

Série Tecnologia Ambiental

Biossorção de Elementos de Terras-Raras

Ellen Cristine Giese

Danielly de Paiva Magalhães

Silvia Gonçalves Egler

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Biossorção de Elementos de Terras-Raras

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Luiz Henrique da Silva Borda

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações
Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador Substituto de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN – 978-85-8261-053-4

STA - 90

Biossorção de Elementos de Terras-Raras

Ellen Cristine Giese

Química, D.Sc. em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP. Tecnologista Pleno do CETEM/MCTIC.

Danielly de Paiva Magalhães

Bióloga, D.Sc. em Química pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. Técnica do CETEM/MCTIC.

Silvia Gonçalves Egler

Bióloga, M.Sc. em Ecologia pela Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. Pesquisadora do CETEM/MCTIC.

CETEM/MCTIC

2016

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte(CETEM), Paulo Sergio M. Soares(CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Silvia Gonçalves Egler

Revisão

Giese, Ellen Cristine

Biossorção de elementos de terras-raras / Ellen Cristine Giese [et al.]. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016.

75p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 90)

1. Elementos de terras-raras. 2. Biossorção. 3. Fungos e leveduras. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Magalhães, Danielly de Paiva. III. Egler, Silvia Gonçalves. IV. Título. V. Série.

CDD – 546.41

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 BIOSORVENTES	13
3 ALGAS	20
3.1 Fatores que Influenciam a Bioissorção de Terras-Raras	30
3.2 Recuperação dos Elementos de Terras-Raras	36
4 BACTÉRIAS, FUNGOS E LEVEDURAS	41
4.1 Bactérias	41
4.2 Fungos e Leveduras	46
5 A BIOSORÇÃO NA MINERAÇÃO DE TERRAS-RARAS	51
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

RESUMO

A biossorção de elementos de terras-raras consiste em um processo biológico de retenção, remoção ou recuperação de lantanídeos, presentes em soluções aquosas, através de adsorção passiva ou complexação com sítios ativos presentes em diferentes materiais utilizados como biossorbentes. Este bioprocessos tem sido utilizado ao longo dos anos para a retirada de metais pesados e radioisótopos, provenientes da ação antropogênica, de águas e solos contaminados. Por outro lado, a biossorção também pode ser utilizada como um processo de separação iônica, dada a possibilidade dos materiais biossorbentes se ligarem à íons específicos, dependendo de sua natureza e das condições empregadas. Pesquisas recentes, envolvendo bioprocessos para concentração, recuperação e separação de terras-raras, têm sido descritas na literatura, uma vez que o domínio da tecnologia de separação destes elementos é de grande importância estratégica e econômica. Esta revisão bibliográfica realiza uma abordagem sobre a separação de elementos de terras-raras, com ênfase no estado da arte do uso de biossorbentes diversos: bactérias, fungos e leveduras e algas na biossorção de terras-raras.

Palavras-chave

Elementos de terras-raras; biossorção; algas; bactérias; fungos; leveduras.

ABSTRACT

Biosorption of rare-earth elements consists in a biological process for retaining, removing or recovering lanthanides, present in aqueous phases through passive adsorption or complexation with active sites present in different materials used as biosorbents. This bioprocess has been used over the years for removing heavy metals and radioisotopes, from anthropogenic action, from contaminated soils and waters. On the other hand, biosorption may also be used as an ion separation process, given the possibility of biosorbent materials bind to specific ions depending on their nature and the conditions employed. Recent research involving bioprocesses for the concentration, recovery and separation of rare earth elements have been described in the literature, since the field of separation technology such metals is of great strategic and economic importance. This review discusses the separation of rare earth elements, with emphasis on the state of the art in using several biosorbents: bacteria, *fungi* and yeasts, and *algae*, in biosorption of rare earth elements.

Keywords

Rare earth elements; biosorption; *algae*; bacteria; *fungi*; yeast

1 | INTRODUÇÃO

Os elementos de terras-raras consistem nos elementos da tabela periódica localizados na série dos lantanídeos (número atômico 57 a 71), entre os quais se inclui o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 21), os quais apresentam propriedades químicas e físicas muito semelhantes. A alta similaridade é proveniente da natureza de suas configurações eletrônicas que resultam em um estado de oxidação 3+ de alta estabilidade. Os elementos de terras-raras podem ser divididos ainda em dois grupos: os leves (de La a Sm) e os pesados (de Gd a Lu) (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013; LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

As inúmeras aplicações dos elementos de terras-raras são decorrentes de suas propriedades específicas, principalmente as espectroscópicas, e as magnéticas e envolvem as diferentes áreas do conhecimento (química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, biologia e medicina). Dentre os potenciais usos, destacam-se lasers, fósforos, lentes, super-ímãs, vidros e cerâmicas, micro-ondas, sensores, corantes, revestimentos, condutores eletrônicos, catalisadores de craqueamento e de oxidação (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

O alto valor de mercado dos elementos de terras-raras é decorrente do alto custo dos processos de separação e purificação, da grande dificuldade de separação dos elementos e da obtenção de compostos de alta pureza. Estes processos envolvem várias etapas de extração por solventes e/ou resinas de troca-iônica e poucos países dominam a tecnologia de separação de terras-raras, a qual é de grande

importância para as políticas econômicas, visto que os produtos relacionados a essas *commodities* têm alto valor agregado. (LIMA, 2012; VERA, 2015)

As técnicas usadas na separação de terras-raras são classificadas em dois grupos: métodos clássicos e métodos modernos, de acordo com a Figura 1.

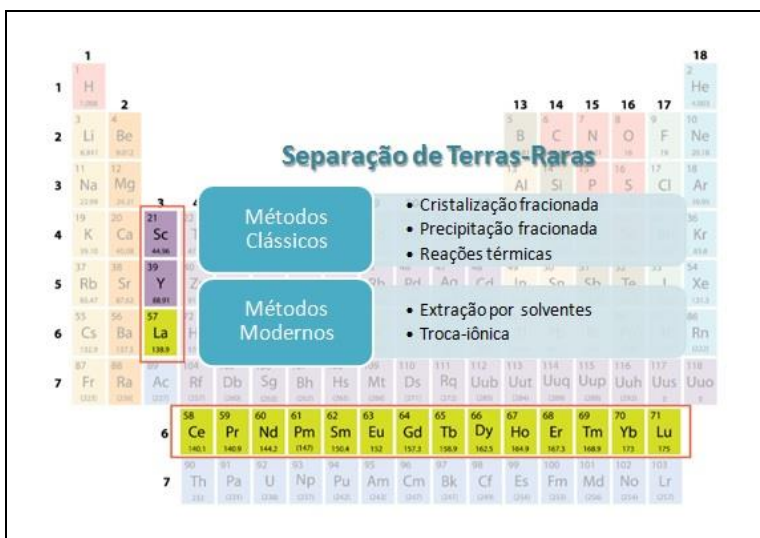


Figura 1. Métodos de separação de terras-raras.

A extração de terras-raras a partir de seus minérios de origem, como a monazita e o xenotímio, é realizada por processos físicos de separação granulométrica, flotação e separação magnética. Após as etapas de processamento mineral, as amostras são então separadas através de métodos baseados na extração líquido-líquido (extração por solventes) ou sólido-líquido (troca iônica) (VERA, 2015).

Na separação por troca iônica, a intensidade de atração dos cátions de lantanídeos pelos sítios ativos de carga negativa da resina dependerá do raio iônico hidratado, e quanto menor for este tamanho, maior será a interação (ZINNER, 1982). A troca iônica é preferencial nas etapas finais de polimento dos produtos obtidos nas etapas anteriores, devido à baixa concentração de terras-raras a serem retiradas da solução (TEXIER *et al.*, 2002).

Neste contexto, a biossorção tem sido descrita na literatura científica como uma ferramenta potencial de troca iônica para a recuperação e separação de elementos de terras-raras (ANDRÈS *et al.*, 2000; DAS; DAS, 2013; MURALEEDHARAN *et al.*, 1994; TAKAHASHI *et al.*, 2005, 2010; TSURUTA, 2002, 2005, 2006a, 2006b, 2007).

A biossorção é um termo que descreve a remoção de íons metálicos, radioisótopos ou elementos de terras-raras, por sua ligação passiva com sítios ativos de biomassa vivas ou inativas (mortas) em soluções aquosas. Neste processo, a interação íon-biomassa é baseada nas propriedades químicas dos revestimentos celulares do biossorvente e não em sua atividade biológica (ECCLES, 1999; GADD, 2008).

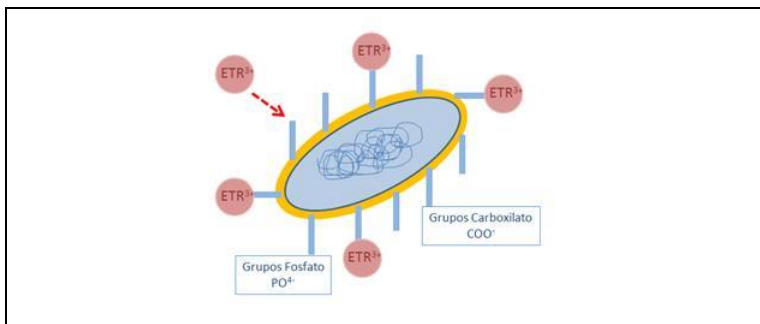


Figura 2. Ilustração do processo de biossorção em bactérias.

O uso da biossorção dentro de um processo industrial é incentivado pelo menor custo de operação e também do material biossorvente. Dentre outras vantagens destacam-se a alta eficiência na remoção do elemento de interesse a partir de soluções contendo baixas concentrações do mesmo, a fácil regeneração do material biossorvente e o potencial de recuperação dos elementos biossorvidos, além da minimização de resíduos e rápida cinética de adsorção e dessorção (OLUKANNI *et al.*, 2014; ZIMMERMANN; WOLF, 2002).

A biossorção vêm sendo estudada como uma alternativa em processos de metalurgia extrativa para a recuperação e concentração de metais de alta demanda e/ou alto valor agregado, tais como ouro, prata e urânio e, também, os elementos de terras-raras. Neste sentido, o uso de biossorventes é promissor, pois também se apresenta como um processo industrial de custo-benefício viável em detrimento ao impacto ambiental de tecnologias similares (KORENEVSKY *et al.*, 1999; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008; ZOUBOLIS *et al.*, 2004).

2 | BIOSSORVENTES

O mecanismo de biossorção é baseado em interações eletrostáticas, formação de complexos, troca iônica e reações de precipitação que podem ocorrer na superfície celular. Este processo apresenta uma alta eficiência e seletividade para a recuperação de metais, muitas vezes com desempenho comparável às resinas comerciais de troca iônica (DAS *et al.*, 2008; DAS; DAS, 2013). A efetividade do processo envolvendo micro-organismos varia em função da composição da parede celular e das substâncias poliméricas secretadas pelos mesmos, o que já foi comprovado também para os terras-raras (MERROUN *et al.*, 2003).

A biossorção de elementos de terras-raras, assim como de metais pesados, pode ser considerada um processo de troca-iônica baseado nos grupos funcionais presentes nos revestimentos dos organismos. As substâncias presentes nos revestimentos celulares, tais como polissacarídeos, glicoproteínas, lipídios, principalmente, podem atuar como grupos funcionais na captação de elementos de terras-raras através de sítios de ligação tais como os radicais carboxil, amina, sulfidril, fosfato e hidroxil, entre outros, conforme ilustrado na Figura 3.

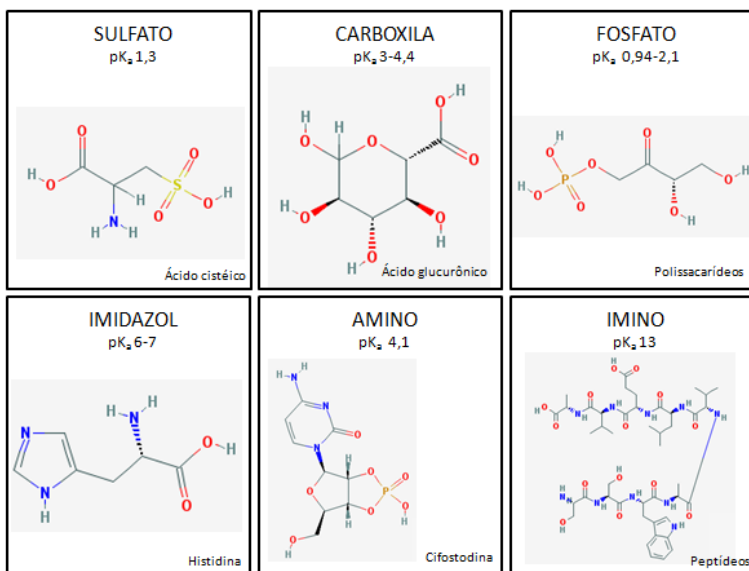


Figura 3. Grupos funcionais presentes nos revestimentos celulares dos organismos.

