	1,00	0,060	2,1E-04	2,1E-04	0,999	0,060
3,8E-04	3,8E-04	1,00	0,090	2,1E-04	2,1E-04	1,00	0,090	3,9E-04	3,9E-04	1,00	0,090
6,8E-04	6,8E-04	1,00	0,072	3,9E-04	3,9E-04	1,00	0,072	7,0E-04	7,0E-04	1,00	0,072
1,2E-03	1,2E-03	1,00	0,082	7,5E-04	7,5E-04	1,00	0,082	1,3E-03	1,3E-03	1,00	0,082
2,2E-03	2,2E-03	1,00	0,083	1,4E-03	1,4E-03	1,00	0,083	2,3E-03	2,3E-03	1,00	0,083
4,0E-03	4,0E-03	-	-	2,7E-03	2,7E-03	-	-	0,004	0,004	-	-

Tabela H.7 – Biossorção em coluna de solução monometálica de neodímio em *Sargassum* sp.: cálculo dos perfis de concentração teóricos dos modelos de ruptura de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, e seus respectivos erros em relação aos dados experimentais (Tabela H.4).

Thomas				Bohart-Adams				Yoon-Nelson			
C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro	C/C ₀	Erro
7,6E-09	7,6E-09	8,7E-04	8,7E-04	3,5E-09	3,5E-09	6,4E-04	6,4E-04	2,8E-09	2,8E-09	6,4E-04	6,4E-04
1,2E-08	1,2E-08	1,4E-03	1,4E-03	5,6E-09	5,6E-09	1,0E-03	1,0E-03	4,4E-09	4,4E-09	0,001	0,001
1,9E-08	1,9E-08	2,1E-03	2,1E-03	9,0E-09	9,0E-09	1,6E-03	1,6E-03	7,3E-09	7,3E-09	0,002	0,002
3,0E-08	3,0E-08	3,3E-03	3,3E-03	1,4E-08	1,4E-08	2,6E-03	2,6E-03	1,2E-08	1,2E-08	0,003	0,003
4,6E-08	4,6E-08	5,1E-03	5,1E-03	2,3E-08	2,3E-08	4,1E-03	4,1E-03	1,9E-08	1,9E-08	0,004	0,004
7,2E-08	7,2E-08	8,0E-03	8,0E-03	3,6E-08	3,6E-08	6,5E-03	6,5E-03	3,0E-08	3,0E-08	0,007	0,007
1,1E-07	1,1E-07	0,012	0,012	5,8E-08	5,8E-08	0,010	0,010	4,8E-08	4,8E-08	0,011	0,011
1,8E-07	1,8E-07	0,019	0,019	1,0E-07	1,0E-07	0,016	0,016	8,1E-08	8,1E-08	0,017	0,017
2,9E-07	2,9E-07	0,030	0,028	1,5E-07	1,5E-07	0,026	0,023	1,3E-07	1,3E-07	0,027	0,025
4,5E-07	4,5E-07	0,046	0,043	2,4E-07	2,4E-07	0,040	0,038	2,1E-07	2,1E-07	0,043	0,040
7,0E-07	7,0E-07	0,069	0,057	3,9E-07	3,9E-07	0,063	0,050	3,3E-07	3,3E-07	0,067	0,054
1,1E-06	1,1E-06	0,104	0,048	6,1E-07	6,1E-07	0,096	0,040	5,3E-07	5,3E-07	0,103	0,047
1,7E-06	1,7E-06	0,154	-1,7E-03	9,8E-07	9,8E-07	0,144	-0,011	8,6E-07	8,6E-07	0,156	3,3E-04
2,7E-06	2,7E-06	0,221	-0,025	1,6E-06	1,6E-06	0,211	-0,035	1,4E-06	1,4E-06	0,228	-0,018
4,2E-06	4,2E-06	0,307	-0,045	2,5E-06	2,5E-06	0,299	-0,053	2,2E-06	2,2E-06	0,322	-0,030
6,5E-06	6,5E-06	0,409	-0,066	3,9E-06	3,9E-06	0,404	-0,071	3,5E-06	3,5E-06	0,432	-0,042
1,0E-05	1,0E-05	0,519	-0,080	6,2E-06	6,2E-06	0,519	-0,080	5,6E-06	5,6E-06	0,550	-0,050
1,6E-05	1,6E-05	0,627	-0,052	9,9E-06	9,9E-06	0,632	-0,047	9,1E-06	9,1E-06	0,662	-0,017
2,5E-05	2,5E-05	0,724	-0,024	1,6E-05	1,6E-05	0,732	-0,016	1,5E-05	1,5E-05	0,758	0,010
3,8E-05	3,8E-05	0,804	0,016	2,5E-05	2,5E-05	0,813	0,024	2,3E-05	2,3E-05	0,834	0,046
6,0E-05	6,0E-05	0,865	0,040	4,0E-05	4,0E-05	0,873	0,048	3,7E-05	3,7E-05	0,890	0,065
9,4E-05	9,4E-05	0,909	0,021	6,3E-05	6,3E-05	0,916	0,029	6,0E-05	6,0E-05	0,928	0,040
1,5E-04	1,5E-04	0,940	0,086	1,0E-04	1,0E-04	0,946	0,092	9,6E-05	9,6E-05	0,954	0,100
2,3E-04	2,3E-04	0,961	0,060	1,6E-04	1,6E-04	0,965	0,065	1,5E-04	1,5E-04	0,971	0,071
3,6E-04	3,6E-04	0,974	0,056	2,6E-04	2,6E-04	0,978	0,060	2,5E-04	2,5E-04	0,982	0,063
5,6E-04	5,6E-04	0,983	0,053	4,1E-04	4,1E-04	0,986	0,056	4,0E-04	4,0E-04	0,989	0,058

