



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2019

**Marcelo dos Santos
Ladeira Marques da
Costa**

**RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS COM VALOR
COMERCIAL DE ECOSISTEMAS COSTEIROS**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2019

**Marcelo dos Santos
Ladeira Marques da
Costa**

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS COM VALOR COMERCIAL DE ECOSISTEMAS COSTEIROS

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Mar e da Atmosfera, realizada sob a orientação científica da Doutora Cristina Bernardes, Professora Associada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, da Doutora Eduarda Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Doutor Bruno Galinho, Investigador do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Trabalho realizado com a colaboração
da empresa n9ve.

n9ve Nature
Ocean
Value

o júri

presidente

Professor Doutor José M. Castanheira
professor auxiliar do departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale
Investigador Principal, CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental

Professora Doutora Cristina de Almeida Bernardes
professora associada do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

palavras-chave

Macroalgas vivas; elementos terras raras; recuperação; remoção

resumo

O grande desenvolvimento tecnológico tem levado à descarga de grandes quantidades de lixo eletrônico para os ecossistemas marinhos, resultando no aumento da concentração de elementos terras raras, o que pode trazer graves consequências para esses sistemas e conseqüentemente, para o ser humano. Por outro lado, a necessidade de encontrar alternativas ecológicas para a recuperação destes elementos tem sido alvo de atenção por parte de grandes potências mundiais. O objetivo deste trabalho foi a utilização de 6 macroalgas vivas (2 verdes, 2 vermelhas e 2 castanhas) para a remoção e recuperação de La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy e Y de ecossistemas marinhos, usando duas misturas, uma com 9 elementos terras raras e uma segunda onde foram adicionados a estes elementos, 6 elementos potencialmente tóxicos (Cr, Ni, Cu, Cd, Hg e Pb). Os resultados deste trabalho mostraram que a força iônica tem influência na remoção, dependendo da macroalga, do elemento terra rara e da matriz do sistema. Sempre que foram verificadas diferenças, as melhores remoções foram obtidas para a salinidade mais baixa. A seletividade das macroalgas mostrou ser semelhante para os elementos estudados, com o Gd e Eu a serem os elementos mais removidos, e o Ce, Nd e Y os menos removidos. As macroalgas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* mostraram ser as mais eficientes na remoção de elementos terras raras de matrizes complexas, tendo a *Ulva lactuca* ganho destaque na mistura contendo também elementos potencialmente tóxicos, dada a sua conhecida resistência a ambientes contaminados. A alga *Ulva intestinalis* mostrou ter uma melhor capacidade de concentrar os elementos terras raras no seu tecido, obtendo fatores de bioconcentração médios de 3187 e 2914, para as misturas com apenas terras raras, e terras raras com elementos potencialmente tóxicos, respetivamente. A aplicação de modelos cinéticos mostrou que os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich foram os que obtiveram melhores ajustes, pelo que a sorção química foi o principal processo pelo qual ocorreu sorção dos elementos às macroalgas. Através da comparação destes ensaios com um ensaio monoelementar foi possível observar que houve menor remoção por parte das macroalgas nas soluções de mistura, causada possivelmente pela competição dos elementos pelos locais de ligação da superfície das macroalgas. A adição de elementos potencialmente tóxicos levou a uma melhor remoção por parte das algas, comparativamente com a mistura de apenas terras raras, que pode ser devido ao aumento do gradiente de concentração entre a solução e a superfície da alga. A utilização de macroalgas para a remoção e recuperação de elementos terras raras de ecossistemas marinhos revelou ser uma técnica promissora, com remoções acima de 80% para as melhores macroalgas ao fim de 7 dias de exposição. O facto de ser uma técnica mais amiga do ambiente e menos dispendiosa do que as técnicas mais tradicionais até agora utilizadas, faz com que esta seja uma alternativa com grande potencialidade para utilização futura.

keywords

Living macroalgae; rare earth elements; recuperation; removal

abstract

The great technological development has led to the disposal of large quantities of electronic waste into marine ecosystems, resulting in increased concentrations of rare earth elements that can bring serious consequences for these systems and consequently for the human being. The need to find ecological alternatives for the recovery of these elements has been the focus of major world economies. The objective of this work was to use 6 living macroalgae (2 green, 2 red and 2 brown) for the removal and recovery of La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy and Y from marine ecosystems by simulating complex matrices using two mixtures, one with 9 rare earth element and a second one adding 6 potentially toxic elements (Cr, Ni, Cu, Cd, Hg and Pb) to the rare earth's solution. The results of this work showed that the ionic strength has influence on the removal, although it varies depending on the macroalgae, the rare earth element and the matrix of the system. Whenever differences were observed, the best removals were obtained for the lowest salinity. Selectivity of macroalgae was very similar, with Gd and Eu being the most removed elements, and Ce, Nd and Y being the least removed. The macroalgae *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca* and *Gracilaria sp.* showed to be the most efficient in the removal of rare earth elements from complex matrices, with *Ulva lactuca* gaining prominence in the more complex mixture, due to its known resistance to contaminated environments. The algae *Ulva intestinalis* showed a better performance to concentrate the rare earth elements in its tissue, obtaining average bioconcentration factors of 3187 and 2914, for mixtures with only rare earths, and rare earths with potentially toxic elements, respectively. The application of kinetic models showed that the pseudo second order and Elovich models were the ones that obtained the best adjustments, therefore chemisorption was the main process behind the sorption of the elements to the macroalgae. By comparing these experiments with a monoelement assay it was possible to observe that there was less removal by the macroalgae in the mixing solutions, possibly caused by element competition for the macroalgal surface binding sites. The addition of potentially toxic elements led to better algae removal compared to rare earths mixture, which may be due to the increase of the concentration gradient between solution and alga surface. The use of macroalgae for the removal and recovery of rare earth elements from marine ecosystems has proven to be a very promising technique, with removals above 80% for the best macroalgae after 7 days of exposure. The fact that it is a more environment friendly technique and less expensive than the most traditional techniques used so far, makes this an alternative with great potential for future use.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Sistemas aquáticos: ameaças provocadas pela contaminação	1
1.2. Abundância de terras raras.....	3
1.2.1. Características dos elementos terras raras	4
1.2.2. Fontes naturais de terras raras	5
1.2.3. Aplicações das terras raras	6
1.2.4. Reciclagem de terras raras	7
1.2.5. O mercado das terras raras.....	8
1.3. Metodologias para remoção de contaminantes de sistemas aquáticos	9
1.4. Biossorção e bioacumulação de contaminantes	10
1.5. Macroalgas: potencialidade como biossorbentes naturais	12
1.6. Objetivos do trabalho.....	14
2. Materiais e métodos	15
2.1. Reagentes e soluções utilizadas	15
2.2. Recolha e aclimação das macroalgas	15
2.3. Ensaio de bioacumulação	16
2.4. Quantificação das terras raras em solução	17
2.5. Caracterização das macroalgas	18
2.5.1. Percentagem de humidade	18
2.5.2. Quantificação de terras raras presentes nas macroalgas de campo	18
2.6. Análise dos dados	19
2.7. Modelação cinética	20
3. Resultados	22
3.1. Controlo de qualidade dos resultados	22
3.2. Concentração dos elementos terras raras nas algas de campo	24

3.3.	Remoção de terras raras em diferentes condições	24
3.3.1.	Mistura de REEs.....	24
3.3.2.	Mistura de REEs + PTEs	26
3.4.	Efeito da força iônica na sorção de terras raras nas algas.....	28
3.4.1.	Mistura de REEs.....	28
3.4.2.	Mistura REEs + PTEs.....	29
3.5.	Influência do tipo de alga na remoção de elementos terras raras.....	33
3.6.	Seletividade das algas para os elementos terras raras.....	38
3.7.	Cinética de sorção dos elementos terras raras pelas algas <i>Ulva lactuca</i> e <i>Gracilaria sp.</i>	42
3.8.	Influência das misturas de terras raras na remoção de cada elemento.....	45
4.	Discussão.....	56
4.1.	Concentração de terras raras nas macroalgas da Ria de Aveiro	56
4.2.	Influência da força iônica no processo de remoção de terras raras.....	56
4.3.	Identificação da macroalga mais eficiente a remover terras raras	58
4.4.	Modelação cinética do processo de sorção de terras raras.....	60
4.5.	Seletividade das macroalgas na remoção de terras raras	61
4.6.	Efeito da complexidade da matriz na remoção de elementos terras raras	62
5.	Conclusões	65
6.	Referências bibliográficas	67

Índice de figuras

Figura 1 - Procura e aplicações dos elementos terras raras no ano de 2008 (Adaptado de Schuler et al., 2011).....	7
Figura 2 - Procura e fornecimento de óxidos de terras raras desde 2016, com previsão feita até ao ano 2020	8
Figura 3 - Produção de óxidos de terras raras (Adaptado de: Fernandez (2017)).....	9
Figura 4 – Pontos de recolha das macroalgas.....	15
Figura 5 - Componentes maioritários de um ICP-OES	17
Figura 6 – Variação da concentração normalizada nos controlos ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs	23
Figura 7 - Variação da concentração normalizada nos controlos ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs	23
Figura 8 – Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, em situações onde as diferenças entre salinidades foram relevantes na capacidade de remoção das algas.	25
Figura 9 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, em situações onde a salinidade não foi um parâmetro preponderante na capacidade de remoção das algas.....	25
Figura 10 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos em situações onde as diferenças entre salinidades foram relevantes na capacidade de remoção das algas.....	27
Figura 11 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos em situações onde a salinidade não foi um parâmetro preponderante na capacidade de remoção das algas.....	27
Figura 12 - Variação da concentração normalizada de Ce na mistura com 9 terras raras, para todas as algas e para salinidades 10 e 30.....	28
Figura 13 - Variação da concentração normalizada de Ce na mistura com 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, para todas as algas e para as salinidades 10 e 30.....	29
Figura 14 – Variação das diferenças (em percentagens) entre a remoção para as duas salinidades ao longo do tempo, para cada elemento terras raras, e para cada uma das 6 algas, na mistura com 9 terras raras.....	31

Figura 15 - Variação das diferenças (em percentagens) entre a remoção para as duas salinidades ao longo do tempo, para cada elemento terras raras, e para cada uma das 6 algas, na mistura com 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos.	32
Figura 16 – Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada para a mistura com os 9 elementos de terras raras e salinidade 10.....	34
Figura 17 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada, para a mistura com os 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos e para a salinidade 10.....	35
Figura 18 - Percentagens de remoção obtidas para todos os elementos com as 6 macroalgas, nas misturas com 9 elementos de terras raras e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, para o tempo de 7 dias.	37
Figura 19 – Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras e para a salinidade 10.....	39
Figura 20 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, e para a salinidade 10.	40
Figura 21 - Dados experimentais sobre a sorção de La (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas algas <i>Ulva lactuca</i> (a verde) e <i>Gracilaria sp.</i> (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e para salinidade 10.....	42
Figura 22 - Dados experimentais sobre a sorção de Dy (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas algas <i>Ulva lactuca</i> (a verde) e <i>Gracilaria sp.</i> (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e a salinidade 10.....	43
Figura 23 - Dados experimentais sobre a sorção de Y (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas algas <i>Ulva lactuca</i> (a verde) e <i>Gracilaria sp.</i> (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e a salinidade 10.....	44