Os diferentes grupos funcionais se apresentam como sítios de ligação aos íons de terras-raras e são responsáveis pela capacidade de adsorção de cada espécie. Os fosfatos atuam como ligantes monodentados com os lantanídeos e são encontrados principalmente na forma de N-acetilglucosamina em polímeros extracelulares ou na parede celular de bactérias gram positivas (NGWENYA *et al.*, 2009). Em alguns casos, os terras-raras são descritos como indutores da produção de ácido carboxílico por algumas espécies bacterianas, sendo que estes grupos carboxila atuam como sítios de ligação com estes elementos favorecendo a adsorção celular (SELVAN *et al.*, 2012).

O biossorvente utilizado no processo de biossorção deve ser metabolicamente inativo. Esta característica do material é importante por permitir a recuperação dos terras-raras e possibilitar a sua reutilização. A vantagem na utilização de biomassas inativadas como biossorventes está no fato das células vivas possuírem limitações de crescimento, principalmente decorrentes da toxicidade que as células apresentam pelos elementos de terras-raras em solução, além das condições ambientais do processo, como o pH do meio que tende a ser ácido para garantir a solubilidade das espécies iônicas de terras-raras, e da necessidade contínua de fornecimento de nutrientes para manutenção celular (ANDRÈS *et al.*, 2003; KORENEVSKY *et al.*, 1999; WAINWRIGHT, 1992).

Nas algas, especificamente, o revestimento celular é constituído de uma variedade de polissacarídeos e proteínas, algumas das quais contêm grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos (KLIMMEK *et al.*, 2001). Como os lantanídeos são considerados ácidos fortes, de acordo com a terminologia de Pearson (BROOKINS, 1989), estes íons irão se ligar preferencialmente com bases fortes que contenham oxigênio como átomo doador de elétrons. Isso significa que os terras-raras se ligam fracamente com bases fracas, como por exemplo, aquelas que têm enxôfre (S) ou fósforo (P) como doadoras de íons. Dentre os ligantes na superfície da célula, o ligante dominante que contém ao menos um átomo de oxigênio doador é o grupo carboxílico e os íons hidroxila (BIRUNGI; CHIRWA, 2014; DINIZ; VOLESKI, 2005a).

Vários autores evidenciaram que após a biossorção de terras-raras, os grupamentos mais ativos em diversas espécies de algas eram os grupos carboxílicos (BIRUNGI; CHIRWA, 2014; DINIZ; VOLESKI, 2005a, b). Apesar de não serem os

únicos sítios de ligação utilizados pelos terras-raras, os grupos carborxílicos são responsáveis pela maior concentração de elemento bioissorvido, como observado por Oliveira *et al.* (2011) para samário (Sm) e praseodímio (Pr) com a alga *Sargassum* sp. Esses grupos funcionais (ânions) agem como sítios de troca iônica com cátions em uma reação cinética rápida, com possível precipitação superficial quando o revestimento da célula se torna saturado.

Para ocorrer a ligação terra-rara/alga é necessário o deslocamento de cátions preexistentes, sendo o cálcio (Ca^{2+}) o principal deles. Diniz e Voleski (2005a) demonstraram que a troca entre íons de Ca^{2+} para a ligação com lantânio (La^{3+}), európio (Eu^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}) em *Sargassum polycystum* ocorre na proporção 1:1, ou seja, a mesma concentração de Ca^{2+} liberada em solução correspondeu a mesma concentração de terras-raras ligados.

Essa troca catiônica também foi observada no estudo de Vijayaraghavan *et al.* (2010) com a alga marron *Turbinaria conoides*, onde a análise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (ED-XRF) demonstrou que os picos de Ca^{2+} na superfície celular foram reduzidos quando novos picos de La^{3+} , cério (Ce^{3+}), Yb^{3+} e Eu^{3+} bioissorvidos estavam presentes.

Uma forma de aumentar a capacidade de bioissorção é disponibilizar os sítios de ligação para a bioissorção. A maioria da biomassa precisa de algum tratamento para melhorar o seu desempenho. O tratamento varia com o tipo de biomassa, mas geralmente engloba processos químicos e de imobilização. A modificação química da biomassa é geralmente destinada a aumentar a capacidade de bioissorção e a afinidade para um

ção de interesse. Em geral, os procedimentos de modificação química incluem pré-tratamento, melhoria do sítio de ligação, modificação do sítio de ligação e polimerização (VIRARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Muitas vezes esses tratamentos são aplicados para limpar a biomassa, aumentando sua capacidade de biossorção, o que significa desfazer qualquer ligação existente com os sítios da superfície celular (e.g., lixiviar íons metálicos leves, substâncias causadoras de odores e outras impurezas). Isso se aplica, principalmente, quando se utiliza macroalgas provenientes de ambientes naturais. O pré-tratamento ácido é um dos métodos mais frequentes para limpar a biomassa, mas também é possível realizar tratamento alcalino (ZHANG *et al.*, 2010), com etanol (ZHANG *et al.*, 2010) e com acetona (REHMAN *et al.*, 2013). Em muitos casos, os pré-tratamentos químicos foram bem sucedidos e resultaram na melhoria da capacidade de biossorver.

A imobilização consiste em fixar as células a um substrato. Há controvérsias segundo sua eficiência, mas a busca por técnicas eficientes de imobilização se justifica para o uso industrial, pois facilita a manipulação dos biossorventes (e.g., imobilizados a colunas e placas). Moreno-Garrido (2008) revisou as técnicas aplicadas para a imobilização de microalgas para os mais diversos usos. Na biossorção de terras-raras, esse processo pode influenciar na capacidade de biossorção, no tempo para atingir o equilíbrio e na recuperação.

Guo *et al.* (2000) observaram que células imobilizadas de *Euglena gracilis* biossorveram 10 vezes mais neodímio (Nd) do que as células livres; por outro lado, Vijayaraghavan e Jegan

(2015) continuar a frase observaram que as biomassas livres de *T. conoides* e *Sargassum wightii* exibiram maior assimilação de Pr comparadas às biomassas imobilizadas.

Resultados semelhantes foram encontrados por Garcia *et al.* (2012), onde *Sargassum* sp., imobilizado em pérolas de sílica em um sistema de coluna, tiveram menor capacidade de biossorver Nd e La comparado às células livres. Em relação à recuperação, Vijayaraghavan e Jegan (2015) afirmaram que o percentual de perda de biomassa, após o processo de recuperação com 0,1M HCl, foi de 28,5% com a biomassa livre, enquanto que não foi observada perda de biomassa significativa na porção imobilizada (< 3,7%). Os resultados demonstraram que a biomassa imobilizada apresentou boa estabilidade e ainda manteve constante o percentual de biossorção e dessorção (recuperação) após 10 ciclos consecutivos.

Para inativação da biomassa a ser utilizada como biossorvente são, rotineiramente, utilizados processos de secagem, calor e congelamento – o processo de liofilização não compromete a capacidade de adsorção da biomassa. A manutenção da integridade do revestimento celular, durante o processo de inativação, é essencial para preservar as características biossorbitivas da biomassa (RIBEIRO *et al.*, 2010).

A vantagem da utilização de células de algas inativas seria a possibilidade de utilizá-las como adsorventes sintéticos ou trocadoras de íons, pois não há a necessidade de nutrientes ou luz para fotossíntese, também podem ser utilizadas repetidas vezes, tornando o processo mais econômico (ARECO *et al.*, 2012; KLIMMEK *et al.*, 2001).

Já o uso de células ativas requer a introdução de meio de cultivo que pode interferir na química da solução ou alterar o pH do meio, causando precipitação do elemento (RIBEIRO continuar a frase *et al.*, 2010). Ozaki *et al.* (2003) observaram que *Chlorella vulgaris* ativa excretou substâncias orgânicas com afinidade por Eu, fazendo com que o percentual de biossorção diminuísse com o tempo.

3 | ALGAS

Existem diversos estudos sobre a acumulação, bioissorção e dessorção de ETRs, usando tanto micro como macroalgas, pertencentes a diferentes grupos, como algas marrons, verdes e vermelhas, com célula flagelada e também cianobactérias (GOECKE *et al.*, 2015).

Estes estudos demonstraram que as algas, vivas ou mortas, podem acumular eficientemente esses elementos devido à sua capacidade para formar metabólitos quelados às proteínas, açúcares, ácidos nucléicos, aminoácidos, nucleotídeos etc. (HU *et al.*, 2004). Também há estudos que demonstram a combinação dos terras-raras com pigmentos e polissacáridos (celulose, ácido alginico, carragenana, fucoidano etc.) que são encontrados em diversas espécies de algas e em abundância (DINIZ; VOLESKY, 2005 a, b; GOK; AYTAS, 2009; LUNDE *et al.*, 1972; OKAJIMA *et al.*, 2010).

Por seu alto potencial em concentrar esses elementos, as macroalgas também vem sendo usadas como organismos bioindicadores de contaminação de terras-raras mesmo depois de a mesma estar cessada. Independente do tamanho (micro ou macroalga), estrutura organizacional (unicelular, filamentosa etc.), tipo de divisão (Chlorophyta, Ochrophyta, Rhodophyta e Charophyta), ou origem geográfica, as algas são capazes de acumular diversos terras-raras (GOECKE *et al.*, 2015).

A concentração de terras-raras encontradas em algas marinhas pode chegar a 10^2 – 10^6 acima do que é encontrado na água do mar (KANO *et al.*, 2002; SAKAMOTO *et al.*, 2008), podendo ser encontrada a 1,3 µg por grama de alga (XIAO-JUN *et al.*, 1998) o que é considerada uma concentração alta quando

comparada à concentração encontrada no ambiente, entre 10^{-3} e 10^{-1} $\mu\text{g/L}$ (LIANG *et al.*, 2014; OGATA; TERAKADO, 2006; RICHARDS; MULLINS, 2013; SAHOO *et al.*, 2012).

O primeiro estudo relacionado à biossorção por algas é datado de 1959, onde Rice e Willis (1959) estudaram a assimilação e a acumulação de Ce^{144} radioativo por seis espécies de algas planctônicas marinhas. Esse estudo não tinha como objetivo a utilização dessas algas para sorção de terras-raras, baseava-se na premissa de que haviam sido encontrados vestígios de elemento radioativo (proveniente de materiais bélicos) em organismos planctônicos marinhos, e por isso esses organismos poderiam ser bons indicadores para entender como esses elementos se acumulavam quando em formas químicas diferentes (partículas insolúveis e solúveis). Dando continuidade, vários outros autores tentavam entender como as características químicas e físico-químicas do meio poderiam interferir na assimilação desses elementos (TIMOFEEVA-RESOVSKAYA; TIMOFEEV-RESOVSKII, 1960 *apud* VOSJAN, 1969; VOSJAN, 1969).

Embora não utilizassem a palavra biossorção, no estudo de Vosjan (1969), o tempo de exposição para a assimilação máxima foi de apenas 60 min, o que sugere uma sorção à superfície, e houve um experimento de dessorção em EDTA para extração do ítrio radioativo (Y^{90}) assimilado por *Phorphyra*.

Seguindo uma linha similar, em 1990, Stanley Jr. e Byrne (1990) abordaram a assimilação de Ce^{3+} , Eu^{3+} , gadolínio (Gd^{3+}) e Yb^{3+} por *Ulva lactuca L.* e a influência de íons carbonato nesse processo. Justificaram a utilização de alga pela sua abundância como organismos planctônicos, e por isso sua

superfície poderia ser utilizada como ponto de partida para entender os modelos de interação dos metais com superfícies orgânicas. No mesmo ano, a palavra sorção aparece no estudo de Liu e Chen (1990) utilizando a alga *Anacystis* sp. para biossorção do Y^{-90} .

A partir da década de 90 e, principalmente, após o ano 2000 intensificam-se os estudos envolvendo propriamente a biossorção de terras-raras em algas, utilizando equações de reações cinéticas e isotérmicas. No entanto, pode-se dizer que não são tão numerosos quando comparados aos estudos envolvendo biossorção de metais em algas. Ainda há uma diversidade de algas a se explorar e a mistura de terras-raras foi pouco estudada.

A Tabela 1 sumariza os estudos de biossorção de terras-raras por algas, bem como as espécies, os terras-raras, as condições de estudo e a quantidade de elemento biossorvido ou a capacidade máxima de biossorção (q_{max}) por volume de biomassa. Este último foi convertido para mmol/g (quando possível) para facilitar a comparação entre os estudos.

