



BIOADSORÇÃO DE TERRAS-RARAS USANDO BIOMASSA RESIDUAL DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA ALGA *Sargassum filipendula*

HELOISA P. S. COSTA¹, TALLES B. COSTA¹, MEURIS G. C. SILVA¹, MELISSA G. A. VIEIRA^{1*}

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos
*e-mail: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO – A recuperação de metais terras-raras em fontes secundárias é de interesse econômico e ambiental no contexto da economia circular, recuperando recursos já extraídos em fontes primárias em um novo ciclo produtivo. A técnica de bioadsorção é um método viável para a recuperação destes metais em baixas concentrações. O uso de adsorventes derivados de materiais biológicos é uma alternativa promissora para este fim. A biomassa residual proveniente da extração sólido-líquido de alginato de algas marrons se destaca para a remoção de uma ampla gama de metais. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a bioadsorção de íons terras-raras utilizando o resíduo algal proveniente da alga marrom *S. filipendula*. Os diagramas de especificação metálica obtidos por simulação mostraram que as terras-raras se encontram em sua forma iônica trivalente solúvel na faixa de pH entre 4,5 e 5,0. O ensaio de afinidade adsorptiva do bioadsorvente pelos íons terras-raras mostrou que a biomassa apresentou a seguinte ordem de afinidade adsorptiva: Nd^{3+} (0,888 mmol/g) > Ce^{3+} (0,733 mmol/g) > La^{3+} (0,728 mmol/g) > Dy^{3+} (0,721 mmol/g) > Yb^{3+} (0,684 mmol/g) > Y^{3+} (0,673 mmol/g). Estes resultados indicam um potencial uso deste material para recuperação de terras-raras em efluentes.

INTRODUÇÃO

Os metais terras-raras (TR) compreendem 17 elementos com características metálicas similares e incluem lantanídeos, ítrio e escândio. Esses metais caracterizam-se por suas propriedades metalúrgicas, ópticas e eletrônicas (Elbasher *et al.*, 2021). Essas características fazem com que os TR sejam amplamente utilizados para diversas finalidades industriais, sendo sua principal aplicação a manufatura de dispositivos eletrônicos. Além disso, suas aplicações incluem a produção de ímãs permanentes, lasers, sensores e catalisadores para craqueamento e oxidação (Costa *et al.*, 2020). Sendo assim, os TR possuem grande importância para os setores de energia e alta tecnologia, com a China controlando 99% da produção mundial desses metais. Apesar de relativamente abundantes na crosta terrestre, a

obtenção dos metais terras-raras por mineração é dificultosa, tendo em vista que sua concentração média em minérios varia entre 150 e 220 ppm (Kamenopoulos *et al.*, 2016; Long *et al.*, 2012).

Dessa forma, a extensiva utilização desses metais associada à sua dificultosa obtenção torna necessário o desenvolvimento de rotas alternativas para a recuperação de TR de várias fontes, incluindo dispositivos eletrônicos descartados e efluentes industriais contaminados com traços desses metais (Kegl *et al.*, 2020). A recuperação de metais terras-raras pode ser realizada por diversos métodos como, adsorção, precipitação química, troca iônica e extração líquido-líquido.

Dentre as tecnologias disponíveis, a adsorção se destaca principalmente por ser um processo eficaz para a captura de íons metálicos em baixas concentrações em meio aquoso, além disso o sistema adsorptivo possui aparato

simples, sendo um processo de baixo custo quando comparado aos demais (Chen *et al.*, 2022). A avaliação do material adsorvente utilizado é considerada como fator crucial para a análise da viabilidade e eficácia da adsorção (Costa *et al.*, 2021a).

Convencionalmente, os materiais adsorventes utilizados nesse processo incluem carvão ativado, zeólitas, sílica gel e resinas poliméricas sintéticas. Resultados satisfatórios para a adsorção de TRs por esses materiais têm sido relatados na literatura nas últimas décadas (Wang *et al.*, 2013). Entretanto, tendo em vista a importância do desenvolvimento de processos mais sustentáveis, sistemas de bioadsorção utilizando materiais biológicos como adsorventes tem recebido muito destaque (Costa *et al.*, 2021b).

A bioadsorção é considerada um processo promissor para a recuperação e concentração de metais de alta demanda e/ou de alto valor agregado. Para a remoção de TR é requerido que o bioadsorvente apresente alta seletividade, altas taxas de adsorção e dessorção, durabilidade, resistência mecânica e alta capacidade adsorvente (Costa *et al.*, 2020). Na literatura estudos relatam a captura eficaz de diferentes íons terras-raras por diversos bioadsorventes. Algas, biomassas de microrganismos e resíduos agroindustriais são amplamente investigados para a recuperação desses metais.