Figura 24 – Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Ulva intestinalis</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	48
Figura 25 – Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Fucus spiralis</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	49
Figura 26 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Ulva lactuca</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	50
Figura 27 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Gracilaria sp.</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	51
Figura 28 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Fucus vesiculosus</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	52
Figura 29 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a <i>Osmundea pinnatifida</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.....	53
Figura 30 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs, a salinidade 10.....	75
Figura 31 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs, a salinidade 10.....	76
Figura 32 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs, a salinidade 30.....	77
Figura 33 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs, a salinidade 30.....	78
Figura 34 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Ulva intestinalis</i>	80
Figura 35 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Fucus spiralis</i>	81

Figura 36 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Ulva lactuca</i>	81
Figura 37 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Gracilaria sp.</i>	82
Figura 38 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Fucus vesiculosus</i>	83
Figura 39 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Osmundea pinnatifida</i>	83
Figura 40 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Ulva intestinalis</i>	84
Figura 41 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Fucus spiralis</i>	85
Figura 42 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Ulva lactuca</i>	85
Figura 43 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Gracilaria sp.</i>	86
Figura 44 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Fucus vesiculosus</i>	87
Figura 45 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga <i>Osmundea pinnatifida</i>	87

Figura 46 – Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras rara em função da espécie de macroalga utilizada para a mistura com os 9 elementos de terras rara e salinidade 30	89
Figura 47 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada, para a mistura com os 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos e para a salinidade 30	90
Figura 48 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras e para a salinidade 30	92
Figura 49 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, e para a salinidade 30.	93
Figura 50 –. Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga <i>Ulva lactuca</i> , nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.	95
Figura 51 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga <i>Ulva lactuca</i> , nas misturas com 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.	96
Figura 52 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga <i>Gracilaria sp.</i> , nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.	97
Figura 53 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt, $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga <i>Gracilaria sp.</i> , nas misturas com 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.	98

Índice de tabelas

Tabela 1 - Fontes de contaminação dos ecossistemas aquáticos (Adaptado de Tiwari et al. (2019))	2
Tabela 2 – Abundância de elementos terras raras (a negrito) em comparação com outros metais (EPA, 2012)	4
Tabela 3 – Comparação entre os processos bioabsorção e bioacumulação (Adaptado de Chojnacka (2010))	12
Tabela 4 – Comprimentos de onda relativos a cada elemento terra rara utilizado	18
Tabela 5 – Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Ulva intestinalis</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.	48
Tabela 6 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Fucus spiralis</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.	49
Tabela 7 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Ulva lactuca</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.	50
Tabela 8 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Gracilaria sp.</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.	51
Tabela 9 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Fucus vesiculosus</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.	52
Tabela 10 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a <i>Osmundea pinnatifida</i> em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e	

superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respectivamente.....	53
Tabela 11 - Coeficientes de determinação de modelos lineares e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Ulva lactuca</i>	55
Tabela 12 - Coeficientes de determinação de modelos lineares e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Gracilaria sp.</i>	55
Tabela 13 - Macroalga que apresentou melhor percentagem de remoção ao fim das 168 horas para ambas as salinidades e misturas e para cada um dos elementos de terras raras.	59
Tabela 14 - Ordem de remoção de cada elemento para cada macroalga, em ambas as misturas e para a salinidade 10.....	61
Tabela 15 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na solução monoelementar e em mistura com os outros elementos terras raras, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.	63
Tabela 16 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na solução monoelementar e em mistura com os outros elementos terras raras + PTEs, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.	64
Tabela 17 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na mistura de elementos terras raras e na mistura com elementos terras raras + PTEs, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.	64
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga verde <i>Ulva lactuca</i> , em mistura de REEs	99
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga verde <i>Ulva lactuca</i> , em mistura de REEs + PTEs	100

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga vermelha <i>Gracilaria</i> sp., em mistura de REEs	101
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga vermelha <i>Gracilaria</i> sp., em mistura de REEs + PTEs	102
Tabela 22 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Fucus spiralis</i>	104
Tabela 23 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Ulva intestinalis</i>	104
Tabela 24 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Fucus vesiculosus</i>	105
Tabela 25 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga <i>Osmundea pinnatifida</i>	105

1. Introdução

1.1. Sistemas aquáticos: ameaças provocadas pela contaminação

Durante os últimos anos tem-se assistido a uma crescente preocupação com a contaminação dos ecossistemas aquáticos devido, principalmente, à forte influência antropogénica que se faz sentir nestes sistemas, derivado do aumento da população e da maior industrialização. O recurso a combustíveis fósseis, a mineração, a descarga de efluentes industriais, domésticos e provenientes da agricultura (Rai, 2008, 2009) têm contribuído para a contaminação dos ecossistemas aquáticos com hidrocarbonetos de petróleo, pesticidas, metais vestigiais, corantes e outros contaminantes (Tiwari *et al.*, 2019), podendo estes causar efeitos diretos ou indiretos quando descarregados nos cursos de águas (Fleeger *et al.*, 2003).

A agricultura pode ser uma fonte de poluição relevante devido aos escoamentos de terra fertilizada (Milovanovic, 2007). De acordo com (Niemi & Lima, 1990) a qualidade da água superficial é afetada por atividades antropogénicas através da descarga de químicos utilizados na agricultura. O processamento industrial e os depósitos de resíduos sólidos que lhe estão associados, são consideradas as principais fontes antropogénicas de poluição por metais vestigiais (Kabata-pendias & Pendias, 2001; Rai, 2008).

Os esgotos domésticos, que são uma mistura de água e outros resíduos provenientes de casas, instituições, estabelecimentos comerciais, entre outros, quando não tratados, apresentam elevados níveis de microrganismos patogénicos, diversos compostos tóxicos, nutrientes e químicos (Tiwari *et al.*, 2019), que têm como destino final os ecossistemas aquáticos.

Segundo Tiwari *et al.* (2019), os contaminantes que chegam aos ecossistemas aquáticos podem ser agrupados em grupos (Tabela 1): 1) contaminantes orgânicos; 2) contaminantes inorgânicos; 3) outros tipos de contaminantes, que têm vindo a emergir ao longo dos anos com o desenvolvimento tecnológico.

Tabela 1 - Fontes de contaminação dos ecossistemas aquáticos (Adaptado de Tiwari et al. (2019))

Contaminantes nos sistemas aquáticos		
Orgânicos	Inorgânicos	Outros
<ul style="list-style-type: none"> - Corantes - Pesticidas - Óleo - Detergentes - Solventes - Gordura 	<ul style="list-style-type: none"> - Nitratos - Fosfatos - Cloretos - Metais vestigiais - Outros iões 	<ul style="list-style-type: none"> - Nanopartículas metálicas - Radionuclídeos - Fármacos - Resíduos de aparelhos eletrónicos

Foi desde as catástrofes relacionadas com a poluição dos sistemas costeiros, fluviais e de irrigação do Japão, ocorridos entre meados da década de 50 e inícios da década de 60, originadas por descarga de efluentes derivados de processos industriais e de mineração, que continham grandes quantidades de Hg e Cd, que se começou a investigar exaustivamente as fontes e distribuição de metais vestigiais nos ecossistemas aquáticos (Mc Cornac, 1991). Os níveis de contaminação por metais nos ecossistemas aquáticos são considerados baixos no oceano aberto, mas à medida que nos vamos aproximando das zonas costeiras e estuarinas, os níveis aumentam acentuadamente (Bryan, 1985; Bryan & Langston, 1992)

Os ecossistemas estuarinos têm propriedades intrínsecas relacionadas com o facto de geralmente serem zonas muito urbanizadas e industrializadas. Têm sido muitos os trabalhos realizados sobre identificação das fontes de contaminação por metais vestigiais em zonas estuarinas, bem como os possíveis efeitos na saúde humana, devido à sua elevada toxicidade e persistência após serem descarregados nesses ambientes (Christophoridis *et al.*, 2019; P. Kumar *et al.*, 2019; Liang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016).

Associado ao desenvolvimento industrial que se observa, existe também um crescimento tecnológico paralelo que tem vindo a aumentar. Um grupo de metais que está a surgir com cada vez mais importância é o grupo das terras raras, por serem um recurso valioso e necessário para o desenvolvimento das novas tecnologias. O aumento das atividades de exploração destes metais levaram a acréscimos nos níveis de contaminação do solo e da água que se encontram próximos das áreas de mineração (Miao *et al.*, 2011; Olías *et al.*, 2005), podendo provocar riscos para a saúde humana. A gravidade destes riscos

depende muito da mina e do tipo de operações que lá são realizadas. Os contaminantes de interesse vão depender da composição do minério, da toxicidade dos contaminantes presentes na rocha residual, da quantidade armazenada no minério e dos fluxos de resíduos gerados no processo. A mobilidade dos contaminantes é controlada pelas características dos ambientes recetores (geológico, hidrológico e hidrogeológico), pelos métodos de manuseamento dos resíduos e pelas características do processo (EPA, 2012).

O aumento do uso destes metais em ímanes e numa grande variedade de produtos eletrónicos levou à sua escassez para fins de produção. Atualmente, as terras raras (REEs) são descarregadas para os ecossistemas, em vez de serem recuperadas e reutilizadas (EPA, 2012).

1.2. Abundância de terras raras

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os elementos terras raras são constituídos por 15 elementos de transição da tabela periódica com números atómicos entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), a que se dá o nome de lantanídeos, e pelo escândio (Sc) e ítrio (Y). Estes dois últimos elementos são também considerados como sendo REEs uma vez que partilham muitas das propriedades físico-químicas dos lantanídeos, e são encontrados na mesma matriz mineralógica (Tsamis & Coyne, 2015).

O termo “raro” aplicado a estes metais surgiu de uma expressão que começou a ser utilizada pelos químicos metalúrgicos nos anos 40 (Grupta & Krishnamurthy, 2004). Os processos necessários para isolar estas espécies metálicas eram muito complexos e a tecnologia usada para a obtenção destes metais lantanídeos não permitia extração de grandes quantidades, daí terem sido considerados como raros. Este termo não representa a quantidade que se pode obter destes elementos, pois se observarmos a Tabela 2, onde se encontra a abundância destes metais na crosta terrestre, comparativamente com outros metais comuns, estes não são de todo raros.