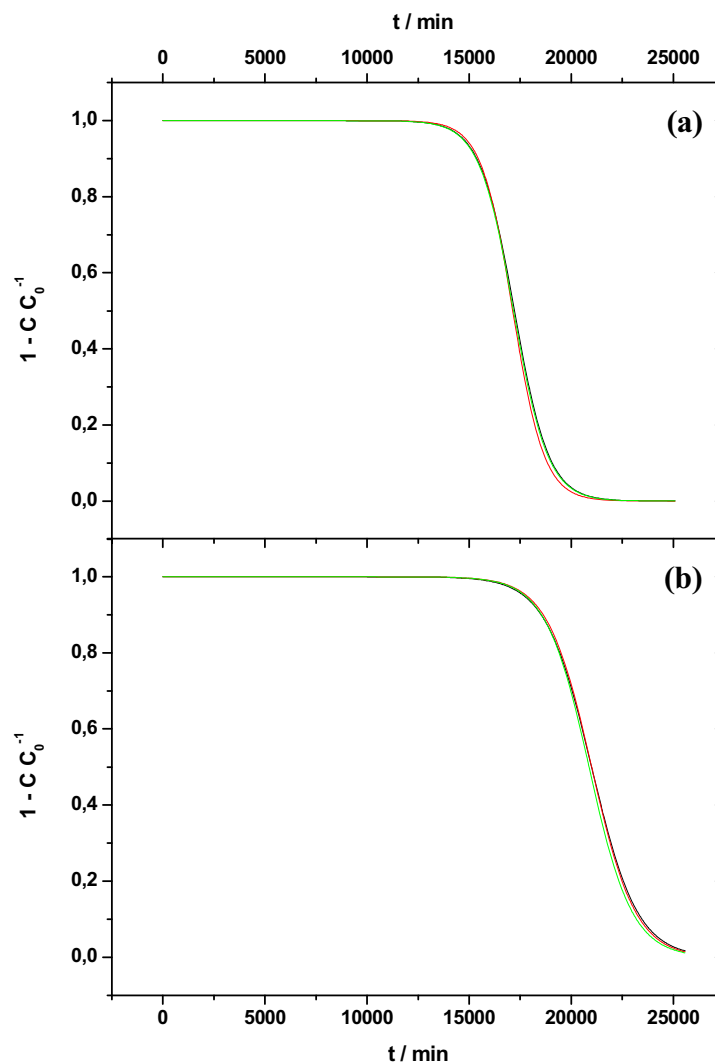


Figura H.4 – Curvas obtidas a partir das curvas de ruptura modeladas dos sistemas monometálicos para o cálculo dos parâmetros de zona de transferência de massa: (a) lantânio e (b) neodímio. Legenda: modelos de (—) Thomas; (—) Bohart-Adams; e (—) Yoon-Nelson.