As algas se destacam para essa aplicação, e isso está diretamente relacionado ao alginato presente em sua composição estrutural. Esse biopolímero é considerado o principal responsável pelo mecanismo de bioadsorção de metais (Davis *et al.*, 2003). Costa *et al.* (2021a) desenvolveram biocompósitos à base de sericina e alginato para a remoção de itérbio em baixas concentrações. Além disso, esse mesmo biomaterial também se mostrou eficiente para a captura de lântanio e disprósio (Costa *et al.*, 2021b, 2021c). Vijayaraghavan *et al.* (2010) investigaram a aplicação da alga marrom *Turbinaria conoides* para a bioadsorção de lântanio, cério, európio e itérbio. Os autores atingiram percentuais de remoção acima de 80% para todos os TR estudados.

Apesar de sua alta eficiência para processos adsorventes, as algas, e especificamente o alginato em sua composição,

possuem extensivas aplicações industriais, podendo ser considerados produtos com alta competitividade comercial. Por isso, cresce o interesse em estudar a viabilidade da utilização do resíduo resultante da extração sólido-líquido de alginato como material adsorvente (Barbot *et al.*, 2015; Horn *et al.*, 2000). O resíduo obtido conserva em sua estrutura grupos funcionais originais da alga, como carboxílicos e sulfônicos, que favorecem o processo de adsorção (Cardoso *et al.*, 2017). Diferentes estudos na literatura relatam que esse resíduo possui alto potencial para a bioadsorção de metais em geral, incluindo alumínio, cromo, zinco e prata (Cardoso *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2021d; Costa *et al.*, 2022; Freitas *et al.*, 2020).

Neste contexto, o presente trabalho visou investigar o potencial do resíduo gerado na extração sólido-líquido de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula* para a recuperação de íons terras-raras. Este estudo envolveu a avaliação da afinidade adsorvente entre o resíduo obtido e os metais lântanio, cério, neodímio, disprósio, itérbio e ítrio.

MATERIAL E MÉTODOS

Extração do alginato e preparo do bioadsorvente

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, litoral norte do estado de São Paulo. O pré-tratamento da biomassa foi realizado seguindo a metodologia descrita por Costa (2019a). A alga foi lavada, seca em estufa por 48 horas a 60 °C, e, por fim, triturada e peneirada, visando à obtenção de partículas com diâmetro médio de 0,737 mm. A extração do alginato foi realizada conforme a metodologia descrita por McHugh (1987), onde, inicialmente, 15 g de alga seca foram colocados em contato com 500 mL de formaldeído 0,4% (v/v) durante 30 minutos sob agitação constante de 500 rpm. Esta etapa tem o objetivo de clarificar e remover compostos fenólicos presentes na alga. Para realizar a remoção dos compostos fenólicos remanescentes, o material foi lavado com água deionizada e misturado com uma solução de 500 mL de ácido clorídrico com concentração de 0,1 mol/L. A mistura ficou sob agitação constante de 500 rpm por 2 horas.

A extração do alginato foi realizada utilizando 350 mL de carbonato de sódio 2% (m/v), com agitação e temperatura constantes de 500 rpm e 60 °C, por 5 horas. Como resultado desta etapa uma mistura viscosa foi obtida. Em seguida, essa mistura foi filtrada manualmente utilizando filtro de polipropileno. O retido (resíduo) foi lavado com água deionizada e filtrado com o auxílio de bomba à vácuo, de forma que todo o alginato fosse efetivamente extraído. O resíduo foi seco na estufa a 60 °C por 24 horas. Após a secagem, o biomaterial obtido (RES) foi pesado e o rendimento do processo (R_{RES} , %) foi calculado analisando a massa final de resíduo obtido (m_{final}) em relação à massa inicial de alga utilizada ($m_{inicial}$), como representado na Equação 1. Por fim, o resíduo foi triturado e peneirado para a uniformização do tamanho das partículas ($\approx 0,737$ mm). A Figura 1 representa as etapas envolvidas no processo de extração sólido-líquido de alginato da alga *S. filipendula*.

$$R_{RES} = \left(\frac{m_{final\ de\ resíduo\ seco}}{m_{inicial\ de\ alga\ seca}} \right) \times 100 \quad (1)$$



Figura 1: Etapas do processo de extração de alginato: (a) *S. filipendula* seca, (b) solução de alginato extraída, (c) alginato precipitado, (d) resíduo úmido, (e) resíduo seco. (Adaptado de: Costa *et al.*, 2022).