Tabela 1. Biossorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
Ce ¹⁴⁴	<i>Nitzschia closterium</i>	m-D	0,518 µCi		22 ± 2°C	30 min	Ativa		RICE; WILLIS, 1959
	<i>Carteria</i> sp.	m-Vd	2,422 µCi		22 ± 2°C	30 min	Ativa		
	<i>Thalassiosira</i> sp.	m-D	2,610 µCi		22 ± 2°C	30 min	Ativa		
	<i>Porphyridium ericetum</i>	m-Vm	0,802 µCi		22 ± 2°C	30 min	Ativa		
	<i>Nitzschia closterium</i>	m-D	1,970 µCi		22 ± 2°C	24h	Ativa		
	<i>Carteria</i> sp.	m-Vd	3,140 µCi		22 ± 2°C	24h	Ativa		
	<i>Thalassiosira</i> sp.	m-D	3,346 µCi		22 ± 2°C	24h	Ativa		
	<i>Porphyridium ericetum</i>	m-Vm	3,344 µCi		22 ± 2°C	24h	Ativa		
Y ⁹⁰	<i>Anacystis nidulans</i>	m-A	90%	7		30 min	Inativa	Fervida em água	LIU; CHEN, 1990
			100%	7		30 min	Ativa /escuro		
			95%	7		30 min	Ativa / luz		
Nd	<i>Ankistrodesmus gracilis</i>	m-Vd	0,99 mmol/g	1,5	30 °C	24h	Ativa		PALMIERI <i>et al.</i> 2000
	<i>Ankistrodesmus densus</i>	m-Vd	0,74 mmol/g	1,5	30 °C	24h	Ativa		
	<i>Monoraphidium</i> sp.	m-Vd	0,95 mmol/g	1,5	30 °C	24h	Ativa		
	<i>Chlorella minutissima</i>	m-Vd	0,71 mmol/g	1,5	30 °C	24h	Ativa		
Nd	<i>Euglena gracilis</i>	m-Vd	0,018 mmol/g			30 min	Inativa	Centrifugação e liofilização, Imobilizada em glutaraldeído 25%	GUO <i>et al.</i> 2000
	<i>Euglena gracilis</i>	m-Vd	0,26 mmol/g			30 min	Imobilizada		
Er	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,63 mmol/g				Inativa		PALMIERI; GARCIA . 2001
Yb	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,66 mmol/g				Inativa		

Tabela 1a. Biossorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
La	<i>Sargassum fluitans</i>	M-Ma	0,049 mmol/g	2	30 °C	45 min	Inativa	Moída para 0,3-0,5 cm e lavagem com 0,1M HCl	PALMIERI <i>et al.</i> 2002
			0,19 mmol/g	3	30 °C	45 min	Inativa		
			0,61 mmol/g	4	30 °C	45 min	Inativa		
			0,73 mmol/g	5	30 °C	45 min	Inativa		
			0,29 mmol/g	4	30 °C	45 min	Inativa		
			0,53 mmol/g	5	30 °C	45 min	Inativa		
Eu	<i>Chlorella vulgaris</i>	m-Vd	8,5 x 10 ⁻⁵ M	4		20 min	Ativa		OZAKI <i>et al.</i> 2003
			6,0 x 10 ⁻⁵ M	5		20 min	Ativa		
			4,5 x 10 ⁻⁵ M	6		20 min	Ativa		
La	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,8 mmol/g	3		24h	Inativa	Seca ao sol, lavada em água destilada, seca à 55°C por uma noite, moída e peneirada em 0,5mm, enriquecida com Ca(CaNO ₃)	DINIZ; VOLESKI, 2005b
			0,9 mmol/g	4		24h	Inativa		
			1,0 mmol/g	5		24h	Inativa		
Eu	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,8 mmol/g	3		24h	Inativa		
			0,9 mmol/g	4		24h	Inativa		
			0,97 mmol/g	5		24h	Inativa		
Yb	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,7 mmol/g	3		24h	Inativa		
			0,8 mmol/g	4		24h	Inativa		
La+Eu+Yb	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,9 mmol/g	5		24h	Inativa		
			La 0,29 mmol/g	4		24h	Inativa		
			Eu 0,41 mmol/g						
			Yb 0,28 mmol/g						

Tabela 1b. Biossorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
La	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,66 mmol/g	5			Inativa	Lavada 3x por 1h,	OLIVEIRA; GARCIA, 2009
Nd	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,70 mmol/g	5			Inativa	protonada com 0,02	
Eu	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,63 mmol/g	5			Inativa	mol/L HCl por 1h,	
Gd	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,67 mmol/g	5			Inativa	lavada e seca a 50°C	
Sm	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,34 mmol/g	5		30 min	Inativa	Lavada 3x por 1h,	OLIVEIRA <i>et al.</i> 2011
Pr	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,29 mmol/g	5		30 min	Inativa	protonada com 0,02	
Sm+Pr	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	Sm 0,39 mmol/g Pr 0,33 mmol/g	5		30 min	Inativa	mol/L HCl por 1h,	
								lavada e seca a 50°C	
La	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	1,11 mmol/g	4,9		6h	Inativa	Secagem ao sol,	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> 2010; 2011
Ce	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	1,09 mmol/g	4,9		6h	Inativa	móida e peneirada para 0,75 µm	
Eu	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,91 mmol/g	4,9		6h	Inativa		
Yb	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,70 mmol/g	4,9		6h	Inativa		
Minério	<i>Promidium</i>	M-A	La 335 mg/Kg Pr 50 mg/Kg Nd 193 mg/Kg Sm 33 mg/Kg Gd 18 mg/Kg Dy 13 mg/Kg	5,6	20°C	30 min	Inativa	Lavada, seca a 85°C por 48h, móida e peneirada para 74 µm	KIM <i>et al.</i> , 2011

Tabela 1c. Bioissorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
La Nd La+Nd	<i>Sargassum</i> sp. <i>Sargassum</i> sp. <i>Sargassum</i> sp.	M-Ma M-Ma M-Ma	0,57 mmol/g 0,55 mmol/g La 0,23 mmol/g Nd 0,28 mmol/g	5 5 5	20-25°C 20-25°C 20-25°C		Imobilizada Imobilizada Imobilizada	Protonada com 0,02 mol/L HCl por 1h, lavada e seca a 50°C. Imobilizada em coluna com pérolas de sílica (86 g) + biomassa (12 g)	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2012
La Eu Yb La Eu Yb La Eu Yb	<i>Sargassum hemiphylum</i> <i>Ulva pertusa</i> <i>Schizymeria dubyi</i>	M-Ma M-Vd M-Vm	0,70 mmol/g 0,78 mmol/g 0,77 mmol/g 0,93 mmol/g -x- 0,72 mmol/g 0,65 mmol/g 0,98 mmol/g 0,93 mmol/g	4 4 4 4 4 4 4 4 4		24h 24h 24h 24h 24h 24h 24h 24h 24h	Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa	Secagem por uma noite à 55°C, biomassa moída e peneirada para 0,50,1 mm, impregnada com Ca (CaNO ₃)	KANO, 2013
La	<i>Chloroidium saccharophilum</i> <i>Stichococcus bacillaris</i> <i>Desmodesmus multivariabilis</i> <i>Chlorella vulgaris</i> <i>Scenedesmus acuminatus</i>	m-Vd m-Vd m-Vd m-Vd m-Vd	0,93 mmol/g 0,36 mmol/g 0,72 mmol/g 0,53 mmol/g 0,79 mmol/g	6 6 6 6 6		300 min 300 min 300 min 300 min 300 min	Inativa Inativa Inativa Inativa Inativa	Lavagem e secagem a 50°C por 24 h	BIRUNGI; CHIRWA, 2013

Tabela 1d. Biossorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
La	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	m-Vd	1,03 mmol/g	6		300 min	Inativa	Rinsada 3x 0,075 M tampão fosfato, fixada em 0,5% de óxido de ósmio, rinsada em água destilada, desidratada em etanol por 10 min e desidratada em carbono líquido	BIRUNGI; CHIRWA, 2014
Nd	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	m-Vd	0,26 mmol/g		ambiente	3h	Inativa	Centrifugada e liofilizada	HEILMANN <i>et al.</i> , 2015
	<i>Anthonema africanum</i>	m-A	0,19 mmol/g						
	<i>Calothrix brevissima</i>	m-A	0,48 mmol/g						
	<i>Chlorella sorokiniana</i>	m-Vd	0,16 mmol/g						
	<i>Euglena gracilis</i>	m-Vd	0,22 mmol/g						
	<i>Euglena mutabilis</i>	m-Vd	0,35 mmol/g						
	<i>Euglena stellata</i>	m-Vd	0,24 mmol/g						
	<i>Euglena viridis</i>	m-Vd	0,19 mmol/g						
	<i>Galdieria sulphuraria</i>	m-Vm	0,19 mmol/g						
	<i>Lyngbya taylori</i>	m-A	0,31 mmol/g						
	<i>Nostoc ellipsosporum</i>	m-A	0,17 mmol/g						
	<i>Nostoc punctiforme</i>	m-A	0,13 mmol/g						
	<i>Porphyridium purpureum</i>	m-Vm	0,22 mmol/g						
	<i>Prymnesium saltans</i>	m-Vd	0,18 mmol/g						
	<i>Taselmis chuii</i>	m-Vd	0,35 mmol/g						
	<i>Arthrospira platensis</i>	m-A	0,18 mmol/g						

Tabela 1e. Biossorção de alguns terras-raras por algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Tipo de biomassa	Método de inativação ou imobilização	Referência
Pr	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,93 mmol/g	5	32°C	60 min	Inativa livre	Seca ao sol, moída para 0,175 mm, seca a 60° C por 24h 9% polisulfona, DMF para 14% biomassa (w/v) por 15 min	VIJAYARAGHAVA; JEGAN, 2015
	<i>Sargassum wightii</i>	M-Ma	0,78 mmol/g	5	32°C	60 min	Inativa livre		
	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	1,04 mmol/g	5	32°C	60 min	Imobilizada		
Nd	<i>Sargassum wightii</i>	M-Ma	0,84 mmol/g	5	32°C	60 min	Imobilizada	Seca 24h a 55°C Seca 24h a 55°C	KÜCÜKER <i>et al.</i> 2016
	<i>Chlorella vulgaris</i>	m-Vd	123,82 mg/g	4	35°C	90 min	Inativa		
			157,21 mg/g	5	35°C	90 min	Inativa		

M-macroalga; m-microalga; Vd-verde; Ma-alga marrom; Vm-alga vermelha; A-alga azul (cianobactéria), D-diatomácea. Ce – cério, Y – ítrio, Nd – neodímio, Er – érbio, Yb – itérbio, La – lantânio, Eu – európio, Gd – gadolínio, Sm – Samário e Pr – praseodímio.

Dentre as algas estudadas, o grupo mais utilizado por variedade de terras-raras é o das macroalgas marinhas marrons, principalmente as da família Sargassaceae, e devido sua constituição bioquímica básica com concentrações elevadas de alginato e grupos carboxílicos em abundância, capazes de capturar cátions presentes em solução (DAVIS *et al.*, 2003).

Esses organismos são reconhecidos por sua capacidade de bioacumular altas concentrações de terras-raras quando comparados a outros organismos aquáticos marinhos do mesmo local e até mesmo terrestres (GOECKE *et al.*, 2015). Sua biomassa volumosa permite amostra suficiente para estudos de bioacumulação, sendo inviável realizar esse tipo de análise ambiental com microalgas. Por esses motivos, tem sido especulado que esses organismos possam ter a maior capacidade de biossorção para terras-raras.

No entanto, em estudos de laboratório para biossorção do La, a microalga verde de água doce *C. reinhardtii* foi capaz de biossorver 1,03 mmol/g em 5h (BIRUNGI; CHIRWA, 2014), valor muito próximo do melhor resultado encontrado com alga marinha marrom (*T. conoides*) de 1,11 mmol/g em 6h (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010, 2011). O mesmo pode ser observado para Nd, onde estudos demonstraram que as microalgas verdes de água doce *A. gracilis* e *Monoraphidium* sp. biossorveram 0,98 mmol/g e 0,94 mmol/g, respectivamente, para 2h de exposição (PALMIERI *et al.*, 2000), enquanto que o melhor resultado encontrado para a macroalga marrom *Sargassum* sp. foi de 0,70 mmol/g para 40 min (OLIVEIRA; GARCIA, 2009).

3.1 | Fatores que Influenciam a Biossorção de Terras-Raras

A biossorção é considerada um processo rápido em que o equilíbrio é alcançado após alguns minutos, especialmente quando ocorre por troca iônica e precipitação superficial, mas o tempo de equilíbrio de reação e o potencial de biossorção podem ser influenciados pela concentração dos íons. O aumento da concentração dos íons pode ocasionar a saturação dos sítios de adsorção, diminuindo a eficiência de sorção (KÜTAHYALI *et al.*, 2010).