Tabela 2 – Abundância de elementos terras raras (a negrito) em comparação com outros metais (EPA, 2012) -

Elementos	Abundância na crosta (partes por milhão)
Níquel (Ni)	90
Zinco (Zn)	79
Cobre (Cu)	68
Cério (Ce)	60
Lantânio (La)	30
Cobalto (Co)	30
Neodímio (Nd)	27
Ítrio (Y)	24
Escândio (Sc)	16
Chumbo (Pb)	10
Praseodímio (Pr)	6,7
Tório (Th)	6,0
Samário (Sm)	5,3
Gadolínio (Gd)	4,0
Disprósio (Dy)	3,8
Estanho (Sn)	2,2
Érbio (Er)	2,1
Itérbio (Yb)	2,0
Európio (Eu)	1,3
Hólmio (Ho)	0,8
Térbio (Tb)	0,7
Lutécio (Lu)	0,4
Túlio (Tm)	0,3
Prata (Ag)	0,08
Ouro (Au)	0,0031
Promécio (Pm)	10 ⁻¹⁸

Foi observado um padrão na ocorrência e abundância de alguns lantanídeos na crosta, onde os que têm número atômico par são mais comuns na natureza. Verificou-se também que os lantanídeos com menor número atômico são mais comuns nos minérios de REEs, ocorrendo, em geral, em maior abundância do que os lantanídeos com maior número atômico (EPA, 2012).

1.2.1. Características dos elementos terras raras

Os elementos terras raras são geralmente divididos em elementos terras raras leves (LREEs) e elementos terras raras pesadas (HREEs), tendo os LREEs massas atômicas mais baixas comparativamente com os HREEs. O ítrio está incluído no grupo HREEs devido a possuir um raio iônico e propriedades químicas similares. No seu estado trivalente, similar aos outros REEs, o ítrio tem um raio iônico de 90 picômetros, o que compara com os 90,1

do hólmio. O escândio apesar de ser também trivalente, as suas propriedades não são semelhantes o suficiente para o classificar como leve ou pesado (Bade, 2010).

A prevalência do estado de oxidação trivalente que se verifica para a maioria dos lantanídeos, independentemente do número atômico, é devida à natureza das suas orbitais 4f (Shriver *et al.*, 2014). No entanto, alguns lantanídeos podem mostrar outros estados de oxidação tais como (II) e (IV). Nos lantanídeos, verifica-se que à medida que o número atômico aumenta ao longo do período (de La a Lu), o raio iónico diminui. Este fenómeno é conhecido como a contração dos lantanídeos.

Bleiwas & Gambogi definiram LREEs como sendo os elementos onde os eletrões na camada 4f se encontram desemparelhados (do lantânio até ao gadolínio, e também o escândio), e HREEs como sendo os elementos com eletrões emparelhados na camada 4f (do térbio ao lutécio, incluindo o ítrio). Existem outros autores, como Walters & Lusty (2010) que consideram o gadolínio como sendo um elemento terra rara pesado. Devido às várias definições discordantes, alguns autores sentiram a necessidade de criar ainda um terceiro grupo de elementos, denominados como os elementos terras raras médios (MREEs), que incluem os 4 elementos com massas atômicas intermédias (europio, gadolínio, térbio e disprósio) (Samson & Wood, 2005).

1.2.2. Fontes naturais de terras raras

Na natureza as terras raras não aparecem no seu estado elementar nem como compostos individuais de terras raras. Estas ocorrem na forma de misturas em formações rochosas como basaltos, granitos, gnaisses, xistos e rochas silicatadas, e estão presentes em quantidades que variam entre 10 a 300 ppm (Sabot & Maestro, 1995). Apesar de haver mais de 200 minerais que possuem terras raras, apenas três são considerados como sendo as principais fontes de terras raras e mais viáveis para a sua extração, sendo eles a bastnasita, xenótimo e monazita (Grupta & Krishnamurthy, 2004).

A bastnasita é o mineral mais comum de terras raras. É um carbonato que apresenta um conteúdo de aproximadamente 70% de óxidos de terras raras, principalmente de LREEs, como por exemplo, cério, lantânio e ítrio. Estes podem ser encontrados em depósitos de filões, zonas metamórficas de contacto e pegmatitos. Formam-se em rochas carbonatadas siliciosas que ocorrem e se relacionam com intrusões alcalinas. Este mineral é uma fonte primária de óxidos de terras raras (REO) leves no depósito em Bayan Obo, na China (800

milhões de toneladas; 6% REO) e em Mountain Pass, na Califórnia (3.3 milhões de toneladas; 7,7% REO) (EPA, 2012; Grupta & Krishnamurthy, 2004).

A monazita é um mineral que geralmente é enriquecido com cério, lantânio e neodímio, mas também pode conter HREEs, em particular, ítrio (Ni *et al.*, 1995). Tipicamente contêm mais HREEs do que os minérios de bastnasita, e a predominância de LREEs que nelas se observa deve-se a apresentarem temperaturas e pressões de cristalização baixas. Este mineral ocorre em rochas magmáticas ácidas (principalmente pegmatites), rochas metamórficas e em alguns depósitos de filões (EPA, 2012). Devido à sua estabilidade química, este mineral também ocorre em depósitos de sedimentos e em areias de praia (Aplan, 1988). Os depósitos de monazita têm sido úteis como recursos de terras raras em alguns casos, como no Colorado e em Bayan Obo (China) (Grupta & Krishnamurthy, 2004).

O mineral xenótico difere da monazita ao cristalizar a temperaturas e pressões mais elevadas. Devido a isso, a sua estrutura está preparada para reter praticamente todos os HREEs, incluindo o ítrio. É um mineral principalmente constituído por fosfato de ítrio, contendo aproximadamente 67% de óxidos de terras raras (Grupta & Krishnamurthy, 2004) e ocorre como um constituinte minoritário de rochas graníticas e gnaisses (Aplan, 1988).

1.2.3. Aplicações das terras raras

Na figura 1 encontram-se os principais campos de aplicação dos elementos terras raras, bem como informação sobre a sua procura, em percentagem. Segundo Kingsnorth (2010), a procura total de óxidos de terras raras em 2008 foi de 124 000 toneladas. Entre 33 000 e 42 000 toneladas foram utilizadas para vidros, polimentos e cerâmicas e entre 21 000 e 27 000 toneladas para o fabrico de ímanes; para o fabrico de catalisadores foram utilizados cerca de 20% do total de óxidos de terras raras produzidos nesse ano. Para a produção de ligas metálicas e baterias, foram utilizadas entre 17 000 e 23 000 toneladas de óxidos de terras raras. Cerca de 9000 toneladas foram usadas para fins de luminescência e fósforos, e cerca de 5% foi utilizado para outros fins como para tratamento de água, fertilizantes, tecnologia nuclear, entre outros (figura 1). Estes valores foram compilados por Schuler *et al.* (2011) a partir de diversas fontes.

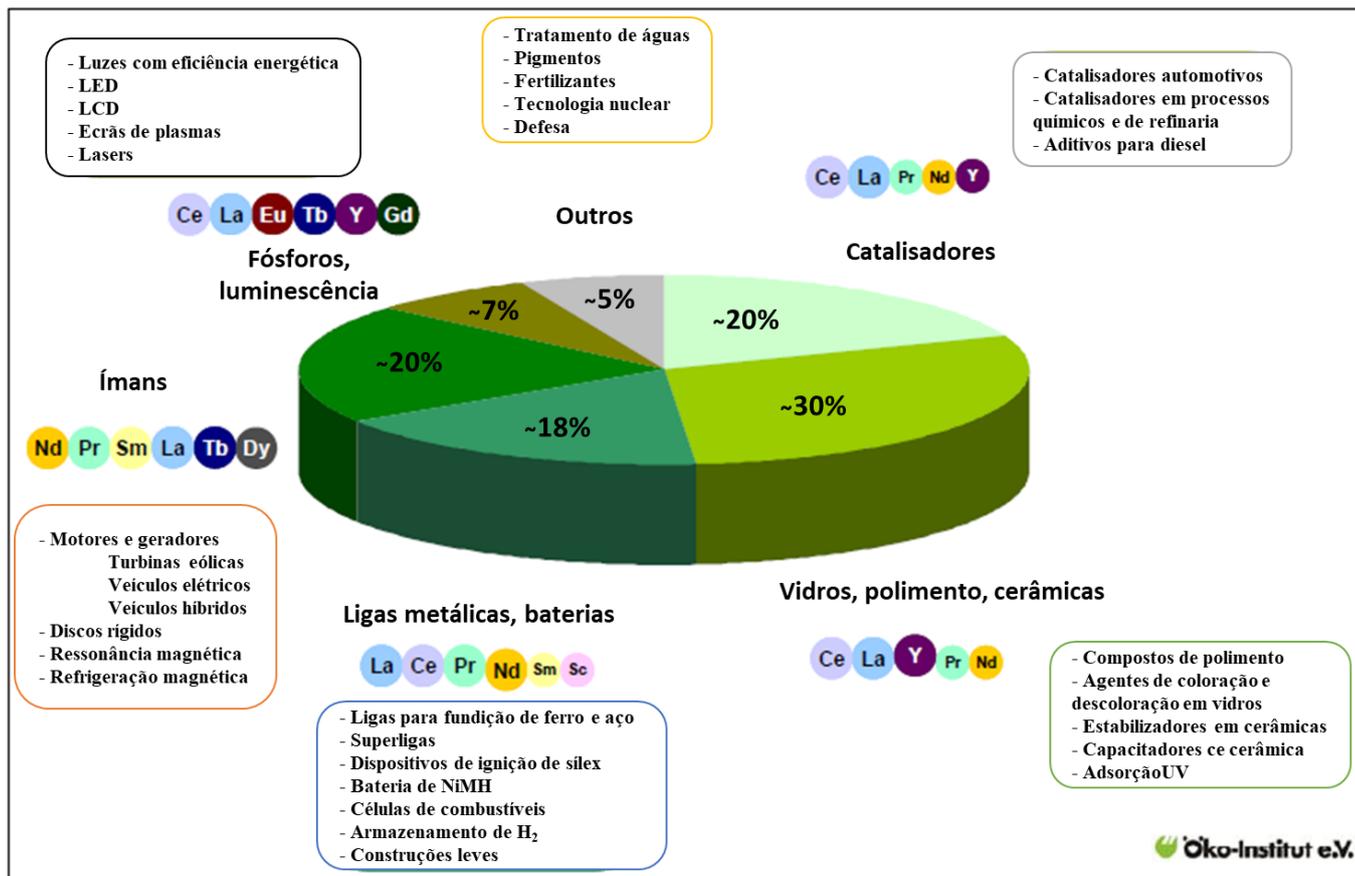


Figura 1 - Procura e aplicações dos elementos terras raras no ano de 2008 (Adaptado de Schuler et al., 2011).