Tabela H.8 – Dessorção em coluna com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de *Sargassum* sp. carregada por lantânio: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH
9,7	0	5,09	185	5,06	2,94	360	0,139	0,81	535	0,033	0,85
29	0	4,75	204	4,68	2,10	380	0,112	0,83	555	0,034	0,83
49	0,060	3,97	224	4,26	1,62	399	0,080	0,83	574	0,028	0,85
68	1,10	3,57	243	3,58	1,28	418	0,076	0,85	671	0,025	0,85
88	3,05	3,42	263	2,63	1,05	438	0,060	0,85	769	0,022	0,84
107	4,28	3,39	282	1,47	0,97	457	0,048	0,85	866	0,019	0,83
127	4,82	3,35	302	0,582	0,89	477	0,051	0,86	963	0,016	0,85
146	5,05	3,33	321	0,293	0,87	496	0,040	0,86	-	-	-
165	5,08	3,34	341	0,200	0,85	516	0,039	0,84	-	-	-

Tabela H.9 – Dessorção em coluna com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de *Sargassum* sp. carregada por neodímio: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C (g L ⁻¹)	pH
10	0	5,43	190	4,23	3,22	369	1,01	1,13	549	0,035	1,04
30	0	5,19	210	4,22	3,19	389	0,654	1,10	569	0,027	1,04
50	0,015	3,76	230	4,13	3,11	409	0,383	1,08	589	0,028	1,03
70	1,07	3,35	250	3,94	2,77	429	0,221	1,06	689	0,017	1,03
90	2,67	3,18	270	3,38	2,14	449	0,140	1,04	788	0,012	1,04
110	3,55	3,13	289	2,69	1,43	469	0,092	1,04	888	0,011	1,04
130	4,04	3,18	309	2,10	1,27	489	0,076	1,05	969	0,007	1,04
150	4,06	3,16	329	1,73	1,19	509	0,058	1,04	-	-	-
170	4,09	3,17	349	1,35	1,16	529	0,091	1,05	-	-	-