Birungi e Chirwa (2014) estudaram a biossorção do La por quatro espécies de algas (*D. multivariabilis*, *S. acuminatus*, *C. saccharophilum* e *S. bacillaris*). A alga *C. saccharophilum* obteve maior remoção de La em menor tempo quando este estava em concentração baixa (15 mg/L) e em menos de 15 min foi observada a remoção de 94,34% do La. Enquanto que em concentrações maiores, 50 mg/L e 150 mg/L, a alga *C. reinhardtii* foi a que mais removeu o La, com taxas de 38 mg/L e 75 mg/L, respectivamente, após 15-30min de contato.

Alguns estudos demonstram que, em mistura, a afinidade dos terras-raras com os grupos funcionais estará relacionada com a sua massa atômica, eletronegatividade e raio iônico, sendo esta maior quando o elemento tem menor massa atômica, menor eletronegatividade e maior raio iônico (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Para a alga *T. conoides*, a presença de mais de um íon em solução promoveu uma competição pelos sítios de ligação. A taxa de biossorção de La, por exemplo, decresceu em 75,8% na presença de Eu, Ce e Yb, quando comparada com sua exposição individual, sendo que a ordem de afinidade

observada foi La>Ce>Eu>Yb (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010). Coincidentemente, esta é a ordem crescente de massa atômica [La (138,9)<Ce (140,1)<Eu (151,9)<Yb (173,0)], crescente de eletronegatividade [La(1,1)<Ce (1,12)=Eu (1,12)<Yb (1,21)] e decrescente de raio iônico [(117,2)>Ce (115)>Eu (108,7)>Yb (100,8)].

Para outras cepas, Diniz e Voleski (2005a,b) observaram que em misturas, a afinidade dos terras-raras seguiram a ordem Eu>La>Yb. Já Oliveira *et al.* (2012) observaram uma afinidade crescente seguindo a ordem Gd<Nd<Pr<Sm<Eu<La. Dessa forma, o coeficiente de afinidade não estaria relacionado necessariamente com as propriedades dos terras-raras, como, por exemplo, o raio iônico.

Fatores relacionados à solução terra-rara/biomassa e ao modo de operação do bioprocessamento também podem influenciar no desempenho da biossorção. Dentre eles podemos destacar o pH, a temperatura, a presença de outros íons e o tempo de reação e agitação como os principais fatores que normalmente são controlados em estudos de biossorção (DAS, 2010; DAS *et al.*, 2014). É importante saber, também, os efeitos da interação desses fatores para entender a complexidade dos sistemas.

O pH do meio está relacionado com a disponibilidade dos grupos funcionais se ligarem aos terras-raras e com a especiação dos elementos. Em condições muito ácidas, os grupos funcionais dos revestimentos celulares estão protonados, o que significa que a maior parte dos sítios de ligação estão ocupados por prótons H⁺; portanto, a capacidade do elemento de ser biossorvido na alga é diminuída por não ser capaz de competir com os íons H⁺ (VIJAYARAGHAVAN;

BALASUBRAMANIAN, 2015). Neste mesmo pH os lantanídeos estarão presentes na forma de cátions trivalentes, enquanto que em pH alcalino, ocorre a precipitação do terra-rara na forma de hidróxido, ficando bioindisponível para a alga (ARECO *et al.*, 2012; PALMIERI *et al.*, 2002).

O pH também afeta a dissociação dos grupos carboxílicos; como seu pKa está em torno de 4,8, o grau de dissociação é maior com o aumento de pH, produzindo mais sítios livres para bioabsorção do elemento. Para *Sargassum* sp. alguns autores encontraram o valor de pH 5,0 como ótimo para diferentes elementos (DINIZ; VOLESKY, 2005 a, b; HEILMANN *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2011; VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015).

Esse comportamento foi observado em ensaios isotérmicos com sulfato de lantânio em *S. fluitans*. O máximo de elemento assimilado (q_{max}) aumentou em 10 vezes, de 0,049 mmol/g em pH 2,0 para 0,53 mmol/g em pH 5,0 (PALMIERI *et al.*, 2002). A maioria dos estudos utiliza a faixa de pH entre 3,0 e 5,0; a qual corresponde ao valor de pKa dos grupos carboxílicos, que encontra-se entre 3,6-4,5, e onde se espera que ocorra a máxima atração do sorbato ao bioabsorvente (DAVIS *et al.*, 2003).

Para a bioabsorção de Sm e Pr por *Sargassum* sp. e *T. conoides* foi utilizado o pH 5,0 (OLIVEIRA *et al.*, 2011; VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015). Para a bioabsorção de La, Yb e Eu pelas algas *S. hemiphyllum*, *S. duby* e *U. pertusa*, (KANO, 2013) foi utilizado o pH 4,0 como ótimo. Ozaki *et al.* (2003) testaram pH 4,0, 5,0 e 6,0 para bioabsorção de Eu por *C. vulgaris* e observaram que em pH 4,0 a bioabsorção foi maior.

A biossorção de Pr por *T. conoides* foi 5,1 vezes maior quando o valor do pH aumentou de 2,0 para 5,0 (VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015).

Palmieri *et al.* (2000) utilizaram o valor de pH 1,5 para biossorção de Nd pelas microalgas *A. gracilis*, *A. densus*, *Monoraphidium* sp. e *C. minutissima*. Birungi e Chirwa (2014) descreveram que a biossorção do La é aumentada com o aumento do pH, sendo encontrado como ótimo o pH 6,0 para as algas *S. bacillaris*, *D. multivariabilis*, *C. vulgaris*, *S. acuminatus*, *C. saccharophilum* e *C. reinhardtii*.

Com relação à presença de outros íons, sabe-se que íons carbonatos, sulfatos, hidróxidos e fluoretos são ligantes inorgânicos dominantes para terras-raras (SERRANO *et al.*, 2000) e a formação de complexos entre os terras-raras e esses íons vai depender do pH. Hass *et al.* (1995) observaram que os terras-raras são fortemente complexados por Cl^- , F^- e OH^- em valores de pH ácido, ácido-neutro e básico, respectivamente. O tipo de complexo formado pode influenciar na capacidade de biossorção. Palmieri *et al.* (2002) testaram a biossorção de óxido de lantânio diluído em ácido clorídrico e ácido sulfúrico para *S. fluitans* e observaram maiores valores de q_{max} para cloreto de lantânio comparado ao sulfato de lantânio. Os lantanídeos formam complexos com os íons cloreto e sulfato que afetam a coordenação esférica do elemento, levando a uma influência na carga do cátion (PALMIERI *et al.*, 2002). A maioria dos estudos envolvendo biossorção entre terras-raras/alga utiliza como reagente o HCl para a dissolução do óxido de terras-raras.

Além da formação de complexos, esses ânions podem competir pelos sítios de ligação positivos na superfície da célula. Em uma faixa de concentração de 10^{-6} mmol.kg-soln⁻¹ a 7×10^{-3} mmol.kg-soln⁻¹ de carbonato, a afinidade de *U. lactuca* por Gd diminuiu em duas ordens de magnitude (STANLEY; BYRNE, 1990). Da mesma forma, a presença de vários terras-raras também gera competição pelos mesmos sítios de ligação. A capacidade de bioissorção de Eu, Yb, Ce e La em mistura diminuiu em 65%, 70,2%, 72,5% e 75,8%, respectivamente, comparada à sua exposição individual (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2011).

Algas coletadas no ambiente natural podem ter outros íons previamente ligados a sua superfície, assim como algas cultivadas podem levar nutrientes do seu meio de cultivo. Para evitar a interferência de outros íons, os estudos descrevem lavagens do bioissorvente com ácidos e triplíce lavagem em água deionizada para a retirada de íons previamente ligados e/ou nutrientes provenientes do meio de cultivo (KANO, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2014; VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015).

A definição do tempo de reação envolve estudos cinéticos onde é estabelecido o tempo e as constantes de equilíbrio e o mecanismo de sorção. Para isso, são usadas as equações cinéticas de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem. Como essas equações não conseguem identificar os mecanismos de bioissorção (CRINI; BADOT, 2008), alguns modelos são concomitantemente usados, sendo os mais comuns o modelo Weber-Morris (ou modelo de difusão de partícula) (WEBER; MORRIS, 1963) e o modelo de Boyd (BOYD *et al.*, 1947).

A biossorção é um processo cinético rápido e dependente da disponibilidade de sítios de ligação e das forças resultantes entre o biossorvente e o elemento. Vijayaraghavan e Jegan (2015) observaram que em apenas 20 minutos cerca de 90% do total de Pr foi biossorvido por *T. conoides* e *S. wightii*, seguido de uma sorção lenta, atingindo o equilíbrio em 90 min. A rápida cinética inicial ocorre devido a maior disponibilidade de sítios de ligação vazios no início do processo. Com o passar de tempo, os sítios de ligação tornam-se saturados com os íons de terras-raras e os sítios vazios restantes acabam por não serem ocupados devido às forças de repulsão entre os íons de terras-raras.

Vijayaraghavan e Jegan (2015) também demonstraram que as algas na forma livre biossorveram terras-raras em menor tempo (90 min) do que na forma imobilizada (240 min). Esta diferença de tempo de biossorção pode ser explicada pelo fato da alga imobilizada estar presa no interior de uma matriz, sendo mais difícil o contato com os íons e sendo maior a força de repulsão dos íons ligados às células vizinhas; enquanto que na biomassa livre os sítios de ligação estão livres para se ligarem aos terras-raras.

Assim, a agitação do meio também irá influenciar no tempo de biossorção, uma vez que manterá as células em suspensão, aumentando a possibilidade de contato com os terras-raras; e também ajudará a diminuir a espessura da camada-filme que se forma ao redor de todas as células, a qual age como uma camada de resistência à difusão. A turbulência gerada pela agitação diminui a resistência à transferência de massa (EVANS *et al.*, 2002). Sob estas condições, o valor do coeficiente de difusão externo se torna maior (SHEN; DUVNJAK, 2005). A maioria dos estudos realizados com

terras-raras/alga utiliza uma agitação entre 150-160 rpm (DINIZ; VOLESKY, 2005 a, b; OLIVEIRA *et al.*, 2011; VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015).

A avaliação da combinação desses vários fatores pode ser complicada necessitando de uma grande quantidade de experimentos. Para solucionar esse problema, Das e Das (2013) utilizaram a metodologia de superfície de resposta, aplicando o desenho *Box-Behnken*, para prever as melhores condições de biossorção de La para dois biossorventes com cinco (5) variáveis: pH, concentração de biossorvente, concentração inicial dos terras-raras, temperatura e tempo de contato.

Os resultados encontrados foram diferentes para cada um dos biossorventes, demonstrando a complexidade de se estabelecer condições ótimas para uma série de organismos.

3.2. | Recuperação dos Elementos de Terras-Raras

A recuperação dos terras-raras biossorvidos (dessorção) e posterior reutilização da biomassa são questões fundamentais para aplicações industriais bem-sucedidas de qualquer biossorvente. O processo de dessorção deve ser capaz de liberar os íons retidos em solução concentrada e garantir que a biomassa seja restaurada de maneira intacta. A reutilização da biomassa em ciclos consecutivos de sorção/dessorção diminui o custo do processo global e a dependência do fornecimento contínuo do biossorvente (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2011).

O sucesso de um processo de dessorção requer a seleção adequada de eluentes, o que depende do biossorvente e do mecanismo de biossorção. Segundo Das (2010), o eluente não deve danificar a biomassa, ser caro, causar impacto ao meio

ambiente e deve ser efetivo na remoção dos elementos adsorvidos. Considerando que a ligação entre a superfície dos biossorventes com os terras-raras envolve ligações passivas de troca iônica, uma condição leve a fortemente ácida é suficiente para que ocorra a dessorção (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). O uso de ácidos na dessorção também se apresenta como vantagem uma vez que soluções ácidas são efluentes comuns em quase todas as indústrias.

A maioria dos estudos utilizam como eluente o HCl (Tabela 2); esse ácido foi eficiente em dessorver 100% de La e Nd na alga *Sargassum* sp. (PALMIERI *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2012). Este desempenho superior é devido à presença de excesso de íons H^+ em meio ácido forte, os quais eliminam com sucesso os íons dos terras-raras dos sítios carboxílicos.

Birungi e Chirwa (2013, 2014) utilizaram em seu estudo o HNO_3 e o HCl para dessorção e observaram que o HCl possuía um alto potencial de remoção, mas ao longo dos ciclos a capacidade de dessorção foi diminuída devido a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa, embora o mesmo tenha acontecido com HNO_3 , mas em menor proporção.

Outros mecanismos, tais como complexação, quelação e microprecipitação exigem ampla triagem para uma dessorção eficiente. Poucos agentes químicos provaram ser eficazes e não prejudiciais para diferentes biomassas, incluindo EDTA (HAMMAINI *et al.*, 2007) e $CaCl_2$ (DAVIS *et al.*, 2000). Diniz e Voleskil (2006), testaram quatro (4) ácidos (HCl, HNO_3 , $H_2C_2O_4$, $C_2H_4O_3$), $Ca(NO_3)_2$ e EDTA em um único ciclo de dessorção e constataram que HCl foi mais eficiente, embora os demais eluentes conseguissem dessorver até 90%.