1.2.4. Reciclagem de terras raras

Os REEs são vitais para o desenvolvimento das tecnologias modernas e para a sociedade, e estão consideradas como sendo dos mais críticos dentro dos considerados elementos críticos. A procura global destes elementos tem aumentado constantemente ao longo dos anos, sendo que se prevê que este aumento continue (figura 2). Isto leva a que haja uma preocupação cada vez maior com a reciclagem de REEs. Um dos principais obstáculos à reciclagem destes elementos é a quantidade utilizada nos produtos finais, desde poucos miligramas até vários quilogramas (Binnemans *et al.*, 2013). Combinando isto com a complexidade das suas utilizações, a dificuldade inerente em separar as terras raras individualmente de modo a produzir elementos puros, a vida por vezes longa de certos materiais onde são utilizados, e uma variedade de outras razões mais genéricas, leva a que menos de 1% das terras raras utilizadas hoje sejam recicladas (Eggert *et al.*, 2016).

A reciclagem que é efetuada pode ser dividida em três tipos: reciclagem direta de resíduos de fabrico ou outros resíduos; extração urbana de produtos em fim de vida; e

reciclagem de resíduos industriais sólidos ou líquidos (Li *et al.*, 2017). Segundo Kara *et al.*, (2010), existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a reciclagem de terras raras, principalmente no que diz respeito a ímanes. Essas técnicas passam pela utilização de sais, processos hidrometalúrgicos, tratamento utilizando metais líquidos, fusão, entre outros. Apesar disso, o autor concluiu que apesar de existirem inúmeros processos de extração, nenhum deles foi desenvolvido comercialmente devido às desvantagens no que diz respeito à relação custo-eficiência de cada processo. Segundo Jowitt *et al.* (2018), a reciclagem de REEs exige atualmente o desmantelamento extensivo e o desenvolvimento de infraestruturas de recolha eficientes. Para além disso, outro grande problema que impede futuros desenvolvimentos na reciclagem de REEs é a falta de métodos economicamente viáveis para purificar as misturas geradas durante a reciclagem de dispositivos de consumo, como os resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos.

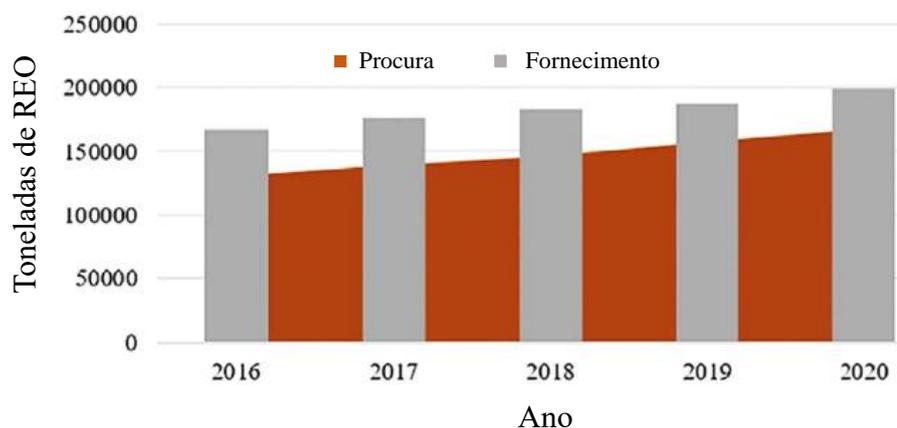


Figura 2 - Procura e fornecimento de óxidos de terras raras desde 2016, com previsão feita até ao ano 2020

1.2.5. O mercado das terras raras

Depois do mercado de energia, nenhum outro esteve tão interligado com geopolíticas nos últimos anos como as terras raras. Isto deve-se ao facto de a China se ter tornado dominante no que diz respeito a toda a produção mundial de terras raras, desde minérios até ímanes com elevado desempenho, que são imprescindíveis para melhorar as tecnologias de energia verde e sistemas avançados de armas (An, 2014). O monopólio de terras raras da China é um fenómeno recente. Antes de 1940, os principais fornecedores de terras raras eram

o Brasil e a Índia. Nas décadas seguintes, as minas da Austrália e Malásia tornaram-se importantes fornecedoras até que a partir dos anos 80, a mina americana Mountain Pass se tornou a fornecedora dominante de terras raras. Nessa mesma década iniciou-se o ressurgimento da China, coincidindo com as reformas económicas iniciadas na década de 70 (Walters & Lusty, 2010).

A figura 3 mostra a produção de óxidos de terras raras desde o ano de 1985 até 2015. Observa-se que nestes anos, os Estados Unidos começaram a perder terreno como um grande produtor de terras raras, sendo que a sua participação na produção mundial diminuiu de 31% em 1985 para apenas 6% no ano 2000. Durante este período, a China foi capaz de aumentar de 21% para 80% da produção mundial. Entretanto em 2015, a China, Austrália, os EUA e outros produtores (que incluem a Malásia, Rússia e Tailândia), alcançaram 84,8%, 6,5%, 4,4% e 3,9% da produção mundial de óxidos de terras raras, respetivamente (Fernandez, 2017).

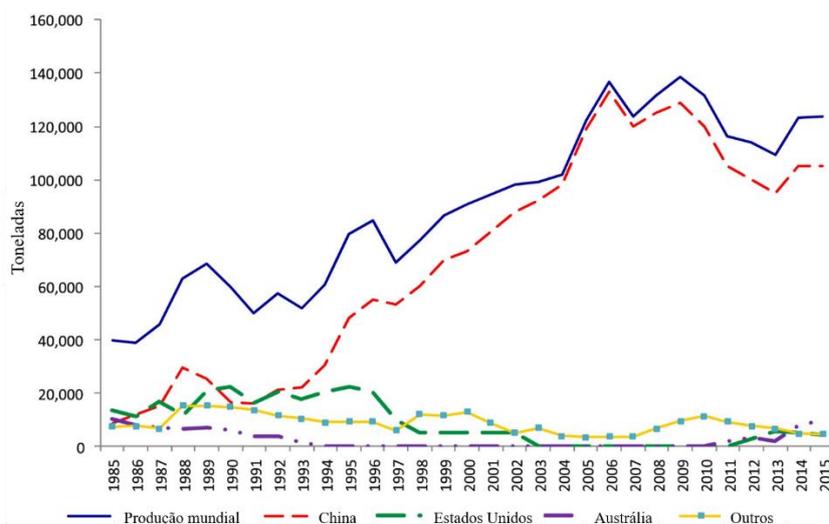


Figura 3 - Produção de óxidos de terras raras (Adaptado de: Fernandez (2017)).

1.3. Metodologias para remoção de contaminantes de sistemas aquáticos

De acordo com as Nações Unidas, foi estimado que cerca de 80% de toda a água residual proveniente das indústrias e dos municípios é descarregada para o ambiente sem qualquer tratamento prévio (UN-Water, 2018). Para além disso, o escoamento de águas urbanas poluídas, o escoamento agrícola e o transporte de águas pluviais são contribuições adicionais para a contaminação da água (Kambole, 2003; Lye, 2009). Mais de 700

contaminantes químicos foram reportados nas águas, sendo os metais vestigiais das espécies mais perigosas, devido à sua natureza tóxica (Ali, 2010; Järup, 2003). Assim, remover eficazmente os metais dos sistemas aquáticos para além de ser uma tarefa muito importante é também ainda um grande desafio. Inúmeros métodos têm sido propostos para remover eficazmente metais vestigiais das águas, sendo que até à data, algumas das técnicas mais comuns são a precipitação, coagulação-floculação, troca iónica, sorção e filtração por membrana (Abdullah *et al.*, 2019). A sorção tem sido considerada o processo mais promissor de remoção de contaminantes de águas. Este utiliza materiais com propriedades sorventes, com elevada porosidade, grande área superficial e grupos funcionais ativos, para reter iões metálicos através de interações físicas ou químicas. Os sorventes são posteriormente separados da solução através de processos de filtração, passando posteriormente por processos de regeneração (Abdullah *et al.*, 2019). Existem dois tipos principais de sorção. A sorção física ocorre quando o sorvente e o sorbato (material a ser adsorvido e removido da solução) são unidos pelas forças de Van der Waals. A sorção química ocorre quando as moléculas do sorbato estão ligadas à superfície do sorvente através de ligações químicas. A capacidade de sorção depende das características da superfície do sorvente e como elas interagem com os contaminantes a serem adsorvidos. A carga superficial, a área superficial e os grupos funcionais característicos de um determinado sorvente podem produzir diferentes níveis de associação com diferentes contaminantes (Fiyadh *et al.*, 2019). Este processo tem como vantagens a existência de uma grande variedade de sorventes, e ser um processo relativamente barato e simples de operar. A adsorção deve ser distinguida da absorção, onde o componente é “incorporado” noutra fase. O processo global que inclui adsorção, absorção e troca iónica é referido como sorção.

Devido aos vários inconvenientes associados aos métodos convencionais, existe a necessidade de desenvolver novos métodos alternativos que tenham em consideração não apenas a eficácia, mas também os materiais utilizados, a simplicidade e o custo associado.

1.4. Biossorção e bioacumulação de contaminantes

Se num determinado ambiente aquoso houver simultaneamente a presença de químicos solúveis e de biomassa, os sorbatos vão interagir com os materiais biológicos. Se estes permanecerem ligados à superfície das células o processo tem o nome de biossorção, e

se houver acumulação do sorbato dentro da célula dá-se então o processo de bioacumulação (Chojnacka, 2010; Kadukova & Vircikova, 2005). As principais diferenças entre os dois processos encontram-se na tabela 3.

A biossorção é um processo físico-químico semelhante à adsorção ou troca iónica, estando a diferença relacionada com a natureza do solvente. É um processo metabolicamente passivo, onde ocorre a imobilização passiva de contaminantes pela biomassa (Chojnacka, 2010). Neste processo os prótons competem com os cátions dos metais pelos locais de ligação e, por essa razão, o pH é um dos parâmetros que mais influencia o processo ao determinar a protonação ou desprotonação dos locais de ligação, alterando a disponibilidade desses locais para o sorbato (Schiewer & Volesky, 2000). Outros fatores que influenciam a eficácia do processo de biossorção são o tipo de biomassa (e resultante composição da parede celular), a temperatura, e a presença de outros iões (cátions ou aniões) (Naja & Volesky, 2010). Os mecanismos de sorção na superfície das células são independentes do metabolismo celular, sendo baseados em interações físico-químicas entre o sorbato e os grupos funcionais da parede celular (Kadukova & Vircikova, 2005).