Preparo das soluções de íons terras-raras

As soluções metálicas foram preparadas utilizando água deionizada e sais de nitrato dos íons terras-raras: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Dinâmica), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Neon), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Sigma-Aldrich), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Sigma-Aldrich), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Sigma-Aldrich) e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Sigma-Aldrich). A concentração das soluções foi determinada por espectrofotometria UV-Visível.

Diagramas de especiação metálica

A especiação metálica fornece informações sobre a distribuição das espécies químicas presentes na solução metálica em relação ao pH do meio. Tais informações são importantes para determinar a faixa de pH em que serão realizados os ensaios de bioadsorção, de modo que se evite a precipitação do metal. Os diagramas de especiação metálica em função do pH foram obtidos para os metais terras-raras La, Ce, Nd, Dy, Yb e Y variando o pH entre 0 a 14, usando o *software* Visual MINTEQ 3.1. As razões estequiométricas dos sais de metais terras-raras foram consideradas para a análise de especiação.

Ensaio de afinidade adsortiva

A fim de determinar a capacidade adsortiva do biomaterial proposto com os metais terras raras La, Ce, Nd, Dy, Yb e Y, ensaios de afinidade foram realizados utilizando RES com dosagem de 1 g/L em 50 mL de solução monocomposta de íon terra-rara com concentração inicial de 1 mmol/L. Os experimentos foram realizados em *shaker* com agitação constante de 200 rpm, por 24 horas em temperatura de 25 °C. O pH da mistura foi controlado e mantido abaixo do ponto de precipitação dos metais, determinado previamente pelos diagramas de especiação metálica gerados. Após o ensaio de adsorção, as soluções foram filtradas e a concentração final da solução será determinada por UV-visível empregando o método proposto por Mukherji (1966) e adaptado por Costa *et al.* (2019b). Na metodologia adotada, o reagente alaranjado de xilenol é utilizado como indicador metalocromico em um sistema tamponado, dessa forma, 2 mL da solução filtrada foram adicionadas a 3 mL de alaranjado de xilenol

($4,5 \times 10^{-4}$ mol/L) e a mistura foi completada com solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (0,1 mol/L) em pH 5,6 até atingir o volume final de 10 mL. O complexo obtido foi analisado por espectrofotômetro de UV-visível utilizando comprimento de onda de 575 nm.

Os resultados foram analisados em função da capacidade de adsorção (q_{eq} , mmol/g) do resíduo e do percentual de remoção (%R) dos íons terras-raras, utilizando as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))V}{m} \quad (2)$$