A forma da biomassa também pode influenciar na eficiência da sua reutilização em ciclos consecutivos. Viraraghavan e Jegan (2015) constataram que as células de algas marrons quando imobilizadas não apresentaram percentual de perda significativo ($< 3,7\%$) após aplicação de $0,1M$ HCl para dessorção de Pr, enquanto que as células livres tiveram uma perda de biomassa de $28,5\%$ para *S. wightii* e $7,5\%$ para *T. conoides*. A menor perda em *T. conoides* se deve a sua estrutura rígida. A biomassa imobilizada também apresentou boa estabilidade e constância na bioissorção do Pr após 10 ciclos de sorção/dessorção.

A maioria dos estudos envolvendo bioissorção de terras-raras por algas utilizam os elementos em soluções, sem impurezas, longe da realidade encontrada na mineração. Somente o estudo de Kim *et al.* (2011) utilizou lixívia de minério contendo terras-raras para ser bioissorvido por *Phormidium*, um gênero de alga azul. Os autores observaram que o potencial de sorção de La, Pr, Nd, Sm, Gd e disprósio (Dy) foi significativamente igual ao potencial de sorção por carvão ativado, demonstrando o alto potencial da alga. O estudo também avaliou a influência de impurezas, como alumínio (Al), magnésio (Mg), silício (Si), potássio (K), manganês (Mn) e ferro (Fe), e relataram que as impurezas não foram adsorvidas por *Phormidium*. Inclusive, ao fim do experimento, a concentração dessas impurezas aumentou pois foi lixiviado da superfície da célula, trocando-os por terras-raras. Esse estudo revela o grande potencial de aplicação de algas para sorção de terras-raras na mineração. Mais estudos devem ser desenvolvidos a fim de descobrir algas com alta capacidade bioissorativa e simulando situações reais.

Tabela 2. Recuperação de terras-raras e reutilização da biomassa proveniente de algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Substância para desorção	ciclos	Percentual de recuperação	Referência
La	<i>Sargassum fluitans</i>	M-Ma	0,24 mol/L HCl	1	100%	PALMIERI <i>et al.</i> , 2002
La	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,2 M HCl	1	99,8%	DINIZ; VOLESKY, 2006
			2,0 M CaCl ₂	1	70%	
			0,05M Ca(NO ₃) ₂	1	26%	
			0,05 M EDTA	1	83%	
			0,08M H ₂ C ₂ O ₄	1	13%	
			0,26 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,23 M C ₂ H ₄ O ₃	1	70%	
			0,023 M C ₂ H ₄ O ₃	1	90%	
			0,05 M C ₂ H ₄ O ₃	1	87%	
Eu	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,2 M HCl	1	94,1%	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2010; 2011
Yb	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,2 M HCl	1	95,9%	
La	<i>Sargassum polycustum</i>	M-Ma	0,2 M HCl	1	86,3%	
Eu			0,2 M HCl	1	75,2%	
Yb			0,2 M HCl	1	94,05%	
La	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,05 M HCl	3	>99%	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2010; 2011
			0,05 M NaOH	3	11,9-12,5%	
Ce			<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,05 M HCl	
			0,05 M NaOH	3	11,9-12,5%	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2010; 2011
			0,05 M NaOH	3	11,9-12,5%	
Eu	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,05 M HCl	3	>99%	
			0,05 M NaOH	3	11,9-12,5%	

Tabela 2a. Recuperação de terras-raras e reutilização da biomassa proveniente de algas.

TERRAS-RARAS	Espécie de alga	Tipo de alga	Substância para desorção	ciclos	Percentual de recuperação	Referência
Yb	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,05 M HCl 0,05 M NaOH	3 3	>99% 11,9-12,5%	
La	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,01 mol/L HCl	1	93,3%	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2012
Nd	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,01 mol/L HCl	1	100%	
La	<i>Sargassum</i> sp.	M-Ma	0,01 mol/L HCl	1	100%	
Nd					99,6%	
La	<i>Chloroidium saccharophilum</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	99% / 70% / 28%	BIRUNGI; CHIRWA, 2013
	<i>Stichococcus bacillaris</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	89% / 8% / 2%	
	<i>Desmodesmus multivariabilis</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	99% / 60% / 68%	
	<i>Chlorella vulgaris</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	65% / 46% / 60%	
	<i>Scenedesmus acuminatus</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	75% / 55% / 67%	
La	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	m-Vd	0,1 M HNO ₃	3/2h	62% / 65% / 67%	BIRUNGI; CHIRWA, 2014
Pr	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,1 mol/L HCl	10/ 1h	99,1%	VIJAYARAGHAVAN; JEGAN, 2015
	<i>Sargassum wightii</i>	M-Ma	0,1 mol/L HCl	10/ 1h	99,1%	
	<i>Turbinaria conoides</i>	M-Ma	0,1 mol/L HCl	10/ 1h	99,1%	
	<i>Sargassum wightii</i>	M-Ma	0,1 mol/L HCl	10/ 1h	99,1%	

M-macroalga; m-microalga; Vd-verde; Ma-alga marrom; Vm-alga vermelha; A-alga azul (cianobactéria), D-diatomácea. La – lantânio, Eu – európio, Yb – itérbio, Ce – cério, Nd – neodímio e Pr – praseodímio.

4 | BACTÉRIAS, FUNGOS E LEVEDURAS

4.1 | Bactérias

Dentre as cepas bacterianas estudadas como biossorbentes de terras-raras destacam-se as pertencentes aos gêneros *Bacillus* (TAKAHASHI *et al.*, 2005; TSURUTA, 2007), *Streptomyces* (TSURUTA, 2006a), *Pseudomonas* (ANDRÈS *et al.*, 2000; PHILIP *et al.*, 2000; TEXIER *et al.*, 2002), *Myxococcus* (MERROUN *et al.*, 2003).

As bactérias são amplamente estudadas quanto ao seu potencial como biossorbentes por apresentarem uma área superficial elevada em relação ao seu pequeno tamanho, o que facilita o processo de adsorção dos íons metálicos presentes em solução (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

A capacidade de biossorção, tanto para bactérias gram-positivas como a *Bacillus subtilis* quanto para gram-negativas como a *Pseudomonas aeruginosa*, dependerá da composição da parede celular bacteriana, sendo necessária a avaliação do tempo de crescimento e da composição do meio de cultivo para que se encontre o biossorbente ideal (ANDRÈS *et al.*, 2000).

O pré-tratamento das células bacterianas com soluções de NaCl, HCl ou NaOH podem ser necessários para que os sítios ativos da superfície celular apresentem densidade de carga negativa suficiente para favorecer a interação entre os terras-raras e o material biossorbente.

Para a *B. subtilis*, por exemplo, o pré-tratamento com NaOH 1M favoreceu o processo de sorção de La^{3+} , o qual foi igual a 100% após 40 minutos de contato com solução de La 100 μM

em pH 3,0. Com as células pré-tratadas com HCl 1M, a sorção máxima foi de apenas 34% após 60 minutos (JORDÃO; GIESE, 2015).

Por outro lado, ambos os pré-tratamentos, cáustico e ácido, não promoveram o aumento da biossorção de La^{3+} e Ce^{3+} pela cepa *Agrobacterium* sp. HN1. Neste caso, os parâmetros pH, temperatura, tempo e idade da colônia foram os que influenciaram no processo de biossorção, sendo a condição ideal obtida na presença de uma solução contendo La^{3+} (15 mg/L), Ce^{3+} (10 mg/L), 300 mg células de 28 horas/L de solução, pH 6,8, 30°C, 150 rpm e 2 h de contato (XU *et al.*, 2011).

O pH e a concentração de terras-raras também foram importantes na biossorção de Sm por *Bacillus licheniformis*, sendo que porcentagens mais elevadas foram observadas em valores mais elevados de pH (~6,0) e de íons Sm^{3+} (TSURUTA, 2007).

Takahashi *et al.* (2005) observaram que o coeficiente de distribuição (Kd) entre a parede celular de *B. subtilis* e a solução de terras-raras tende a aumentar proporcionalmente à concentração celular (em valores fixos de pH) assim como também proporcionalmente aos valores de pH (em valores fixos de concentração celular). A dependência dos valores de Kd em relação ao pH da solução indicaram que os grupos fosfato não participam das interações terras-raras/biomassa em valores mais elevados de pH. A diferença da força de interação entre terra-rara/biomassa em diferentes valores de pH é importante para o uso do processo de biossorção como uma técnica de separação dos lantanídeos por biomassa bacteriana (BONIFICIO; CLARKE, 2016).

A bactéria *B. subtilis* é considerada um modelo para a ligação de terras-raras leves e pesados em bactérias gram-positivas quando em solução ácida. Sabe-se que entre os pH 2,5 e 4,5, estas bactérias apresentam um sítio de ligação específico para elementos de terras-raras, o qual apresenta baixa afinidade para La, Ce, Pr, Nd (leves) e maior afinidade para túlio (Tm), Yb, lutécio (Lu) (pesados) (MARTINEZ *et al.*, 2014).

Para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, a ordem de seletividade de biossorção de íons La^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} foi igual a $\text{Eu}=\text{Yb}>\text{La}$. Os autores observaram, ainda, que a inativação das células a 37 ou 70 °C não apresentaram diferenças nos padrões de biossorção de terras-raras. A presença de íons sódio, potássio, cálcio, cloreto, nitrato e sulfato não interferiram nas taxas de terras-raras biossorvidas (TEXIER *et al.*, 1999).

Takahashi *et al.* (2010) identificaram um sítio de ligação de terras-raras na superfície celular de *B. subtilis* utilizando o método de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raio-X estendido (EXAFS), e relataram que os terras-raras são capazes de se ligar aos sítios ativos na superfície celular através da formação de complexos com grupos fosfato por ligações do tipo fosfoéster. Os autores observaram que as ligações com terras-raras pesadas (Gd a Lu) apresentaram um número de coordenação maior com o fosfato que as ligações com terras-raras leves (La a Sm).

Em outro experimento, Takahashi *et al.* (2010) também observaram que o aumento da relação [terras-raras]/[células] favoreceu a ocorrência de ligações com grupos carboxílicos, fato este que também resultou no aumento do pH da solução. Uma vez que os mesmos resultados foram obtidos para

Escherichia coli, pode-se concluir que os sítios de ligação terras-raras/fosfato ou terras-raras/carboxilato ocorrem tanto em bactérias gram-positivas quanto em gram-negativas.

No caso da bactéria *Myxococcus xanthus*, foi possível observar através de análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que o La adsorvido se apresentava na parede celular na forma de fosfato de lantânio, provavelmente devido à presença de fosfolipídeos e lipopolissacarídeos da membrana (MERROUN *et al.*, 2003).

Estudos combinando a modelagem por complexação de superfície e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) indicaram que a bioadsorção de terras-raras leves é feita preferencialmente por grupos fosfato presentes na parede celular, enquanto que a bioadsorção de terras-raras médios e pesados ocorre tanto em grupos fosfato quanto carboxilato (NGWENYA *et al.*, 2009).

A existência deste complexo de coordenação mista foi confirmada com o uso de espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS), a qual revelou a formação de complexos terras-raras/fosfato em valores mais baixos de pH e ligações secundárias terras-raras/carboxilato em valores de pH mais elevados, sendo que os complexos terras-raras/fosfato devem apresentar coordenação monodentada com grupos N-acetilglicosamina fosfato, os quais tendem a se desprotonar em pH neutro (NGWENYA *et al.*, 2009).

Através de análises de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR), Selvan *et al.* (2012) confirmaram a presença de picos de grupos carboxila (1548 e 1449 cm^{-1}) na parede celular de um isolado bacteriano, os quais apresentaram intensidade modificada nas cepas que

estiveram previamente em contato com os terras-raras. Os autores sugerem que a formação de complexos do tipo terras-raras/carboxilato pode ser induzida pelo aumento na produção de ácido carboxílico quando o micro-organismo é cultivado na presença de terras-raras.

Além dos sítios ativos presentes na superfície celular, outros metabólitos produzidos pelos micro-organismos são capazes de complexar os terras-raras e favorecer o processo de biossorção, como é o caso dos sideróforos e dos exopolissacarídeos, os quais podem atuar tanto nos processos com células ativas quanto nos com células inativas, por se acumularem na superfície celular (CHALLARAJ EMMANUEL *et al.*, 2012; MERROUN *et al.*, 2003).

Ozaki *et al.* (2006) compararam a capacidade de biossorção de Eu e Ce por *Pseudomonas fluorescens* e ligantes orgânicos como malato, citrato, celulose, quitina e quitosana. Os autores observaram que o ácido málico apresentou o pior desempenho por formar complexos instáveis com os terras-raras, os quais foram facilmente degradados. Por outro lado, o ácido cítrico foi capaz de formar os complexos estequiométricos estáveis enquanto a *P. fluorescens* apresentou taxas de biossorção semelhantes à quitina.