Na bioacumulação dá-se o transporte dos contaminantes para dentro das células através de sistemas de transporte ativo, acumulando e aumentando a sua concentração nas células. Ao depender do metabolismo celular, este processo pode ser inibido através de baixas temperaturas ou por falta de fontes de energia (Cho *et al.*, 1994; Genter, 1996). Na bioacumulação, mais locais de ligação estão disponíveis para os contaminantes e assim podem ser atingidas concentrações residuais ainda mais baixas comparativamente com o processo de biossorção. Isto deve-se ao facto de parte do sorbato ser transportada para o interior das células, libertando assim os locais de ligação presentes na superfície. Para além disso, tratando-se de organismos vivos, a biomassa vai aumentando, o que permite gerar ainda mais locais de ligação onde o sorbato se poderá ligar (Chojnacka, 2010). Na bioacumulação os passos de colheita, secagem, processamento e armazenamento da biomassa não existem (Aksu & Donmez, 2005), mas o processo é afetado pelas condições operacionais, em particular pela presença de contaminantes no meio de crescimento que podem inibir o crescimento das células e também a própria bioacumulação (Chojnacka, 2010). Por isso, os organismos bioacumuladores devem ser selecionados entre espécies que são resistentes a elevadas quantidades de contaminantes e que não possuam mecanismos que

os protejam da acumulação excessiva de contaminantes no interior das células (Deng & Wilson, 2001; Koçberber & Donmez, 2007).

Tabela 3 – Comparação entre os processos biossorção e bioacumulação (Adaptado de Chojnacka (2010))

Biossorção	Bioacumulação
✓ Processo passivo	✓ Processo ativo
✓ Biomassa morta	✓ Biomassa viva
✓ Metais ligados à superfície das células	✓ Metais ligados à superfície e interior das células
✓ Adsorção	✓ Absorção
✓ Processo reversível	✓ Processo parcialmente reversível
✓ Nutrientes não são necessários	✓ Nutrientes são necessários
✓ Processo unifaseado rápido	✓ Processo com duas fases, lento
✓ Não é controlado pelo metabolismo	✓ Controlado pelo metabolismo
✓ Não existe perigo de efeitos tóxicos	✓ Perigo de efeitos tóxicos causados pelos contaminantes
✓ Sem crescimento celular	✓ Ocorre crescimento celular
✓ Concentrações intermédias dos contaminantes no ponto de equilíbrio	✓ Concentrações muito baixas dos contaminantes no ponto de equilíbrio.

1.5. Macroalgas: potencialidade como biossorventes naturais

Entre os diversos biossorventes relatados na literatura, a biomassa de algas marinhas é identificada como um sorvente promissor, devido a ter elevadas capacidades de sorção, baixo custo, renovabilidade, e a abundância de biomassa disponível (He & Chen, 2014). As algas marinhas podem ser divididas em vários subgrupos: as algas castanhas (Phaeophyta), vermelhas (Rhodophyta) e verdes (Chlorophyta). As principais diferenças entre estes subgrupos residem na parede celular, onde ocorre a sorção (Romera *et al.*, 2007). Nas algas castanhas, as paredes celulares geralmente contêm três componentes: 1) celulose, que é o suporte natural; 2) ácido algínico ou alginato, um polímero de ácidos manurónico e gulurónico e os correspondentes sais de sódio, potássio, magnésio e cálcio; e 3)

polissacarídeos sulfatados (Romera *et al.*, 2007). Os alginatos e o sulfato são os grupos ativos predominantes em algas castanhas (Chen *et al.*, 2002; Sheng *et al.*, 2004). As algas vermelhas contêm celulose na parede celular, mas as suas capacidades de sorção são atribuídas principalmente à presença de polissacarídeos sulfatados feitos de galactanos. As algas verdes têm uma parede celular principalmente constituída por celulose e também por um alto teor de proteínas ligadas a polissacarídeos, que formam glicoproteínas. Estes compostos contêm grupos funcionais como amina, carboxila, sulfato e hidroxila, que desempenham funções importantes no processo de sorção (He & Chen, 2014; Romera *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, têm sido muitos os estudos onde são utilizadas as algas em processos de bio-sorção. Estes estudos têm sido centrados na remoção de metais vestigiais através da utilização de algas castanhas, tais como: Kleinübing *et al* (2011), avaliaram o equilíbrio de sorção em sistemas contendo Cu(II) e Ni(II) usando a alga *Sargassum filipendula*; Luna *et al.* (2010) fez o mesmo estudo mas para os elementos Cd(II) e Zn(II). Também foi avaliada a remediação de soluções de Cr(VI) utilizando a alga castanha *Laminaria digitata* após pré-tratamento com ácido (Dittert *et al.*, 2014). Akbari *et al* (2015) estudou a bio-sorção de Cu(II) e Co(II) de soluções aquosas com biomassa da alga *Cystoseira indica*.

Mais recentemente investigadores têm-se dedicado à bio-sorção por algas verdes e vermelhas. Alguns exemplos relativamente à bio-sorção de metais vestigiais pelas algas vermelhas são: Ibrahim (2011), que avaliou a remoção de Co(II), Cd(II), Cr(III) e Pb(II) pelas macroalgas *Corallina mediterranea*, *Galaxaura oblongata*, *Jania rubens* e *Pterocladia capillacea*, e o estudo de bio-sorção de Pb(II), Cu(II), Fe(II) e Zn(II) na biomassa seca da alga vermelha *Eucheuma denticulatum* (Rahman & Sathasivam, 2016). No que diz respeito a estudos de bio-sorção envolvendo macroalgas verdes, Kumar *et al* (2009) selecionou cinco algas verdes (*Cladophora fascicularis*; *Ulva lactuca*; *Chaetomorpha sp*; *Caulerpa sertularioides* e *Valoniopsis pachynema*) para analisar a sua capacidade em absorver Cd, Hg e Pb em concentrações de 20, 40, 60 e 80 mg L⁻¹ em períodos de 60 e 120 minutos. Ibrahim *et al* (2016) estudou a adsorção de Cu(II), Cr(III), Cd(II) e Pb(II) usando a macroalga *Ulva lactuca* e carvão ativado.

Zeraatkar *et al* (2016) compilou uma série de trabalhos onde foi avaliada a capacidade de sorção de um total de 14 iões diferentes de metais vestigiais usando células vivas versus células não vivas. Com isto o autor concluiu que não havia diferenças nas eficiências de remoção entre algas vivas e morta.

São muitos os trabalhos que envolvem o estudo da remoção de contaminantes na presença de macroalgas, no entanto apenas o estudo de Jacinto *et al* (2018) fala na remoção de terras raras utilizando uma espécie de macroalga viva, a *Gracilaria sp.* Neste trabalho foram obtidas remoções na ordem dos 70% ao fim de 48 horas de exposição, o que mostra a potencialidade das macroalgas vivas na remoção destes elementos. Nenhum trabalho foi ainda realizado colocando várias espécies de macroalgas vivas em contacto com misturas de vários elementos de terras raras e elementos potencialmente tóxicos.

1.6. Objetivos do trabalho

O objetivo geral deste trabalho é a avaliação do desempenho de 6 macroalgas vivas (2 verdes, 2 vermelhas e 2 castanhas) na remoção e recuperação de elementos terras raras de matrizes complexas que simulem a descarga de efluentes em ecossistemas marinhos.

Como objetivos secundários, pretende-se avaliar:

- A influência da força iónica (salinidade) na capacidade de remoção das macroalgas em dois tipos de mistura: mistura com 9 elementos terras raras e mistura com 9 elementos terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos;
- A existência de seletividade nas macroalgas e se esta depende da espécie de alga e do tipo de mistura de elementos considerada;
- A coexistência de outros elementos na remoção de elementos terras raras.

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes e soluções utilizadas

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de fornecedores comerciais e são classificados como sendo reagentes de grau analítico. Nenhuma purificação posterior foi realizada. As soluções padrão de terras raras foram fornecidas pelas empresas Inorganic Ventures, Alpha Aesar, PlasmaCAL e SIGMA-ALDRICH, preparadas por diluição de óxidos numa matriz de ácido nítrico a variar entre 1.4 e 7%, dependendo do elemento. As soluções padrão dos elementos potencialmente tóxicos foram fornecidas pela empresa Merck, com concentrações de aproximadamente 1000 mg L⁻¹. As soluções de contaminação foram sempre preparadas através de diluições das soluções padrão em água Mili-Q (18 MΩ cm⁻¹). Todo o material utilizado foi previamente lavado por imersão em HNO₃ 25% durante pelo menos 24 horas, sendo depois lavado com água Mili-Q para posterior utilização.

2.2. Recolha e aclimação das macroalgas

As macroalgas verdes (*Ulva intestinalis* e *Ulva lactuca*), vermelhas (*Gracilaria sp.* e *Osmundea pinnatifida*) e castanhas (*Fucus spiralis* e *Fucus vesiculosus*) foram recolhidas em 2 pontos distintos da ria de Aveiro (figura 4). As algas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca*, *Fucus vesiculosus* e *Gracilaria sp.* foram recolhidas no local P1 e as restantes no local P2. Após recolhidas, foram colocadas em sacos com água recolhida nos próprios locais, e levadas para laboratório. Já em laboratório, as algas foram colocadas em 2 aquários de 30 litros contendo água de salinidade 30 e 10, preparadas utilizando sal comercial (Tropic Marin® SEA SALT

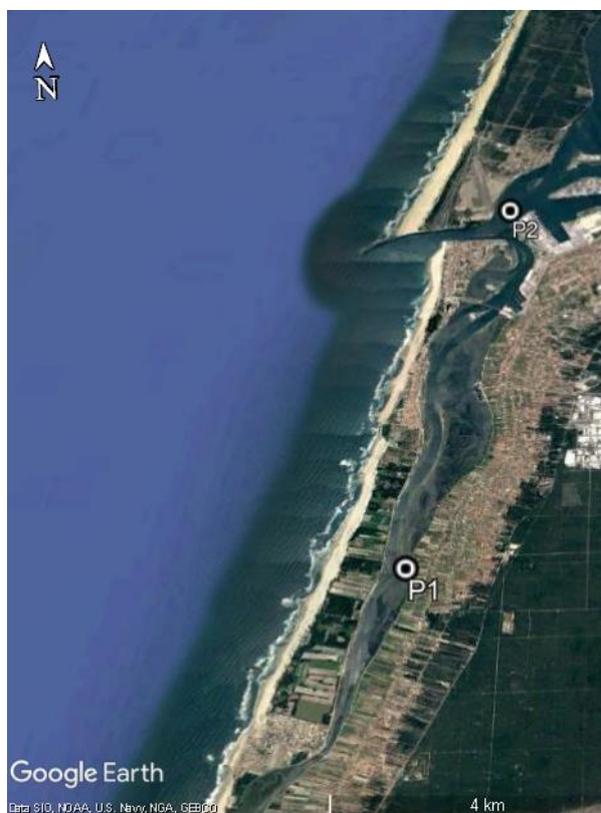


Figura 4 – Pontos de recolha das macroalgas

fornecido pelo Tropic Marine Center). A água dos aquários foi renovada semanalmente, estando as algas expostas a luz natural (fotoperíodo de 12 horas) e uma temperatura de 20 ± 2 °C, até serem iniciados os ensaios.