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

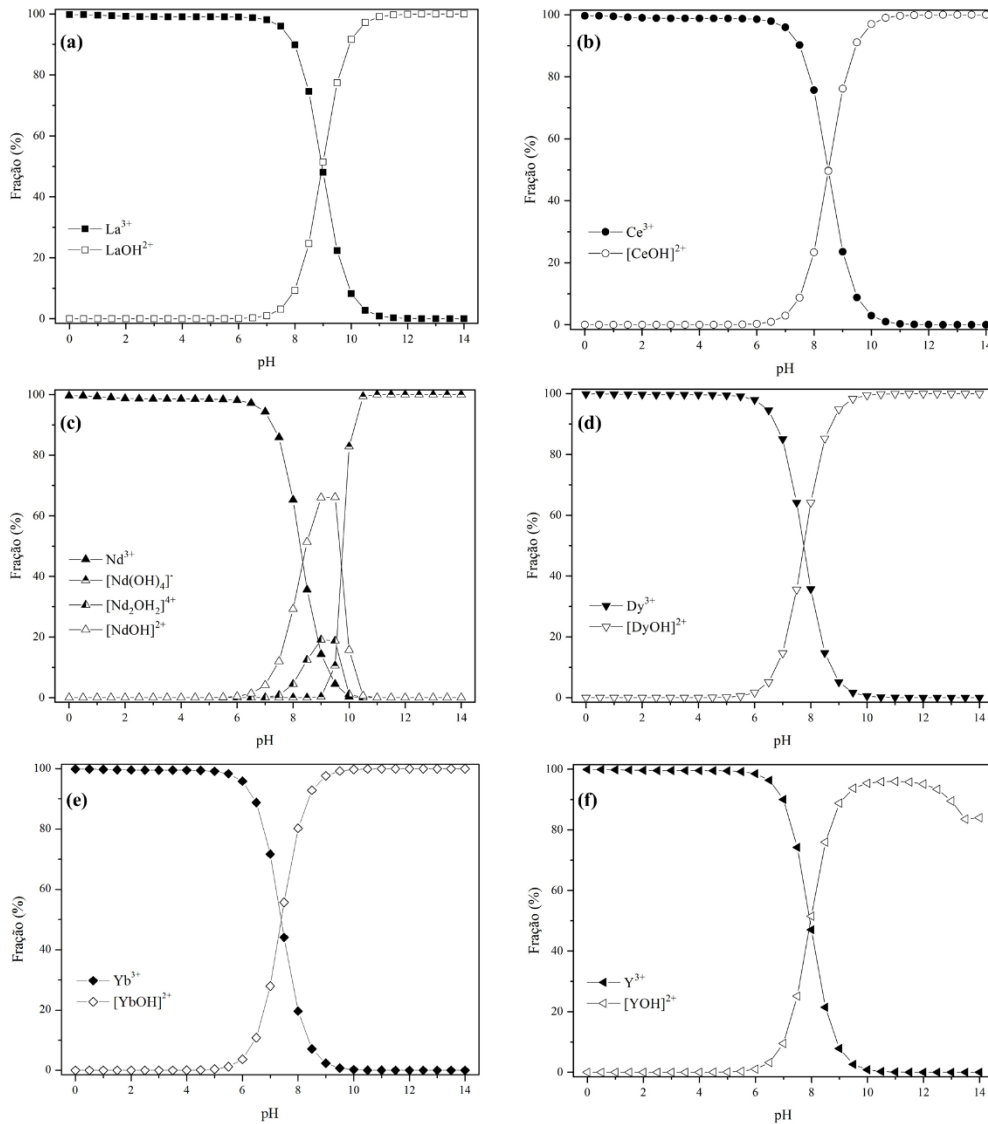


Figura 2: Diagramas de especiação metálica obtidos para o lantânio (a), cério (b), neodímio (c), disprósio (d), itérbio (e) e ítrio (f).

Sendo que, C_0 representa a concentração inicial dos íons terras-raras (mmol/L), C_{eq} a concentração final no equilíbrio (mmol/L), V é o volume da solução metálica utilizada no ensaio (L) e m a massa de bioadsorvente utilizado (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Especiação metálica

A condição adequada de pH a ser utilizada nos ensaios de afinidade adsorptiva entre as terras-raras (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+}) e o RES foi obtida por simulação. Os diagramas de especiação metálica em função do pH são apresentados na Figura 2.

De acordo com a Figura 2, observa-se que a fração iônica trivalente solúvel dos íons lantanídeos (Ln^{3+}) ocorre em pH inferior a 6,0 para os íons La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+} , pH inferior a 5,5 para o Y^{3+} e pH inferior a 5,0 para o Dy^{3+} e Yb^{3+} . Acima destes valores de pH ocorre hidrólise e formação das espécies $[\text{LaOH}]^{2+}$, $[\text{CeOH}]^{2+}$, $[\text{NdOH}]^{2+}$, $[\text{NdOH}]^{2+}$, $[\text{Nd}_2\text{OH}_2]^{4+}$, $[\text{Nd}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{YbOH}]^{2+}$ e $[\text{YOH}]^{2+}$.

Além disso, pode ocorrer a precipitação química das terras-raras acima destes valores de pH. Portanto, para investigar a afinidade adsortiva das terras-raras pelo RES o pH foi ajustado e controlado entre 4,5 a 5,0. Todos os ensaios foram realizados na mesma faixa de pH para garantir a comparação entre os resultados obtidos. Esta faixa de pH entre 4,5 a 5,0 está de acordo com estudos reportados na literatura para remoção de terras-raras (Palmieri *et al.*,

2002; Torab-Mostaedi *et al.*, 2015; Costa *et al.*, 2021a; Costa *et al.*, 2021b).

Estudo de afinidade adsortiva

O rendimento da extração do alginato da alga marinha *S. filipendula*, (RES) foi de aproximadamente 38,09%, estando de acordo com a faixa de alginato presente em algas marrons (10 a 40%) (Davis *et al.*, 2003). Bertagnolli *et al.* (2014) e Kleinübing *et al.* (2012) obtiveram rendimentos de aproximadamente 17% na extração de alginato da *S. filipendula* coletada na mesma região do litoral de São Paulo. A fim de avaliar o potencial do RES na remoção de terras-raras foram realizados testes de afinidade adsortiva. O percentual de remoção (%R) e a capacidade de adsorção (q_e) variaram de acordo com o metal terra-rara investigado. Os resultados são apresentados na Figura 3.