Tabela H.10 – Biossorção em coluna de solução bimetálica de lantânio e neodímio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH
0	-	-	-	4,42	779	-	-	-	3,17	2283	-	-	-	3,23	13788	0,013	0,004	0,018	3,42
8,9	0	0	0	4,16	823	-	-	-	3,19	2328	-	-	-	3,24	14231	0,015	0,005	0,020	3,45
27	-	-	-	4,04	867	-	-	-	3,19	2372	-	-	-	3,23	14673	0,016	0,006	0,022	3,47
44	-	-	-	3,51	912	0	0	0	3,18	2416	-	-	-	3,25	15116	0,017	0,007	0,024	3,49
62	-	-	-	3,17	956	-	-	-	3,20	2460	-	-	-	3,24	15558	0,018	0,007	0,025	3,53
80	-	-	-	3,07	1000	-	-	-	3,21	2505	-	-	-	3,26	16001	0,019	0,008	0,027	3,56
97	-	-	-	3,02	1044	-	-	-	3,21	2549	-	-	-	3,26	16443	0,020	0,009	0,029	3,58
115	-	-	-	3,02	1089	-	-	-	3,22	2593	-	-	-	3,27	16886	0,020	0,009	0,029	3,57
133	-	-	-	3,04	1133	-	-	-	3,21	2637	-	-	-	3,26	17328	0,020	0,009	0,029	3,58
150	-	-	-	3,03	1177	-	-	-	3,23	2682	0	0	0	3,27	17771	0,021	0,009	0,030	3,60
168	-	-	-	3,05	1221	-	-	-	3,24	2726	-	-	-	3,28	18213	0,019	0,010	0,029	3,58
186	-	-	-	3,11	1266	-	-	-	3,24	3168	0	0	0	3,31	18656	0,019	0,009	0,028	3,57
204	-	-	-	2,95	1310	-	-	-	3,25	3611	0	0	0	3,29	19098	0,019	0,010	0,029	3,56
221	-	-	-	3,10	1354	0	0	0	3,24	4053	0	0	0	3,27	19541	0,018	0,010	0,028	3,57
239	-	-	-	3,11	1398	-	-	-	3,26	4496	0	0	0	3,27	19983	0,019	0,009	0,028	3,59
257	-	-	-	3,12	1443	-	-	-	3,26	4938	0	0	0	3,26	20426	0,020	0,011	0,031	3,61
274	-	-	-	3,12	1487	-	-	-	3,27	5381	0	0	0	3,25	20868	0,020	0,011	0,031	3,57
292	-	-	-	3,10	1531	-	-	-	3,26	5823	0	4,0E-05	4,0E-05	3,24	21311	0,020	0,011	0,031	3,58
310	-	-	-	3,08	1575	-	-	-	3,27	6266	0	0	0	3,24	21753	0,019	0,011	0,030	3,59
327	-	-	-	3,09	1620	-	-	-	3,25	6708	0	0	0	3,23	22196	0,019	0,011	0,030	3,56
345	-	-	-	3,06	1664	-	-	-	3,25	7151	0	0	0	3,23	22638	0,018	0,011	0,030	3,58
363	-	-	-	3,07	1708	-	-	-	3,26	7593	0	0	0	3,23	23081	0,017	0,011	0,028	3,58
381	-	-	-	3,10	1752	-	-	-	3,26	8036	0	0	0	3,22	23523	0,020	0,011	0,031	3,59
398	-	-	-	3,06	1797	0	0	0	3,27	8478	0	0	0	3,23	23081	0,017	0,011	0,028	3,57
416	-	-	-	3,08	1841	-	-	-	3,24	8921	0	0	0	3,23	23523	0,020	0,011	0,031	3,58
434	-	-	-	3,10	1885	-	-	-	3,27	9363	1,0E-04	0	1,0E-04	3,25	23966	0,022	0,011	0,033	3,59
451	0	0	0	3,11	1929	-	-	-	3,28	9806	3,8E-04	7,0E-05	4,5E-04	3,25	24408	0,023	0,011	0,034	3,56
469	-	-	-	3,12	1974	-	-	-	3,26	10248	0,001	0,000	0,001	3,25	24851	0,024	0,012	0,037	3,58
513	-	-	-	3,14	2018	-	-	-	3,25	10691	0,004	0,001	0,004	3,28	25293	0,026	0,013	0,039	3,57
558	-	-	-	3,13	2062	-	-	-	3,24	11133	0,006	0,001	0,007	3,29	25736	0,027	0,013	0,041	3,58
602	-	-	-	3,15	2106	-	-	-	3,25	11576	0,008	0,001	0,010	3,32	26178	0,027	0,012	0,039	3,59
646	-	-	-	3,17	2151	-	-	-	3,25	12461	0,009	0,003	0,013	3,35	26621	0,028	0,013	0,041	3,56
690	-	-	-	3,17	2195	-	-	-	3,27	12903	0,010	0,003	0,015	3,38	27063	0,029	0,013	0,042	3,58
735	-	-	-	3,18	2239	0	0	0	3,25	13346	0,011	0,004	0,016	3,41	-	-	-	-	-

Tabela H.11 – Biossorção em coluna de solução monometálica de lantânio em *Sargassum* sp.: dados experimentais de tempo de ensaio e perfil de concentração.