2.3. Ensaios de bioacumulação

Cada macroalga foi exposta a duas soluções diferentes de misturas: uma contendo 9 elementos terras raras e outra com os mesmos 9 elementos, com a adição de 6 elementos potencialmente tóxicos. Os elementos terras raras testados foram o lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy) e ítrio (Y). Estes ensaios foram realizados em garrafas de plástico 1.5 L, previamente enchidas com 1 L de água para posterior contaminação. Após contaminação, as soluções foram deixadas a equilibrar durante 24 horas até ao início da experiência. Por fim, foram adicionadas 3 gramas (peso húmido) de macroalga viva em cada garrafa e o ensaio durou 7 dias, tendo sido realizado no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. As soluções de contaminação foram obtidas adicionando o volume desejado das soluções padrão de cada um dos elementos, por forma a obter uma concentração inicial equimolar de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para atingir estas concentrações, as soluções contendo a mistura das terras raras foram contaminadas com concentrações de 88,9; 138,9; 140,1; 140,9; 144,2; 153,0; 157,3; 158,9 e $162,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb e Dy, respetivamente. As soluções de mistura de elementos terras raras com elementos potencialmente tóxicos foram contaminadas com concentrações de 52,0, 58,7, 63,6, 112,4, 200,6 e $207,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, Ni, Cu, Cd, Hg e Pb. Foram realizados dois ensaios a duas salinidades: 10 e 30, para ambas as misturas. Foi recolhida uma alíquota de aproximadamente 10 mL, imediatamente antes da adição das algas, de modo a determinar a concentração do elemento em solução antes de estar em contacto com a alga. A acumulação dos REEs pelas macroalgas foi verificada durante os 7 dias através da determinação da concentração destes elementos em amostras de água recolhidas em intervalos de tempo predefinidos (1h, 3h, 6h, 9h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h). Todas as amostras foram acidificadas até $\text{pH} \leq 2$, utilizando $25 \mu\text{L}$ de HNO_3 65% Suprapur®. Controlos (mistura dos elementos na água do mar sintética, na ausência das macroalgas), para cada mistura foram sempre efetuados em paralelo com os ensaios. No final dos ensaios, as macroalgas foram recolhidas e liofilizadas para posterior quantificação dos elementos presentes na alga.

2.4. Quantificação das terras raras em solução

Para proceder à quantificação dos REEs nas soluções aquosas, foi utilizada a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), efetuada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Nesta técnica, o plasma é gerado pela ionização de uma corrente de argón, dentro de um intenso campo eletromagnético, que permite atomizar e excitar a amostra proveniente do nebulizador. O espectrómetro tem como função separar e identificar eletrões, que ao regressarem do estado excitado para o seu estado fundamental, emitem um comprimento de onda característico (Murray *et al.*, 2000). As amostras são transportadas no plasma na forma de aerossóis, sofrendo uma sequência de processos físico-químicos, sendo que de seguida, a luz emitida é filtrada e separada pelas várias regiões do espectro. Cada uma destas regiões está associada a uma transição eletrónica e as intensidades luminosas medidas são proporcionais à concentração dos elementos em estudo (Skoog *et al.*, 2000). Na figura 5 estão representados os componentes maioritários do ICP-OES (Boss *et al.*, 1997).

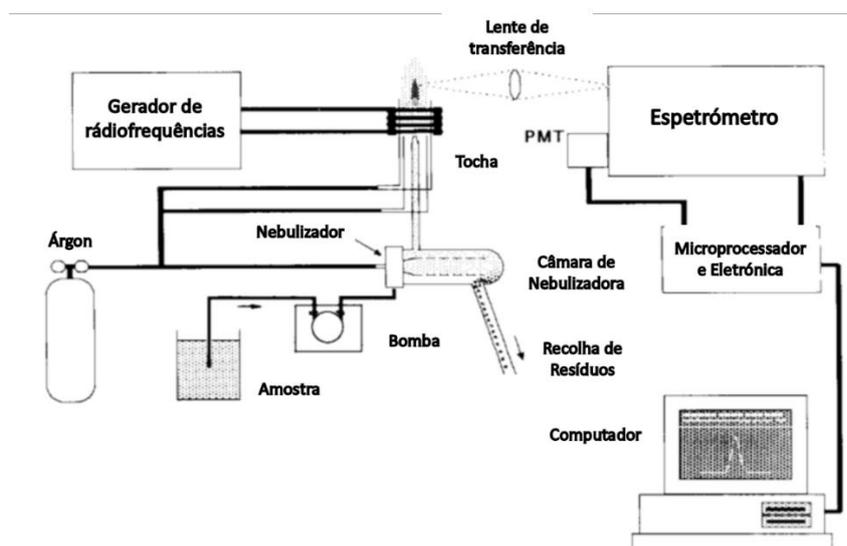


Figura 5 - Componentes maioritários de um ICP-OES

As curvas de calibração utilizadas para a quantificação de todos os elementos foram obtidas a partir de diluições sucessivas de um padrão multielementar (IV-ICPMS 71A), exceto o Y e Tb, que foram preparados a partir de padrões monoelementares. Os limites de quantificação para os diferentes elementos foram estipulados como sendo o menor padrão da curva de calibração ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), e a curva de calibração tenha de ter um coeficiente de

correlação $r^2 \geq 0.999$. Cada um dos elementos foi quantificado no comprimento de onda indicado na tabela 4.

Tabela 4 – Comprimentos de onda relativos a cada elemento terra rara utilizado

Elemento	Comprimentos de onda (nm)
Y	360,073
La	398,852
Ce	413,380
Pr	414,314
Nd	415,608
Eu	412,970
Gd	310,050
Tb	332,440
Dy	394,468

2.5. Caracterização das macroalgas

2.5.1. Percentagem de humidade

Este parâmetro é obtido através da relação peso seco/ peso fresco, onde são utilizados pedaços de alga que se pesam para obter a massa inicial e a massa após secagem a 40 °C numa estufa até peso constante (Jacinto *et al.*, 2018).

2.5.2. Quantificação de terras raras presentes nas macroalgas de campo

Foi feita a quantificação dos níveis de base dos elementos terras raras em estudo, nas 6 macroalgas recolhidas em campo. A quantificação foi efetuada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, utilizando a técnica de ICP-OES.

Fez-se um pré-tratamento das amostras de algas, nomeadamente a sua digestão em meio ácido. As amostras de alga foram maceradas após serem previamente liofilizadas. Pesaram-se 200 mg de macroalga e estas foram colocadas em tubos de teflon, seguindo-se a adição de 1 mL de HNO₃ 65%, 2 mL de peróxido de hidrogénio e, por fim, 1 mL de água Mili-Q. Os tubos foram bem fechados e levados ao micro-ondas (CEM Mars 5), onde

permaneceram durante 5 minutos até atingir uma temperatura de 160 °C, mantendo-se essa temperatura máxima durante mais 5 minutos. Após arrefecerem, os tubos foram retirados do micro-ondas e as amostras recolhidas para frascos de 25 mL, perfazendo o volume com água Mili-Q.

Em cada ciclo de digestão fez-se um tubo sem amostra (branco), um tubo com uma amostra em duplicado, e um tubo com um material de referência certificado (NCSDC73348/ bush branches and leaves), de modo a garantir a qualidade dos resultados obtidos. Apenas foram aceites as digestões onde as percentagens de recuperação variaram entre 80 e 120%. No final de cada ciclo de digestão foi feito um ciclo de lavagem dos tubos de modo a prevenir possíveis contaminações de ciclo para ciclo. A lavagem foi feita utilizando um ácido de lavagem (HNO₃ 40% + HF 20%) e levando ao micro-ondas durante 5 minutos a 150 °C.

2.6. Análise dos dados

A sorção dos elementos presentes na água contaminada provoca uma diminuição da concentração destes na solução e um conseqüente aumento nos tecidos das macroalgas. Assim, a quantidade de metal ligado por unidade de massa de macroalga, para um determinado tempo t (q_t , $\mu\text{g L}^{-1}$), foi determinada através de um balanço de massa entre a concentração inicial de metal na solução (C_0 , $\mu\text{g L}^{-1}$) e a concentração após um determinado tempo de contacto t (C_t , $\mu\text{g L}^{-1}$):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

onde V (L) é o volume da solução e m (g) a biomassa de macroalga, em peso seco. Quando o equilíbrio é atingido, $t = t_e$, $q_t = q_e$ e $C_t = C_e$ (concentração residual de metal em solução).

Paralelamente, foi também calculado o desempenho de cada alga no que diz respeito ao processo de remoção (R , %) num dado tempo t , definido por:

$$R_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

2.7. Modelação cinética

Com o objetivo de obter informações acerca da viabilidade dos processos de sorção, os dados cinéticos experimentais foram interpretados através do ajuste de modelos de pseudo primeira ordem (Eq. 3) (Lagergren, 1898), pseudo segunda ordem (Eq. 4) (Y. S. Ho & McKay, 1999) e Elovich (Eq. 5) (Roginsky & Zeldovich, 1934). Estes modelos foram derivados para processos adsorção e assumem a existência de ligações entre o elemento na fase líquida e o sorvente, neste caso, as macroalgas.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

onde k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade do modelo de pseudo primeira ordem, k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade da equação de pseudo segunda ordem, α ($\mu\text{g } \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial, e β ($\text{g } \mu\text{g}^{-1}$) é a constante de dessorção do modelo de Elovich.

Os dados foram tratados utilizando a ferramenta GraphPad 6.0. A qualidade do ajuste foi avaliada pela análise do coeficiente de determinação (R^2) e pelo desvio padrão dos resíduos ($S_{y,x}$), que podem ser definidos por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (6)$$

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{df}} \quad (7)$$

onde y_i são os valores dos dados experimentais, \hat{y} são os valores previstos, \bar{y} é a média dos dados experimentais e df é o número de graus de liberdade (igual ao número de dados menos o número de parâmetros ajustados).