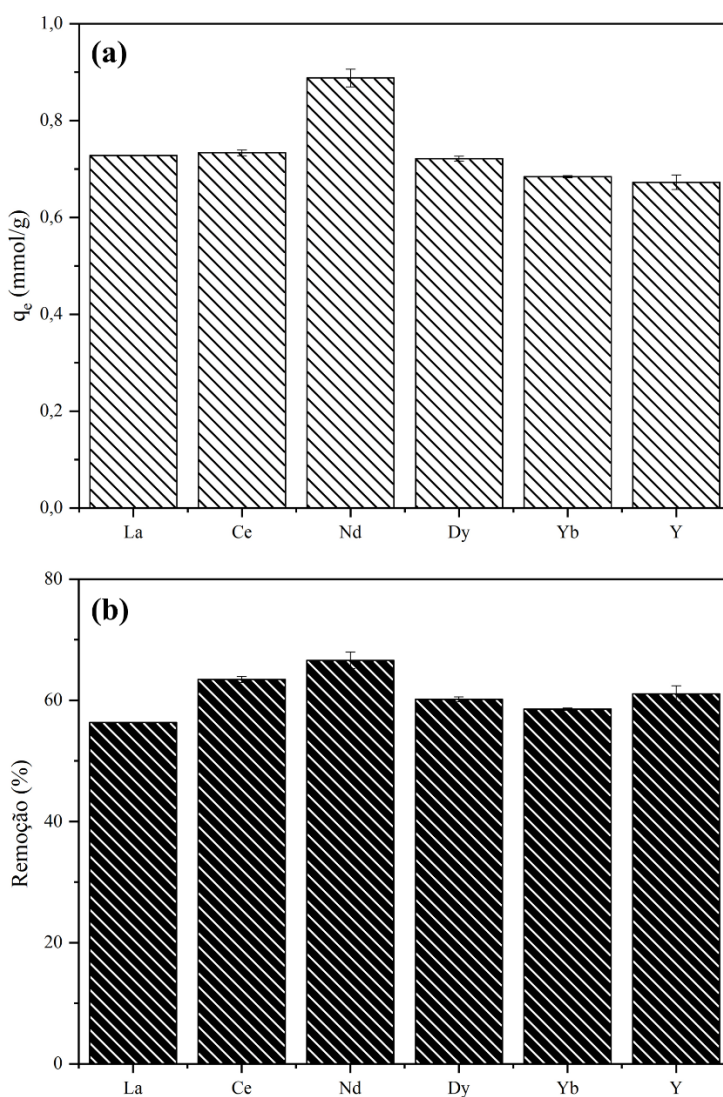


Figura 3: Afinidade adsortiva do RES pelos íons lantanídeos La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+} , expressos em percentual de remoção (a) e capacidade de adsorção (b).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3 (a), observa-se que o RES apresentou maior capacidade de adsorção para os íons terras-raras leves (La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+}) em relação aos íons terras-raras pesados (Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+}). O RES apresentou capacidade de adsorção de $0,888 \pm 0,018$, $0,733 \pm 0,006$, $0,728 \pm 0,001$, $0,721 \pm 0,005$, $0,684 \pm 0,002$ e $0,673 \pm 0,015$ mmol/g para os íons terras-raras Nd^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+} , respectivamente. Enquanto, os percentuais de remoção variaram de $66,62 \pm 1,36$, $63,46 \pm$

$0,50$, $61,09 \pm 1,36$, $60,17 \pm 0,42$, $58,55 \pm 0,21$ e $56,35 \pm 0,65\%$ para Nd^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+} , respectivamente.

Costa *et al.* (2021c) também avaliaram a afinidade de esferas de sericina-alginato reticuladas com álcool polivinílico (SAPVA), éter diglicídico de polietilenoglicol (SAPEG) e proantocianidinas (SAPAs) na captura das terras-raras La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} . As capacidades de adsorção estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Desempenho de diferentes biossorventes na remoção de metais terras-raras.

Biossorvente	Metais	Capacidade adsortiva no equilíbrio (q_e , mmol/g)	Referência
SAPVA	La^{3+}	0,280	COSTA <i>et al.</i> , 2021c
	Ce^{3+}	0,291	
	Nd^{3+}	0,293	
	Dy^{3+}	0,287	
	Yb^{3+}	0,279	
	Y^{3+}	0,282	
SAPEG	La^{3+}	0,277	
	Ce^{3+}	0,291	
	Nd^{3+}	0,293	
	Dy^{3+}	0,288	
	Yb^{3+}	0,277	
	Y^{3+}	0,281	
SAPAs	La^{3+}	0,243	
	Ce^{3+}	0,263	
	Nd^{3+}	0,260	
	Dy^{3+}	0,258	
	Yb^{3+}	0,250	
	Y^{3+}	0,256	
RES	La^{3+}	0,888	Presente estudo
	Ce^{3+}	0,733	
	Nd^{3+}	0,728	
	Dy^{3+}	0,721	
	Yb^{3+}	0,684	
	Y^{3+}	0,673	