A bactéria gram-negativa *Serratia* sp. apresenta um mecanismo particular de absorção de metais e elementos de terras-raras em solução. Uma vez na presença de metais pesados ou terras-raras, a bactéria, excepcionalmente, passa a produzir maiores quantidades de fosfatase ácida, a qual libera íons fosfato (HPO_4^{2-}) de metabólitos como o glicerol-2-fosfato. O fosfato inorgânico liberado atua como agente quelante e é

responsável pela formação de depósitos policristalinos (MHPO_4) que permanecem adsorvidos na membrana celular (DEPLANCHE *et al.*, 2011).

Estudos recentes relatam o uso de técnicas de biologia molecular para modificar geneticamente cepas bacterianas com o intuito de melhorar a capacidade de biossorção de terras-raras. Moriwaki *et al.* (2016) obtiveram cepas geneticamente modificadas de *B. subtilis* com deficiência na expressão de ácido lipotecóico, ácido tecóico e hidrolases da parede celular, separadamente. Os autores observaram que os mutantes deficientes das enzimas digestivas apresentaram alta capacidade de adsorção e alta seletividade.

4.2 | Fungos e Leveduras

A obtenção de maiores índices de remoção percentual de metais, na presença de menores concentrações iniciais, tem sido observada na literatura e descrita como a capacidade que algumas cepas fúngicas têm de captar metais pesados de soluções diluídas (SOUZA *et al.*, 2008). Porém, a capacidade dos mesmos em biossorver elementos de terras-raras encontra-se pouco descrita na literatura.

A biomassa fúngica apresenta grande capacidade de fixação de metais, superando, muitas vezes, as resinas de troca iônica utilizadas no tratamento de efluentes, vindo daí o interesse no uso de fungos e leveduras como biossorbentes de elementos de terras-raras (WAINWRIGHT, 1992).

Muraleedharan *et al.* (1994) avaliaram o uso da biomassa pulverizada (600-1200 μm) proveniente do corpo de frutificação de *Ganoderma lucidum*, fungo decompositor de madeira, na

biossorção de terras-raras. Os autores simularam um efluente sintético do processo da monazita, constituído de íons tório (Th^{4+}) (5 mg/L), RCl_3 (50 mg/L, R = terra rara), zinco (Zn^{2+}) (2 mg/L), cádmio (Cd^{2+}) (2 mg/L), fluoreto (F^-) (40 mg/L) e fosfato (PO_4^{3-}) (400 mg/L), e utilizaram a biomassa de *G. lucidum* empacotada em reator de leito fixo para o tratamento deste efluente. O uso do biossorvente diminuiu a concentração de terras-raras (< 0,15 mg/L) e de tório (< 0,1 mg/L) para níveis menores do que os detectados pelos métodos analíticos empregados.

Dentre os micro-organismos utilizados como biossorventes, as leveduras são as menos estudadas e pouco descritas na literatura. Vlachou *et al.* (2009) avaliaram a capacidade de biossorção das cepas *Kluyveromyces marxianus*, *Candida colliculosa* e *Debaromyces hansenii*, em comparação à *Saccharomyces cerevisiae*. Uma vez que estas cepas, presentes em resíduos das cervejarias, vinícolas e padarias, por exemplo, podem ser utilizadas como material biossorvente de baixo custo de obtenção.

Os autores descreveram o comportamento de biossorção de Nd através de isotermas de adsorção em pH 1,5 com a concentração inicial de Nd entre 10 e 200 mg/L, onde o valor de q_{max} foi de 10 a 12 mg/g e o valor de K_f de 0,9 a 1,2. O modelo matemático utilizado para avaliar a interação íon-biomassa foi o gráfico de Scatchard, o qual indicou a existência de dois tipos de sítios de ligação ao íon Nd^{3+} , comuns às quatro cepas avaliadas (*K. marxianus*, *C. colliculosa*, *D. hansenii* e *S. cerevisiae*). O mesmo comportamento foi observado por Andrès *et al.* (1993) para as células bacterianas de *Mycobacterium smegmatis* em valores de pH de 1 a 4 para os íons de terras-raras La^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} .

Duas cepas de *S. cerevisiae*, uma selvagem e outra mutante (rim20 Δ), foram avaliadas quanto à capacidade de bioissorção de La. Di Caprio *et al.* (2016) observaram que para ambas as cepas, as interações íon-biomassa ocorreram por ligações com grupos carboxílicos, amino e fosfato. Os dois processos alcançaram o equilíbrio entre 10 e 20 minutos, com q_{\max} de 70 mg/g em pH 4,0 para a cepa selvagem e de 80 mg/g em pH 6,0 para a cepa mutante.

A Tabela 3 sumariza os estudos de bioissorção de terras-raras por bactérias, fungos e leveduras, bem como as espécies, os terras-raras, as condições de estudo e a quantidade de elemento bioissorvido ou a q_{\max} por volume de biomassa.

Tabela 3. Biossorção de alguns terras-raras por bactérias, fungos e leveduras.

TERRAS-RARAS	Espécie	Micro-organismo	Q _{max} ou TR/biomassa	pH	Temp.	Tempo	Referência
La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	<i>Bacillus subtilis</i> <i>Escherichia coli</i>	Bactéria	-----	2,5-4,5	25 ± 2 °C	90 min	TAKAHASHI <i>et al.</i> , 2005
La, Eu, Yb	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bactéria	397 µmol La/g; 290 µmol Eu/g; 326 µmol Yb/g	5,0	37 °C	60 min	TEXIER <i>et al.</i> , 1999
Nd	<i>Kluyveromyces marxianus</i> , <i>Candida colliculosa</i> , <i>Debaromyces hansenii</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Levedura	10-12 mg/g para todos	1,5	25 °C	60 min	VLACHOU <i>et al.</i> , 2009
La	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (cepa selvagem e mutante)	Levedura	70 mg/g (pH 4,0, cepa selvagem) 80 mg/g (pH 6,0 cepa mutante)	4,0 e 6,0	25 °C	20 min	DI CAPRIO <i>et al.</i> , 2016
La, Ce	<i>Agrobacterium</i> sp. HN1	Bactéria	23,26 mg La/g 31,15 mg Ce/g	6,8	30 °C	60 min	XU <i>et al.</i> , 2011
Sc, La, Sm, Y	<i>Candida utilis</i>	Levedura	-----	4,0-6,0	20 °C	20 min	KORENEVSKY <i>et al.</i> , 1999
Ce	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus flavus</i>	Fungo	6,84% e 7,01%	-----	30 °C	7 dias	SALLAM <i>et al.</i> , 2014
Tb	<i>Caulobacter crescentus</i>	Bactéria	-----	6,1	25 °C	20 min	PARK <i>et al.</i> , 2016

La – lantânio, Ce – cério, Pr – praseodímio, Nd – neodímio, Pm – promécio, Sm – samário, Eu – európio, Gd – gadolínio, Tb – térbio, Dy – disprósio, Ho – hólmio, Er – érbio, Tm – túlio, Yb – itérbio, Lu – lutécio, Y – ítrio e Sc – escândio.

A maioria dos estudos envolvendo fungos e leveduras utilizam experimentos de bioacumulação de terras-raras visando a separação das mesmas. Na bioacumulação, as terras-raras são adsorvidas durante o crescimento microbiano, sendo que nestes casos a presença de metabólitos secundários também influenciará no mecanismo de adsorção destes elementos em conjunto com a parede celular, a qual não apresentará uma composição fixa, visto que se modifica de acordo com os estágios de crescimento (CEJPKOVÁ *et al.*, 2016).

Por exemplo, Tsuruta (2007) descreveu a acumulação de Sm ($\mu\text{mol Sm/g}$ células secas) para diferentes espécies fúngicas: *Aspergillus niger* (112), *A. oryzae* (101), *Chaetomium globosum* (33), *Fusarium oxysporum* (77), *Giberella fujikuroi* (103), *Penicillium chrysogenum* (105) e *Trichoderma viride* (51); além de algumas leveduras como *Candida krusei* (31), *Cryptococcus albidus* (22), *Hansenula anomala* (57), *Kluyveromyces maxianus* (39), *Saccharomyces cerevisiae* (54) e *Debaromyces hansenii* (76). Horiike e Yamashita (2015) avaliaram a capacidade de *Penidiella* sp. T9 em bioacumular Dy, visando a aplicação deste micro-organismo na recuperação de terras-raras de drenagem ácida de minas.

5 | A BIOSSORÇÃO NA MINERAÇÃO DE TERRAS-RARAS

A técnica de biossorção de terras-raras tem sido utilizada principalmente em estudos em escala laboratorial onde são pesquisadas espécies e variedades de micro ou macroalgas, além de bactérias, fungos e leveduras, com maior eficiência na adsorção dos lantanídeos. A aplicação em escala industrial para remoção ainda não foi implementada, mas tem sido pesquisada para recuperação de terras-raras de efluentes de processos (DAS, 2010; DINIZ; VOLESKY, 2005a,b; MORENO-GARRIDO, 2008).

Alguns processos biossortivos, voltados principalmente para a aplicação da biossorção para fins de biorremediação de efluentes contaminados por metais pesados, estão disponíveis em escala comercial (OLIVEIRA, 2011): a) B. V. SORBEX, Inc. (Canadá): biomassas como *S. natans*, *A. nodosum*, *H. opuntia*, *P. pamata*, *C. crispus* e *C. vulgaris*, que podem adsorver uma ampla faixa de metais e são de fácil regeneração; b) AlgaSORB (*Bio-recovery Systems Inc.*, EUA): biomassa de *C. vulgaris* imobilizada em géis de sílica ou poliácridamida, para soluções com concentrações entre 1-100 mg/L e mais de 100 ciclos biossorção-dessorção; c) AMT-BIOCLAIMTM (*Visa Tech Ltd.*, EUA): biomassa de *Bacillus subtilis* imobilizada em pérolas de polietileneimina e glutaraldeído, para remoção de ouro, cádmio e zinco de soluções cianetadas; d) BIO-FIX (*U. S. Bureau of Mines*, EUA): biomassas de turfa de musgo *Sphagnum*, algas, leveduras, bactérias e/ou flora aquática imobilizadas em polissulfona de alta densidade, aplicado em drenagens ácidas.

Os elementos de terras-raras foram considerados pela União Europeia como matérias-primas críticas, ou seja, aquelas com riscos de redução de fornecimento e alta importância

econômica, com conseqüente alto impacto na economia. Esta percepção não está associada ao esgotamento das reservas globais dos minerais, mas por mudanças geopolíticas e econômicas como restrições nas exportações que podem impactar o suprimento e sua demanda. Os elevados preços praticados e a rápida expansão em suas aplicações resultaram em aumento da pressão sobre a produção de terras-raras, conseqüentemente, minimizar perdas de produção industrial tornou-se um objetivo importante (EPA, 2012; GOECKE, 2015). A China produziu 97% de todos terras-raras globais em 2009 (HENNEBEL *et al.*, 2015). Além de diminuir os riscos de fornecimento, a reciclagem minimiza os desafios ambientais presentes na mineração e processamento dos terras-raras (DU; GRAEDEL, 2011), reduzindo a quantidade desses elementos liberados em resíduos (GOECKE, 2015).

A reciclagem de terras-raras tem várias vantagens em comparação com a utilização de recursos primários: redução da dependência de importação; aumento da competência de empresas e instituições nos processos e técnicas de mineração urbana; ausência de impurezas radioativas; uso de tecnologias limpas com redução de emissões atmosféricas, proteção das águas subterrâneas, menor acidificação e eutrofização e proteção do clima (SCHÜLER *et al.*, 2011).

Já existem atividades para a recuperação de terras-raras a partir da sucata gerada nos vários setores de utilização final. A reciclagem de ímãs parece ser a mais promissora do ponto de vista técnico. A Hitachi desenvolveu tecnologias para reciclar ímãs de terra rara de unidades de disco rígido com sucesso (HITACHI, 2010). A substituição de baterias de níquel metal hidreto (NiMH) por baterias de lítio para uso em carros elétricos pode reduzir a demanda sobre a exploração de cério,

lantânio e neodímio cuja demanda excede a oferta atual e a reciclagem de lâmpadas pode recuperar terras-raras. A Hitachi Ltd. do Japão vem realizando reciclagem de terras-raras em resposta a diminuição de exportação chinesa e a Kosaka Fundação e Refino (subsidiária da Dowa Holdings) está desenvolvendo técnicas para recuperação de terras-raras de sucata eletrônica. O Grupo Rhodia estima que a reciclagem de lâmpadas fluorescentes possa recuperar mais de 250 t de terras-raras (GOONAN, 2011).