Em algumas etapas do trabalho foram calculadas as diferenças entre os valores de concentração obtidos em diferentes condições. Para calcular essas diferenças usou-se a equação:

$$diff = \frac{(x_1 - x_2)}{\max(x_1, x_2)} \quad (8)$$

3. Resultados

3.1. Controlo de qualidade dos resultados

A avaliação da qualidade dos resultados foi feita por comparação dos valores obtidos em dois ensaios independentes e calculando a diferença entre ambos (percentual). Os valores obtidos para esta diferença indicam que, para nenhuma situação, foi obtido um valor superior a 20%.

A variação das concentrações ao longo do tempo, nas soluções sem a presença de macroalga, foi avaliada através de cartas de controlo. No anexo I encontram-se as cartas de controlo para todos os elementos, nas duas misturas de elementos e para as salinidades 10 e 30 (figuras 30 a 33). As linhas de aviso foram consideradas como correspondendo a 10% de variação das concentrações. As linhas de rejeição foram definidas como correspondendo a 20% de variação.

As figuras 6 e 7 mostram as cartas de controle para os elementos Nd e Dy, para as salinidades 10 e 30, e nas misturas de REEs e REEs + PTEs, respetivamente.

Para ambas as misturas (REEs e REEs + PTEs), a concentração de Nd e Dy na solução sem macroalga, ao longo do ensaio, encontra-se dentro das linhas de rejeição, à exceção do neodímio, na salinidade 30 e na mistura de REEs (figura 6). Em ambas as figuras se observam pontos que excederam os 10% de variação, no entanto grande parte dos valores encontram-se dentro desses limites, mostrando que as suas concentrações se mantêm estáveis ao longo do tempo, independentemente da salinidade ou do elemento em estudo.

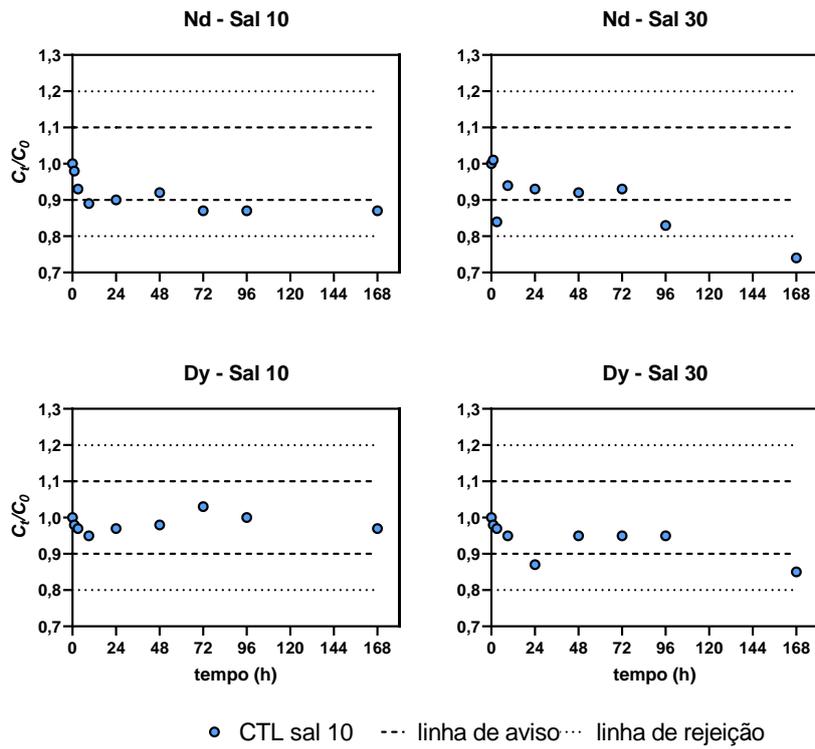


Figura 6 – Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs

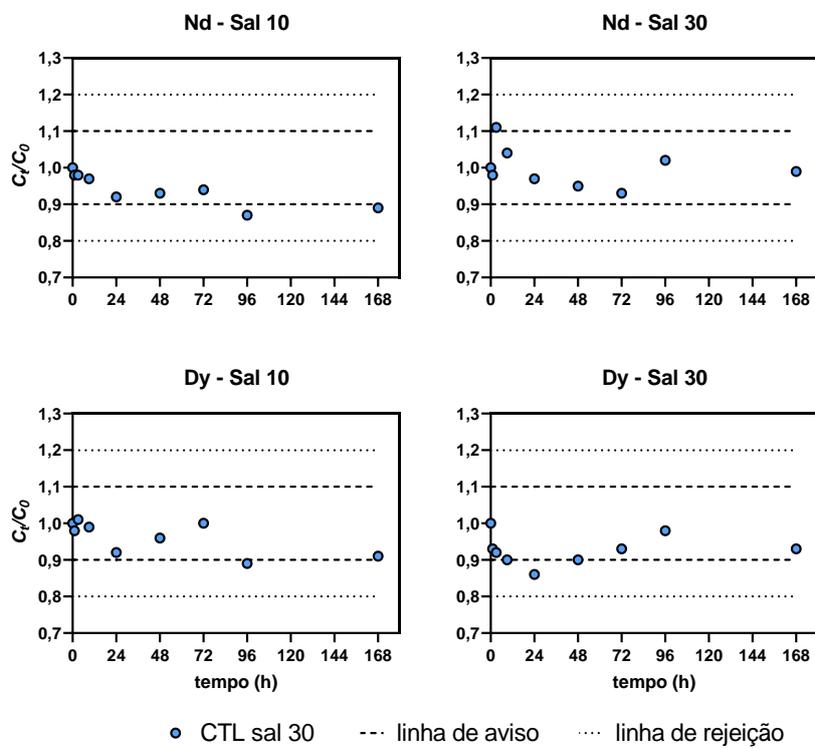


Figura 7 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs

No que diz respeito aos restantes elementos, apenas na mistura de REEs a salinidade 30 foram verificadas perdas mais elevadas, estando próximas de 20% para a maior parte dos elementos (Anexo I – figura 32).

3.2. Concentração dos elementos terras raras nas algas de campo

As algas *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida* apresentaram valores inferiores ao limite de deteção do ICP-OES para todos os elementos ($0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Y e $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ para os restantes elementos). Na alga *Gracilaria sp.* obtiveram-se valores de $0,6$ e $2,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para os elementos Y e Ce, respetivamente. A alga *Ulva lactuca* apenas apresentou valores quantificáveis para o elemento Y. A alga *Ulva intestinalis* obteve concentrações de $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (Y), $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ce), $3,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (Dy), $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (La) e $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nd).

3.3. Remoção de terras raras em diferentes condições

A influência da força iónica na remoção de elementos terras raras, nas duas misturas estudadas, foi avaliada através de ensaios realizados a duas salinidades (10 e 30). No Anexo II apresentam-se as variações das concentrações de cada elemento ao longo dos 7 dias de ensaio para as salinidades 10 e 30, para cada uma das algas (2 verdes, 2 vermelhas e 2 castanhas), na mistura de REEs (figuras 34 a 39) e na mistura de REEs + PTEs (figuras 40 a 45). De um modo geral, em ambas as misturas, observou-se que para os elementos e/ou algas em que a força iónica tem influência na remoção, as melhores percentagens foram obtidas para a salinidade 10 (Anexo II – figuras 34 a 45).

3.3.1. Mistura de REEs

Na figura 8 estão ilustrados alguns exemplos onde se observa influência da força iónica na remoção destes elementos. Na figura 9 encontram-se exemplos da situação oposta, onde a variação da força iónica não foi um parâmetro influente no processo de remoção. Observando a figura 8 verifica-se que para os diferentes elementos e/ou algas apresentados, a capacidade de remoção é influenciada pela força iónica do meio, levando a diferenças de remoção que chegam até aproximadamente 40% no caso do Y para a alga verde *Ulva intestinalis*, ao fim dos 7 dias de ensaio. A figura 9 mostra que existem situações onde a

força iônica não tem influência nas porcentagens de remoção, com remoções idênticas nas duas salinidades ao longo de todo o ensaio.

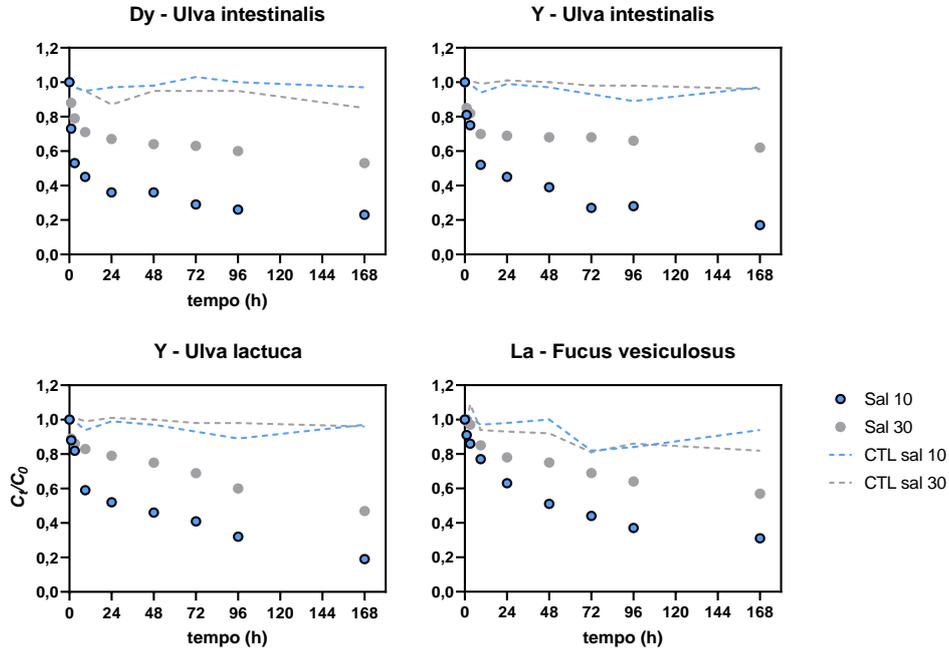


Figura 8 – Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, em situações onde as diferenças entre salinidades foram relevantes na capacidade de remoção das algas.