As capacidades de adsorção obtidas para as esferas de SAPVA e SAPEG foram estatisticamente semelhantes, enquanto para as partículas de SAPAs, as capacidades de adsorção foram inferiores. Comparado ao presente estudo, o RES apresentou capacidade de adsorção no equilíbrio cerca de 3 vezes

maior que as partículas de sericina-alginato reticuladas. Esses resultados sugerem que o RES possui elevado potencial para remoção de íons terras-raras em meio aquoso. Embora alta capacidade de adsorção seja desejável, também é necessário levar em conta os custos de preparação do biomaterial. Nesse aspecto, a

utilização da biomassa residual da extração de alginato da alga *S. filipendula* é vantajosa, pois os custos envolvidos são baixos e sua biomassa é naturalmente disponível e renovável (Freitas *et al.*, 2018).

O elevado desempenho alcançado pelo RES na remoção dos íons terras-raras pode estar relacionado à presença de grupos ionizáveis (grupos carboxila dos ácidos gulurônico e manurônico), grupos hidroxila e grupos sulfonato que participam ativamente do processo de adsorção (Costa *et al.*, 2018). Os diferentes grupos funcionais se apresentam como sítios de ligação aos íons terras-raras e são responsáveis pela capacidade de adsorção de cada espécie de alga. De acordo com a terminologia de Pearson (1963), como os lantanídeos são considerados ácidos fortes, estes íons terras-raras irão se ligar preferencialmente com bases fortes que contenham oxigênio (O) como átomo doador de elétrons. Isso significa que os terras-raras se ligam fracamente com bases fracas, como aquelas que têm enxofre (S) ou fosforo (P) como doadores de elétrons. Dentre os ligantes na superfície das algas, o ligante dominante que contém ao menos um átomo de O doador são os grupos carboxila e hidroxila (Birungi e Chirwa, 2014; Costa *et al.*, 2021a).

Para ocorrer a ligação terra-rara/alga é necessário o deslocamento de cátions leves preexistentes, sendo os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} os principais deles (Costa *et al.*, 2018). Diniz e Voleski (2005) mostraram que a troca iônica entre os íons Ca^{2+} presente na alga *Sargassum polycystum* e os íons terras-raras La^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} ocorre na proporção 1:1. A análise de espectroscopia de raios X com dispersão de energia realizada por Vijayaraghavan *et al.* (2010) também mostrou que houve diminuição dos picos de Ca^{2+} presentes na superfície da alga *Turbinaria conoides* quando novos picos de La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} adsorvidos estavam presentes. O mecanismo de troca iônica também foi investigado na captura de metais tóxicos (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) e liberação de cátions leves (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) pelo RES, onde o Na^+ foi o íon metálico leve mais liberado (Cardoso *et al.*, 2017).

Além disso, a afinidade adsortiva entre diferentes metais tóxicos (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ,

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , e Ag^+) e o RES também foi investigada por Cardoso *et al.* (2017) e Costa *et al.* (2021d). Os autores encontraram maiores capacidades de adsorção no equilíbrio para os cátions trivalentes Al^{3+} ($0,383 \pm 0,001$ mmol/g) e Cr^{3+} ($0,110 \pm 0,006$ mmol/g), seguindo pelos cátions divalentes Cu^{2+} ($0,090 \pm 0,002$ mmol/g), Zn^{2+} ($0,070 \pm 0,012$ mmol/g), Cd^{2+} ($0,070 \pm 0,004$ mmol/g), Pb^{2+} ($0,050 \pm 0,005$ mmol/g), Ni^{2+} ($0,040 \pm 0,004$ mmol/g), e o cátion monovalente Ag^+ ($0,030 \pm 0,004$ mmol/g). Comparando com o desempenho do RES alcançado neste estudo, observa-se que houve maior afinidade adsortiva da biomassa residual da extração de alginato pelas terras-raras em relação aos metais tóxicos. Este resultado sugere que o RES apresenta maior seletividade para íons terras-raras em relação a outros íons metálicos concorrentes. De fato, esse fenômeno pode estar relacionado à eletronegatividade dos íons metálicos, à formação de complexos, à constante de estabilidade, à relação massa-carga e ao tamanho dos íons hidratados (Zhou *et al.*, 2015). Este comportamento também foi consistente com outros estudos relatados na literatura (Awual *et al.*, 2017; Lou *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021).