t (min)	(C/C ₀) _{La}	(C/C ₀) _{Nd}	(C/C ₀) _{La+Nd}	t (min)	(C/C ₀) _{La}	(C/C ₀) _{Nd}	(C/C ₀) _{La+Nd}
10	0	0	0	15580	0,555	0,190	0,375
510	0	0	0	16080	0,606	0,218	0,415
1030	0	0	0	16580	0,656	0,257	0,459
1530	0	0	0	17080	0,718	0,292	0,508
2030	0	0	0	17580	0,749	0,307	0,531
2530	0	0	0	18080	0,801	0,336	0,572
3030	0	0	0	18580	0,834	0,368	0,605
3580	0	0	0	19080	0,834	0,370	0,605
4080	0	0	0	19580	0,836	0,392	0,617
4580	0	0	0	20080	0,854	0,400	0,631
5080	0	0	0	20580	0,801	0,409	0,608
5580	0	0	0	21080	0,782	0,396	0,592
6080	0	0	0	21580	0,789	0,411	0,603
6580	0	0,001	8,4E-04	22080	0,747	0,428	0,590
7080	0	0	0	22580	0,785	0,402	0,596
7580	0	0	0	23080	0,836	0,451	0,647
8080	0	0	0	23580	0,831	0,467	0,652
8580	0	0	0	24080	0,808	0,470	0,642
9080	0	0	0	24580	0,766	0,477	0,624
9580	0	0	0	25080	0,780	0,455	0,620
10080	0	0	0	25580	0,760	0,489	0,627
10580	0,004	0	0,002	26080	0,717	0,455	0,588
11080	0,016	0,003	0,009	26580	0,817	0,464	0,643
11580	0,054	0,008	0,031	27080	0,909	0,451	0,683
12080	0,147	0,022	0,085	27580	0,940	0,470	0,709
12580	0,257	0,040	0,150	28080	1,01	0,512	0,766
13080	0,347	0,061	0,206	28580	1,07	0,550	0,812
13580	0,566	0,190	0,381	29080	1,12	0,573	0,853
14080	0,441	0,110	0,278	29580	1,12	0,524	0,827
14580	0,485	0,130	0,311	30080	1,17	0,543	0,863
15080	0,500	0,159	0,332	30580	1,20	0,556	0,884

Tabela H.12 – Dessorção em coluna com HCl 0,10 mol L⁻¹ a partir de *Sargassum* sp. carregada por solução bimetálica de lantânio e neodímio: dados experimentais de concentração de equilíbrio e pH.

V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH	V (mL)	C _{La} (g L ⁻¹)	C _{Nd} (g L ⁻¹)	C _{La+Nd} (g L ⁻¹)	pH
9,2	0	0	0	5,05	322	0,360	0,953	1,31	1,00
28	0	0	0	4,37	340	0,289	0,807	1,10	1,01
46	0,066	0,038	0,104	3,87	359	0,224	0,682	0,906	0,99
64	0,568	0,342	0,910	3,46	377	0,171	0,550	0,721	0,98
83	1,43	0,865	2,29	3,31	396	0,122	0,408	0,53	0,99
101	2,19	1,38	3,57	3,26	414	0,087	0,309	0,396	0,97
120	2,52	1,72	4,24	3,22	432	0,060	0,224	0,284	0,97
138	2,42	1,97	4,39	3,20	451	0,034	0,139	0,173	0,95
156	2,23	2,12	4,35	3,18	469	0,024	0,099	0,123	0,96
175	1,89	2,17	4,06	2,85	488	0,022	0,083	0,105	0,94
193	1,60	2,12	3,71	2,02	506	0,018	0,075	0,093	0,95
212	1,30	2,04	3,34	1,76	524	0,015	0,061	0,076	0,93
230	1,04	1,79	2,83	1,28	543	0,015	0,055	0,070	0,93
248	0,827	1,56	2,38	1,09	635	0,011	0,040	0,051	0,92
267	0,673	1,37	2,04	1,05	727	0,007	0,029	0,036	0,91
285	0,555	1,22	1,77	1,03	819	0,009	0,023	0,032	0,89
304	0,440	1,09	1,53	1,02	911	0,004	0,019	0,023	0,90