Dois modos básicos de processos de biossorção em equilíbrio em escala laboratorial podem ser utilizados: modo de batelada ou de operação contínua. O modo batelada provê informações necessárias para a determinação da eficiência do biossorvente, as condições ótimas de processamento, a taxa de biossorção e a possibilidade de regeneração da biomassa. Este processo requer um recipiente de contato, agitação (agitadores mecânicos, com rotores acoplados), sistema de canalização e outros equipamentos periféricos, como sondas de pH e reguladores de nível (ATKINSON *et al.*, 1998).

Kücüker *et al.* (2016) compararam a eficiência de ambos os processos para biossorção de Nd^{3+} pela microalga verde *C. vulgaris* e os resultados foram promissores para ambos. O máximo de Nd^{3+} biossorvido foi observado no sistema de batelada (99,9% - 157,4 mg de Nd^{3+} por grama de biomassa) em pH 5,0 e a 35°C, após o tempo de contato de 30 minutos. Os resultados no teste contínuo também foram significativos chegando a 96,5% de sorção de Nd^{3+} .

As aplicações industriais utilizam a operação de modo contínuo (DAS, 2010). Nos estudos de biossorção contínua, as colunas empacotadas (ou de leito fixo) foram selecionadas como uma

forma eficaz, econômica e mais conveniente para os processos de bio sorção (CHU, 2004; DAS, 2010; SAEED; IQBAL, 2003). As colunas oferecem uma série de vantagens de engenharia de processos, com um rendimento operacional alto e uma facilidade de ampliação de procedimentos (AKSU, 2005).

Outros métodos com modo contínuo são reatores de tanques agitados utilizando bio sorvente em pó (COSSICH *et al.*, 2004), que são caros e com custos de funcionamento elevados (VOLESKY, 1987); e sistemas de leito fluidizado onde as partículas do bio sorvente devem ser mantidas em suspensão, requerendo taxas elevadas de vazão (DAS, 2010; MURALEEDHARAN *et al.*, 1994).

A imobilização da biomassa algácea ativa ou inativa pode ser utilizada para solucionar o problema de custos com a biomassa em pó. Diferentes técnicas podem ser utilizadas dependendo do objetivo e do tipo de biomassa. Moreno-Garrido (2008) descreve os diferentes tipos:

- Imobilização passiva: utiliza a tendência natural de micro-organismos em se fixarem nas superfícies e crescerem sobre elas. Materiais adsorventes (transportadores) para imobilização passiva podem ser naturais ou sintéticos. Esponjas vegetais são um suporte fibroso de frutos secos de diferentes espécies do gênero *Luffa* (*L. cylindrica* - sinônimo: *L. aegyptiaca*, *L. operculata*, *L. acutangula*). As esponjas são não-tóxicas, não reativas, e de baixo custo, mecanicamente fortes e estáveis em culturas a longo prazo. Porém podem ocorrer problemas de repetibilidade devido às diferenças individuais das plantas. Materiais sintéticos são também amplamente utilizados em experiências que envolvem a imobilização passiva, como em polivinil, poliuretano, cerâmica, madeira, plástico e vidro.

Imobilização ativa: são utilizados agentes flocculantes, ligação química e aprisionamento em gel; a) agentes flocculantes - foram utilizados para remoção de algas de um meio líquido. O mais usado para um grande número de espécies de microalgas é a quitosana, polissacarídeo amino linear de β -D-glucosamina unidades (2-amino-2-desoxi- β -D-glucano) unidas por ligações, cujos grupos amino são carregados positivamente; b) ligação química: pode provocar danos na superfície celular e reduzir a viabilidade das células. Neste caso o uso de organismos não-ativos são mais indicados; e c) fixação com gel: é a técnica mais utilizada para a imobilização de microalgas, através da utilização de polímeros sintéticos (acrilamida, resinas foto-reticuláveis, poliuretanos), proteínas (gelatina, colágeno ou clara do ovo) ou polissacarídios naturais (ágares, carraginos ou alginatos).

Com o conhecimento fundamental adquirido, através de décadas de pesquisa sobre o processo de biossorção, agora deve ser investido mais esforços na aplicação da biossorção em situações do mundo real. Para isso, uma compreensão completa sobre o comportamento de biossorbentes em matriz real de água, tipos de sistemas de tratamento e os custos de processo envolvidos também são importantes.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, o maior desafio na indústria de terras-raras é separar e recuperar os elementos para obtenção de compostos puros de terras-raras, resultado da alta similaridade química entre os elementos do grupo. A biossorção combina a biotecnologia à hidrometalurgia extrativa, como uma potencial alternativa para concentração dos elementos de terras-raras através de interações entre terras-raras e determinados sítios ativos presentes no biossorvente.

No caso das algas, existe uma forte especulação que algas marrons possam ser boas candidatas para esse fim, mas algumas espécies de microalgas verdes demonstraram resultados muito próximos no que tange a biossorção. No entanto, os melhores resultados encontrados para recuperação do elemento e reutilização da biomassa ainda são os com as algas marrons, isso pode ser explicado pela sua estrutura rígida capaz de suportar sem danos banhos de ácido e também pela falta de estudos que comprovem o contrário. A produção dessas algas exige a criação de fazendas marinhas, enquanto que as microalgas podem ser facilmente cultivadas em escala industrial.

De maneira geral, os estudos envolvendo biossorção de terras-raras por algas, bactérias, fungos e leveduras, ainda se encontram em fase inicial, com poucas espécies de organismos exploradas e nem todos os terras-raras foram estudados. O uso de biomassa imobilizada empacotada em colunas é uma alternativa viável em termos econômicos e operacionais a ser empregada nos processos de biossorção de elementos de terras-raras e estudos de viabilização deste tipo de processo devem ser conduzidos.

O desenvolvimento de um bioprocesso a compor a cadeia produtiva de terras-raras é algo promissor e inovador ao setor mineral. Rotas alternativas e tecnologias limpas para a extração e separação de terras-raras são necessárias e enquadram-se nas tendências atuais que buscam melhor desempenho das instalações hidrometalúrgicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRÈS, Y.; MACCORDICK, J. H.; HUBERT, J. C. Adsorption of several actinide (thorium, uranium) and lanthanide (lanthanum, europium, ytterbium) ions by *Mycobacterium smegmatis*. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 39, n. 3, p. 413-417, 1993.
- ANDRÈS, Y., THOUAND, G., BOUALAM, M., MERGEAY, M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 54, n. 2, p. 262-267, 2000.
- AKSU, Z.; SAG, Y.; KUTSAL, T. The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. Environmental Technology, v. 13, n. 6, p. 579-586, 1992.
- ARECO, M. M.; HANELA, S.; DURAN, J.; DOS SANTOS AFONSO, M. Biosorption of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. Journal of Hazardous Materials, v. 213, n. 1, p. 123-132, 2012.
- BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N. Phytoremediation of lanthanum using algae from eutrophic freshwater sources. Proceedings of the Water Environment Federation, v. 2013, n. 19, p. 357-366. 2013
- BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N. The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis. Bioresource Technology, v. 160, n. 1, p. 43-51, 2014.
- BONIFICIO, W. D.; CLARKE, D. R. Rare-earth separation using bacteria. Environmental Science and Technology Letters, v. 3, n. 4, p. 180-184, 2016.

- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 11, 2836-2848, 1947.
- BROOKINS, D. G. Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 21, n. 1, p. 201-225, 1989.
- CEJPKOVÁ, J.; GRYNDLER, M.; HRŠELOVÁ, H.; KOTRBA, P.; ŘANDA, Z.; SYNKOVÁ, I.; BOROVIČKA, J. Bioaccumulation of heavy metals, metalloids, and chlorine in ectomycorrhizae from smelter-polluted area. *Environmental Pollution*, v. 218, n. 1, p. 176-185, 2016.
- CHALLARAJ EMMANUEL, E. S.; ANANTHI, T.; ANANDKUMAR, B.; MARUTHAMUTHU, S. Accumulation of rare earth elements by siderophore forming *Arthrobacter luteolus* isolated from rare earth environment of Chavara, India. *Journal of Bioscience*, v. 37, n. 1, p. 1-7, 2012.
- CHU, K. H. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, n. 2, p. 233-239, 2004.
- COSSICH, E. S.; DA SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. *Adsorption*, v. 10, n. 2, p. 129-138, 2004.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

- DAS, D.; VARSHINI, C. J. S.; DAS, N. Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies. *Minerals Engineering*, v. 69, n. 1, p. 40-56, 2014.
- DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption - a review. *Hydrometallurgy*, v. 103, n. 1, p. 180-189, 2010.
- DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals - an overview. *Indian Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 159-169, 2008.
- DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*, v. 31, n. 10, p. 933, 2013.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4270-4278, 2000. 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.
- DEPLANCHE, K.; MURRAY, A.; MENNAN, C.; TAYLOR, S.; MACASKIE, L. Biorecycling of precious metals and rare earth elements. In: RAHMAN, M. M. *Nanomaterials*. INTECH. 2011.
- DI CAPRIO, F.; ALTIMARI, P.; ZANNI, E.; UCCELLETTI, D.; TORO, L.; PAGNANELLI, F. Lanthanum biosorption by different *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Chemical Engineering Transactions*, v. 49, p. 37-42, 2016.
- DINIZ, V.; VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Water Research*, v. 39, n. 1, p. 239-247, 2005a.

- DINIZ, V.; VOLESKY, B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research*, v. 39, n. 11, p. 2229-2236, 2005b.
- DINIZ, V.; VOLESKY, B. Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum*. *Separation and Purification Technology*, v. 50, n. 1, p. 71-76. 2006.
- DU, X.; GRAEDEL, T. E. Global in-use stocks of the rare earth elements: a first estimate. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 9, p. 4096-4101, 2011.
- ECCLES, H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends in Biotechnology*, v. 17, n. 12, p. 462-465, 1999.
- EPA 2012. Rare earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. United States Environmental Protection Agency EPA 600/R-12/572/December 2012.
- EVANS, J. R.; DAVIDS, W. G.; MACRAE, J. D.; AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, v. 36, n. 13, p. 3219-3226, 2002.
- FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2013.
- 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.

GOECKE, F.; ZACHLEDER, V.; VÍTOVÁ, M. Rare Earth Elements and Algae: Physiological Effects, Biorefinery and Recycling. In: *Algal Biorefineries*. Springer International Publishing, p. 339-363, 2015.

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

GOONAN, T. G. Rare earth elements-End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, p. 2011-5094, 2011. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/>. Acesso: maio 2016.

GUO, P.; WANG, J.; LI, X.; ZHU, J.; REINERT, T.; HEITMANN, J.; BUTZ, T. Study of metal bioaccumulation by nuclear microprobe analysis of algae fossils and living algae cells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 161, p. 801-807, 2000.

HAMMAINI, A.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management*, v. 84, n. 4, p. 419-426, 2007.

HEILMANN, M.; JURKOWSKI, W.; BUCHHOLZ, R.; BRUECK, T.; BECKER, A. M. Biosorption of neodymium by selected photoautotrophic and heterotrophic species. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, v. 6, n. 4, p. 1-5, 2015.

HENNEBEL, T.; BOON, N.; MAES, S.; LENZ, M. Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, p. 121-127, 2015.

- HITACHI. Hitachi develops recycling technologies for rare earth metals. 2010. Disponível em: <http://www.hitachi.com/New/cnews/101206.html>. Acesso em: outubro 2016.
- HORIIKE, T., YAMASHITA, M. A new fungal isolate, *Penidiella* sp. T9, accumulates the rare earth element dysprosium. *Applied Environmental Microbiology*, v. 81, n. 9, p. 3062-3068, 2015.
- HU, Z.; RICHTER, H.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.
- JORDÃO, C. S.; GIESE, E. C. Avaliação da biossorção de lantânio pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis*. In: RIBEIRO, R. C. C.; EGLER, S.; MATIOLLO, E.; GIESE, E. C. Série Anais da XXIII Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2015.
- KANO, N. Biosorption of lanthanides using select marine biomass. Engineering "Biomass Now - Sustainable Growth and Use". Rijeka: Intech Open, p. 101-124, 2013.
- KANO, N.; AOYAGI, Y.; IMAIZUMI, H. Determination of rare earth elements in seaweed and seawater samples on the coast in Niigata Prefecture by ICP-MS after solvent extraction. *Analytical Sciences/Supplements*, v. 17, p. i1011-i1014, 2002.
- KIM, J. A.; DOBBIBA, G.; TANIMURA, Y.; MITSUHASHI, K.; FUKUDA, N.; OKAYA, K.; MATSUO, S.; FUJITA, T. Leaching of rare-earth elements and their adsorption by using blue-green algae. *Materials Transactions*, v. 52, n. 9, p. 1799-1806, 2011.