Finalmente, os resultados obtidos nos ensaios de afinidade adsortiva indicam um potencial uso do RES para a recuperação de terras-raras presentes em fontes secundárias. Estudos subsequentes são altamente recomendados para avaliar os parâmetros que influenciam a adsorção (e.g., efeito do pH, dosagem, concentração inicial, temperatura, rotação), cinética e equilíbrio de adsorção, troca iônica, dessorção e regeneração, bem como ensaios contínuos em coluna de leito fixo, visando à recuperação de frações ricas em terras-raras, reutilização do RES e posterior escalonamento do sistema.

CONCLUSÃO

O ensaio de afinidade adsortiva do RES pelos íons terras-raras mostrou que a biomassa apresentou maior capacidade de adsorção para as terras-raras leves (La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+}) em relação às terras-raras pesados (Dy^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+}) em condições de pH entre 4,5 a 5,0. A seguinte ordem de afinidade adsortiva foi

encontrada: Nd^{3+} (0,888 mmol/g) > Ce^{3+} (0,733 mmol/g) > La^{3+} (0,728 mmol/g) > Dy^{3+} (0,721 mmol/g) > Yb^{3+} (0,684 mmol/g) > Y^{3+} (0,673 mmol/g). Estes resultados indicam um potencial uso da biomassa residual da extração de alginato de algas marinhas para a remoção e recuperação de terras-raras em fontes secundárias como os efluentes industriais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (2019/11353-8, 2017/18236-1), à CAPES (88887.200617/2018-00) e ao CNPq (152592/2022-9, 308046/2019-6) pelo apoio financeiro para a realização dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AWUAL, M. R., ALHARTHI, N. H., OKAMOTO, Y., KARIM, M. R., HALIM, M. E., HASAN, M. M., RAHMAN, M. M., ISLAM, M. M., KHALEQUE, M. A., SHEIKH, M. C. (2017) Ligand field effect for dysprosium(III) and lutetium(III) adsorption and EXAFS coordination with novel composite nanomaterials, *Chemical Engineering Journal*, Vol 320, p. 427 – 435.
- BARBOT, Y. N., THOMSEN, C., THOMSEN, L., BENZ, R. (2015), Anaerobic Digestion of *Laminaria japonica* Waste from Industrial Production Residues in Laboratory- and Pilot-Scale, *Marine Drugs*, Vol 13, p.5947-5975.
- BERTAGNOLLI, C., SILVA, M. G. C., GUIBAL, E. (2014), Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*, *Chemical Engineering Journal*, Vol 237, p. 362 – 371.
- BIRUNGI, Z. S., CHIRWA, E. M. N. (2014), The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis, *Bioresource Technology*, Vol 160, p.43 – 51.
- CARDOSO, S. L., COSTA C. S. D., SILVA M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2020), Insight into zinc(II) biosorption on alginate extraction residue: Kinetics, isotherm and thermodynamics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 8, p.103629.
- CARDOSO, S. L., COSTA, C. S. D., NISHIKAWA, E., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2017), Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger, *Journal of Cleaner Production*, Vol 165, p. 491 – 499.
- CHEN, Z., LI Z., CHEN J., KALLEM P., BANAT F., QIU H. (2022), Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 10, p.107104.
- COSTA, C. S. D. (2019a), Bioadsorção multicompostas de cromo(III), níquel(II) e zinco(II) utilizando resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente, FEQ/UNICAMP – Campinas – SP, 200p. (tese de doutorado).
- COSTA, C. S. D., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2018), Investigation of the simultaneous biosorption of toxic metals through a mixture design application, *Journal of Cleaner Production*, Vol 200, p. 890 – 899.
- COSTA, H. P. S., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2021d), Application of alginate extraction residue for Al(III) ions biosorption: a complete batch system evaluation, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 28, p. 51826–51840.
- COSTA, T. B., DA SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2019b), Evaluation of Metal Affinity of Lanthanum using different alternative bio/adsorbent, *Chemical Engineering Transactions*, Vol 74, p.1129 – 1134.
- COSTA, T. B., SILVA M. G. C., VIEIRA M. G. A. (2020), Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications, *Journal of Rare Earths*, Vol 38, p.339-355.

- COSTA, T. B., SILVA T. L., COSTA C. S. D., SILVA M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2022), Chromium adsorption using *Sargassum filipendula* algae waste from alginate extraction: Batch and fixed-bed column studies, *Chemical Engineering Journal Advances*, Vol 11, p.100341.
- COSTA, T. C., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2021a), Development of a natural polymeric bioadsorbent based on sericin, alginate and poly(vinyl alcohol) for the recovery of ytterbium from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, Vol 279, p. 123555.
- COSTA, T. C., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2021b), Lanthanum biosorption using sericin/alginate particles crosslinked by poly(vinyl alcohol): Kinetic, cation exchange, and desorption studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 9, p. 105551.
- COSTA, T. C., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A. (2021c), Biosorption of rare-earth and toxic metals from aqueous medium using different alternative biosorbents: evaluation of metallic affinity, *Environmental Science and Pollution Research*.
- DAVIS, T. A., VOLESKY B., MUCCI A. (2003), A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae, *Water Research*, Vol 37, p.4311-4330.
- DINIZ, V., VOLESKY, B. (2005), Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass, *Water Research*, Vol 39, p.239 – 247.
- ELBASHIER, E., MUSSA A., HAFIZ M., HAWARI A. H. (2021), Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview, *Hydrometallurgy*, Vol 204, p. 105706.
- FREITAS, G. R., VIEIRA M. G. A., SILVA M. G. C. (2020), Characterization and biosorption of silver by biomass waste from the alginate industry, *Journal of Cleaner Production*, Vol 271, p.122588.
- FREITAS, G. R., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C. (2018), Batch and Fixed Bed Biosorption of Copper by Acidified Algae Waste Biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 57, p.11767 – 11777.
- HORN, S. J., AASEN, I. M., ØSTGAARD, K. (2000), Ethanol production from seaweed extract, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Vol 25, p.249-254.
- KAMENOPOULOS, S. N., SHIELDS, D., AGIOUTANTIS, Z. (2016), Chapter 6 - Sustainable Development Criteria and Indicators for the Assessment of Rare Earth Element Mining Projects. In: DE LIMA, I. B., FILHO, W. L. (eds). *Rare Earths Industry*. Elsevier, p.87-109.
- KEGL, T., KOŠAK A., LOBNIK A., NOVAK Z., KOVAČ KRALJ A., BAN I. (2020), Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 386, p.121632.
- KEITH, L., VAN GOSEN B., KOLEY N., CORDIER D. (2010), *The Principal Rare Earth Element Deposits of the United States—A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geology Survey (USGS), p. 131-155, Springer, Dordrecht.
- KLEINÜBING, S. J., GUIBAL, E., SILVA, E. A., SILVA, M. G. C. (2012), Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*, *Chemical Engineering Journal*, Vol 184, p. 16 – 22.
- LONG, K.R., VAN GOSEN, B.S., FOLEY, N.K., CORDIER, D. (2012). *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*. In: SINDING-LARSEN, R., WELLMER, F. W. (eds). *Non-Renewable Resource Issues. International Year of Planet Earth*. Springer, p. 131–155.
- LOU, Z., XIAO, X., HUANG, M., WANG, Y., XING, Z., XIONG, Y. (2019) Acrylic acid-functionalized metal-organic frameworks for Sc(III) selective adsorption, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol 11, p. 11772 – 11781.

- MCHUGH, D. J. (1987), Production, properties and uses of Alginates. FAO Fisheries Technical Papers, p.58-115.
- MUKHERJI, A. K. (1966), Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and the rare earths with Xylenol Orange, *Microchemical Journal*, Vol 11, p.243 – 254.
- PALMIERI, M. C., VOLESKY, B., GARCIA, O. (2002), Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system, *Hydrometallurgy*, Vol 67, p.31 – 36.
- PEARSON, R. G. (1963), Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society*, Vol 85, p. 3533 – 3539.
- TORAB-MOSTAEDI, M., ASADOLLAHZADEH, M., HEMMATI, A., KHOSRAVI, A. (2015), Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Research on Chemical Intermediates*, Vol 41, p.559 – 573.
- VIJAYARAGHAVAN, K., SATHISHKUMAR, M., BALASUBRAMANIAN, R. (2010), Biosorption of lanthanum, cerium, europium, and ytterbium by a brown marine alga, *Turbinaria conoides*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 49, p.4405 – 4411.
- WANG, F., ZHAO J., WEI X., HUO F., LI W., HU Q., LIU H. (2013), Adsorption of rare earths (III) by calcium alginate–poly glutamic acid hybrid gels, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol 89, p.969-977.
- ZHANG, L., WANG, C., YANG, R., ZHOU, G., YU, P., SUN, L., HAO, T., WANG, J., LIU, Y. (2021) Novel environment-friendly magnetic bentonite nanomaterials functionalized by carboxymethyl chitosan and 1-(2-pyridinylazo)-2-naphthaleno for adsorption of Sc(III), *Applied Surface Science*, Vol 566, p. 150644.
- ZHOU, G., LIU, C., TANG, Y., LUO, S., ZENG, Z., LIU, Y., XU, R., CHU, L. (2015) Sponge-like polysiloxane-graphene oxide gel as a highly efficient and renewable adsorbent for lead and cadmium metals removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, Vol 280, p. 275 – 282.