- KLIMMEK, S.; STAN, H. J.; WILKE, A.; BUNKE, G.; BUCHHOLZ, R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 21, p. 4283-4288, 2001.
- KORENEVSKY, A. A.; SOROKIN, V. V., KARAVAIKO, G. I. Biosorption of rare earth elements. *Process Metallurgy*, v. 9, p. 299-306, 1999.
- KÜCÜKER, M. A.; NADAL, J. B.; KUÇHTA, K. Comparison between batch and continuous reactor systems for biosorption of neodymium (Nd) using microalgae. Disponível em <<http://www.ijpaes.com/admin/php/uploads/1000_pdf.pdf>>, acessado em Set, 2016.
- KÜTAHYALI, C.; SERT, Ş.; CETINKAYA, B.; INAN, S.; ERAL, M. Factors affecting lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder. *Separation Science and Technology*, v. 45, n. 10, p. 1456-1462, 2010.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. SANTOS, R. L. C. (Ed.). Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2013. 216 p.
- LIANG, T., LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, n. 3, p. 1499-1513, 2014.
- LIMA, P. C. R. Terras Raras: Elementos estratégicos para o Brasil. Consultoria Legislativa. Brasília, Câmara dos Deputados. 2012.
- LIU, H. H.; CHEN, W. L.; WU, J. T. Sorption of strontium-90 and yttrium-90 by *Anacystis* cells. *Science of the Total Environment*, v. 91, n. 1, p. 275-282, 1990.

- LUNDE, G.; SMIDSRØD, O.; HAUG, A. Selectivity of polyuronates for lanthanide ions. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 26, n. 9, p. 3421-3426, 1972.
- MARTINEZ, R. E.; POURRET, O.; TAKAHASHI, Y. Modeling of rare earth element sorption to the Gram positive *Bacillus subtilis* bacteria surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 413, p. 106-111, 2014.
- MERROUN, M. L.; BEN CHEKROUN, K.; ARIAS, J. M.; GONZALEZ-MUÑOZ, M. T. Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus*: cellular location and extracellular polysaccharide observation. *Chemosphere*, v. 52, p. 113-120, 2003.
- MORENO-GARRIDO, I. Microalgae immobilization: current techniques and uses. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 3949-3964, 2008.
- MORIWAKI, H. MASUDA, R. YAMAZAKI, Y. HORIUCHI, K. MIYASHITA, M. KASAHARA, J. TANAKA, T. YAMAMOTO, H. Application of freeze-dried powders of genetically engineered microbial strains as adsorbents for rare earth metal ions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 40, p. 26524-26531, 2016.
- MURALEEDHARAN, T. R.; PHILIP, L.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Application studies of biosorption for monazite processing industry effluents. *Bioresource Technology*, v. 49, p. 179-186, 1994.
- NGWENYA, B.; 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, p. 3134-3147, 2009.

- OGATA, T.; TERAKADO, Y. Rare earth element abundances in some seawaters and related river waters from the Osaka Bay area, Japan: Significance of anthropogenic Gd. *Geochemical Journal*, v. 40, n. 5, p. 463-474, 2006.
- OKAJIMA, M. K.; NAKAMURA, M.; MITSUMATA, T.; KANEKO, T. Cyanobacterial polysaccharide gels with efficient rare-earth-metal sorption. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 7, p. 1773-1778, 2010.
- OLIVEIRA, R. C. Biossorção de terras-raras por *Sargassum* sp.: estudos preliminares sobre as interações metalbiomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, SP. 190 p. 2011.
- OLIVEIRA, R. C.; GARCIA JR, 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, p. 605-608, 2009.
- OLIVEIRA, R. C.; JOUANNIN, C.; GUIBAL, E.; GARCIA, O. Samarium (III) and praseodymium (III) biosorption on *Sargassum* sp.: batch study. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 3, p. 736-744, 2011.
- OLIVEIRA, R. C.; GUIBAL, E.; GARCIA, O. Biosorption and desorption of lanthanum (III) and neodymium (III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare earth metals. *Biotechnology Progress*, v. 28, n. 3, p. 715-722, 2012.

- OLIVEIRA, R. C.; HAMMER, P.; GUIBAL, E.; TAULEMESSE, J. M.; GARCIA, O. Characterization of metal–biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on *Sargassum* sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: preliminary studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 239, p. 381-391, 2014.
- OLUKANNI, D. O.; AGUNWAMBA, J. C.; UGWU, E. I. Biosorption of heavy metals in industrial wastewater using microorganisms (*Pseudomonas aeruginosa*). *American Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 5, n. 2, p. 81-87, 2014.
- OZAKI, T.; KIMURA, T.; OHNUKI, T.; YOSHIDA, Z.; FRANCIS, A.J. Association Mechanisms of europium (III) and curium (III) with *Chlorella vulgaris*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 22, n. 11, p. 2800-2805. 2003.
- OZAKI, T.; SUZUKI, Y.; NANKAWA, T.; YOSHIDA, T.; OHNUKI, T.; KIMURA, T.; FRANCIS, A. J. J. Interactions of rare earth elements with bacteria and organic ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, p. 1334-1338, 2006.
- PALMIERI, C. M.; GARCIA JR., O.; MELNIKOV, P. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 441-444, 2000.
- PALMIERI, M. C.; GARCIA, O. Biosorption of erbium and ytterbium using biomass of microorganisms. *Process Metallurgy*, v. 11, p. 137-144, 2001.
- PALMIERI, M. C.; VOLESKY, B.; GARCIA, O. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy*, v. 67, n. 1, p. 31-36, 2001.

- PARK, D. M.; REED, D. W.; YUNG, M. C.; ESLAMIMANESH, A.; LENCKA, M. M.; ANDERKO, A.; FUJITA, Y.; RIMAN, R. E.; NAVROTSKY, A.; JIAO, Y. bioadsorption of rare earth elements through cell surface display of lanthanide binding tags. *Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 2735-2742, 2016.
- 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.
- REHMAN, R.; ANWAR, J.; MAHMUD, T. Sorptive removal of lead (II) from water using chemically modified mulch of *Madhuca longifolia* and *Polyalthia longifolia* as novel biosorbents. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 13-15, p. 2624-2634, 2013.
- RIBEIRO, R. F.; MAGALHÃES, S. M.; BARBOSA, F. A.; NASCENTES, C. C.; CAMPOS, I. C.; MORAES, D. C. Evaluation of the potential of microalgae *Microcystis novacekii* in the removal of Pb^{2+} from an aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1, p. 947-953, 2010.
- RICE, T. R.; WILLIS, V. M. Uptake, accumulation and loss of radioactive cerium-144 by marine planktonic algae. *Limnology and Oceanography*, v. 4, n. 3, p. 277-290, 1959.
- RICHARDS, R. G.; MULLINS, B. J. Using microalgae for combined lipid production and heavy metal removal from leachate. *Ecological Modelling*, v. 249, n. 1, p. 59-67, 2013.
- SAEED, A.; IQBAL, M. Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water Research*, v. 37, n. 14, p. 3472-3480, 2003.

- SAHOO, P. K.; TRIPATHY, S.; EQUENUDDIN, S. M.; PANIGRAHI, M. K. Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behavior of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 112, n. 1, p. 235-243, 2012.
- SALLAM, A. M.; EL-SAYED, E. M.; AMIN, M. M.; EL-AASSY, I. E.; EL-FEKY, M. H.; NADA, A. A.; HARPY, N. M. Biosorption of rare earth elements by two fungal genera from lower carboniferous carbonaceous shales, southwestern sinai, Egypt. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, v. 4, n. 8, p. 146-154, 2014.
- SAKAMOTO, N.; KANO, N.; IMAIZUMI, H. Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata Prefecture by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Geochemistry*, v. 23, n. 10, p. 2955-2960, 2008.
- SCHÜLER, D.; BUCHERT, M.; LIU, R.; DITTRICH, S.; MERZ, C. Study on rare earths and their recycling: Darmstadt, Germany, Öko-Institut e.V., January, 2011, 162 p. Disponível em: <http://www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf>. Acesso: outubro 2016.
- SELVAN, A., CHALLARAJ EMMANUEL, E. S., ANANDKUMAR, B., MARUTHAMUTHU, S., PALANISWAMY, N. Studies on the distribution of bacterial isolates in rare earth environment. *Journal of Environmental Biology*, v. 33, n. 1, p. 143-148, 2012.
- SERRANO, M. J. G.; SANZ, L. F. A.; NORDSTROM, D. K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, v. 165, n. 3, p. 167-180, 2000.

- SHEN, J.; DUVNJAK, Z. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 11, p. 3446-3454, 2005.
- SOUZA, J. I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I. H.; PIRES-ZOTTARELLI, C. L. A.; SCHOENLEIN, N. C. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). *Acta Botanica Brasilica*, v. 22, n. 1, p. 217-223, 2008.
- SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- STANLEY, J. K.; BYRNE, R. H. The influence of solution chemistry on REE uptake by *Ulva lactuca* L. in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, n. 6, p. 1587-1595, 1990.
- TAKAHASHI, Y.; CHATELLIER, T. 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.
- TAKAHASHI, Y.; YAMAMOTO, M.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, K. EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 5443-5462, 2010.
- TEXIER, A. C.; ANDRÈS, Y.; FAUR-BRASQUET, C.; Le CLOIREÇ, P. Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n. 1, p. 489-495, 1999.

- 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.
- TSURUTA, T. Removal and recovery of uranyl ion using various microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 94, n. 1, p. 23-28, 2002.
- TSURUTA, T. Separation of rare earth elements by microorganisms. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, v. 6, p. 81-84, 2005
- TSURUTA, T. Bioaccumulation of uranium and thorium from the solution containing both elements using various microorganisms. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, p. 1312-1315, 2006a.
- TSURUTA, T. Selective accumulation of light or heavy rare earth elements using gram-positive bacteria. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 52, p. 117-122, 2006b.
- TSURUTA, T. Accumulation of rare earth elements in various microorganisms. *Journal of Rare Earths*, v. 25, p. 526-532, 2007.
- ZIMMERMANN, M.; WOLF, K. Biosorption of metals. In: ESSER, K.; BENNETT, J. W. *The Mycota: A comprehensive treatise on fungi as experimental systems for basic and applied research*. Heidelberg, Germany. Springer-Verlag, p. 355-366, 2002.
- ZINNER, L. B. Produção e aplicações das terras-raras. Um campo pouco explorado no Brasil. *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982.

- ZOUBOLIS, 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. 9, p. 909-916, 2004.
- VERA, Y. M. Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. *Série Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2015.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; SATHISHKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. *Desalination*, v. 265, n. 1, p. 54-59. 2011.
- VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y-S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 266-291, 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; SATHISHKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, R. Biosorption of lanthanum, cerium, europium, and ytterbium by a brown marine alga, *Turbinaria conoides*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 9, p. 4405-4411, 2010.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; SATHISHKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. *Desalination*, v. 265, n. 1, p. 54-59, 2011.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, v. 160, p. 283-296, 2015.

- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J. Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions. *Journal of Rare Earths*, v. 33, n. 11, p. 1196-1203, 2015.
- VLACHOU, A.; SYMEOPOULOS, B. D.; KOUTINAS, A. A. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells. *Radiochimica Acta*, v. 97, p. 437-441, 2009.
- VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. *Trends in Biotechnology*, v. 5, n. 4, p. 96-101, 1987.
- XIAO-JUN, Y.; XIAO-LIN, H.; BIAO, S.; XIAO, F.; LI-JUN, H. Element composition of *Sargassum thunbergii*. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, v. 16, n. 2, p. 189-192, 1998.
- XU, S.; ZHANG, S.; CHEN, K.; HAN, J.; LIU, H.; WU, K. Biosorption of La^{3+} and Ce^{3+} by *Agrobacterium* sp. HN1. *Journal of Rare Earths*, v. 29, n. 3, p. 265-270, 2011.
- WAINWRIGHT, M. Fungi in environmental biotechnology. Pp. 81-101. In: WAINWRIGHT, M. (ed.). *An Introduction to Fungal Biotechnology*. Chichester, John Wiley and Sons. 1992.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.
- ZHANG, Y.; LIU, W.; XU, M.; ZHENG, F.; ZHAO, M. Study of the mechanisms of Cu^{2+} biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1, p. 1085-1093, 2010.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2015, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 300 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA- 89–**Estudo de remoção do íon cobre por meio de bioissorção usando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*)**. Jéssica mesquita do Nascimento, Selma Gomes Ferreira Leite e Andréa Camardella de Lima Rizzo, 2016.

STA-88 –**Separação seletiva de zinco em efluentes industriais empregando extração por solvente**. Flávio de Almeida Lemos e Roosevelt de Almeida Fernandes, 2015.

STA-87 – **Drenagem ácida aspectos ambientais – Uma revisão**. Vicente Paulo de Souza, 2015.

STA-86 – **Avaliação de risco à saúde humana da aplicação de resíduos gerados na lavra e beneficiamento do mármore Bege Bahia como carga no setor polimérico**. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Cristiane Andrade de Lima e Tatiana da Costa Reis Moreira, 2015.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 38 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.