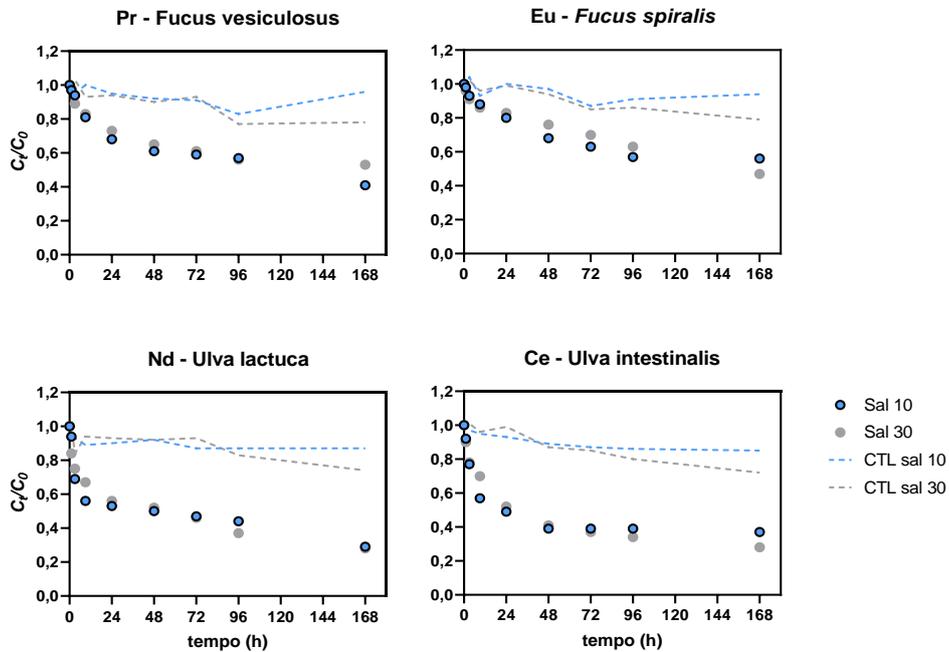


Figura 9 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, em situações onde a salinidade não foi um parâmetro preponderante na capacidade de remoção das algas.

A existência ou ausência da influência da força iônica no processo de remoção parece estar relacionada tanto com a espécie de alga como com o elemento terra rara. Relativamente à influência da força iônica para diferentes espécies de macroalgas, observou-se que para a alga castanha *Fucus spiralis* a força iônica não afetou a remoção de nenhum elemento terra rara (figura 35). Na alga vermelha *Osmundea pinnatifida*, a força iônica influenciou as percentagens de remoção de todos os elementos ao fim dos 7 dias de exposição (Anexo II – figura 39).

Nas restantes algas, a força iônica teve maior ou menor influência dependendo do elemento terra rara. Usando como exemplo a alga *Ulva intestinalis*, observou-se que a remoção dos elementos Ce e Nd não foi influenciada pela força iônica. Já os elementos Dy e Y obtiveram remoções próximas de 80% a salinidade 10, e de 40 e 30%, respetivamente para a salinidade 30, mostrando que a força iônica teve influência na remoção destes elementos (figura 34).

3.3.2. Mistura de REEs + PTEs

As figuras 10 e 11 mostram a influência da força iônica na remoção dos REEs na presença de 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos (Cr, Ni, Cu, Cd, Hg e Pb). As situações apresentadas (alga e elemento) são as mesmas do ponto anterior, para efeitos de comparação.

Observa-se que em praticamente todas as situações a força iônica teve influência na remoção dos elementos, apesar de para determinados elementos e/ou alga a influência ser mais notória (por exemplo, Y na alga *Ulva intestinalis*). Através da análise dos restantes elementos e algas, verificou-se que independentemente da alga, a força iônica teve praticamente sempre influência na remoção. No que diz respeito a variações entre elementos, o Y mostrou ser o elemento mais influenciado pelas diferenças de salinidade (figuras 40 a 45).

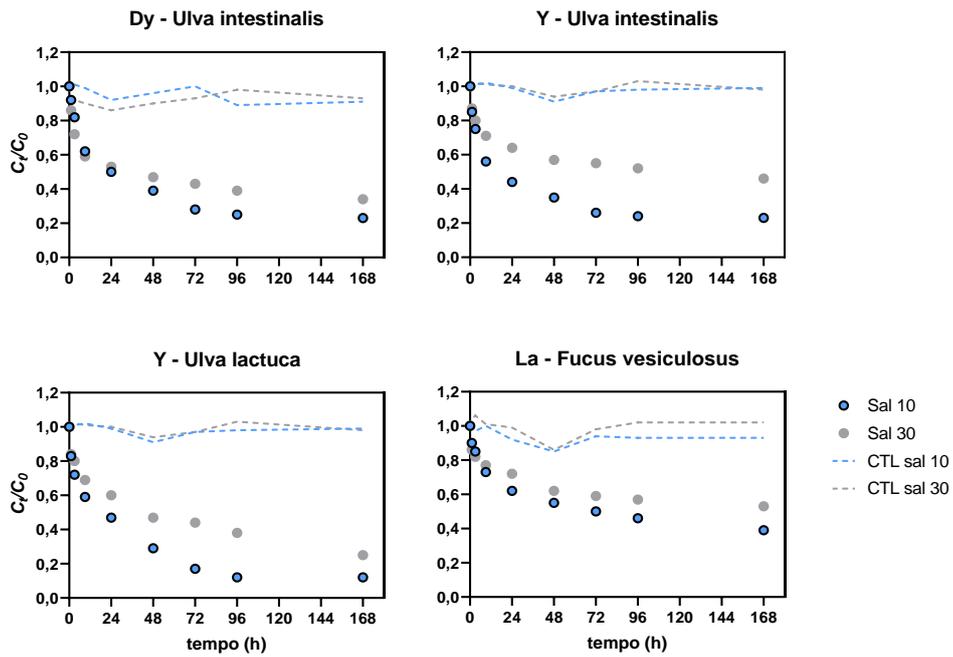


Figura 10 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos em situações onde as diferenças entre salinidades foram relevantes na capacidade de remoção das algas

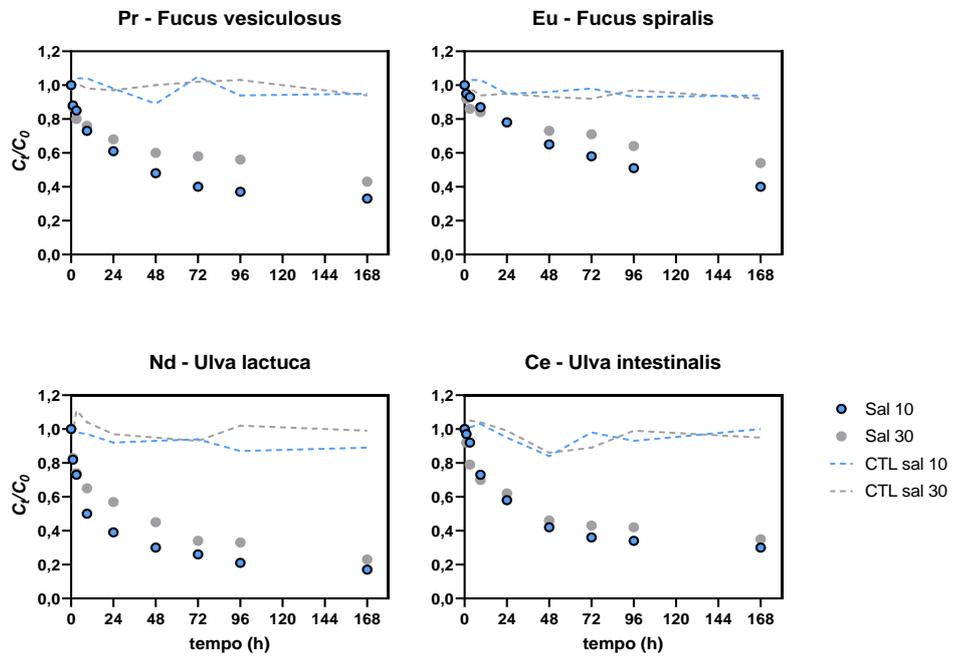


Figura 11 - Variação das concentrações normalizadas ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos em situações onde a salinidade não foi um parâmetro preponderante na capacidade de remoção das algas

3.4. Efeito da força iónica na sorção de terras raras nas algas

3.4.1. Mistura de REEs

A figura 12 mostra as concentrações normalizadas do elemento Ce, ao longo do período de ensaio em mistura de REEs, para as salinidades 10 e 30, e para cada uma das algas. Os restantes elementos encontram-se no Anexo II.

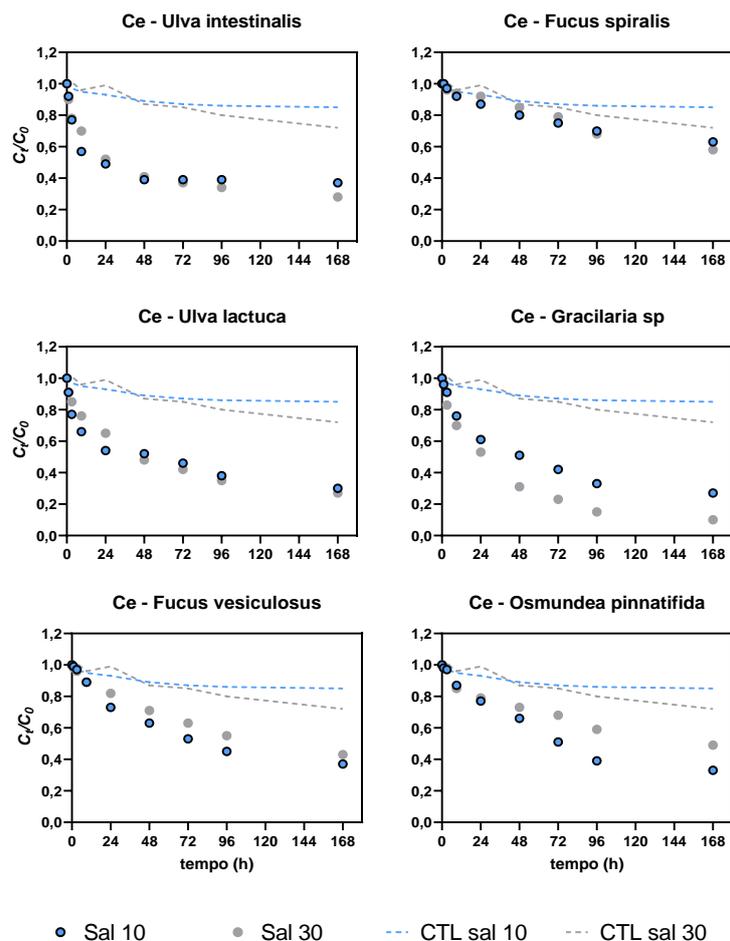


Figura 12 - Variação da concentração normalizada de Ce na mistura com 9 terras raras, para todas as algas e para salinidades 10 e 30.

A figura 12 evidencia que para as algas *Ulva intestinalis*, *Fucus spiralis*, *Ulva lactuca* e *Fucus vesiculosus*, a força iónica não influenciou a sorção de Ce. Na alga *Gracilaria sp.*, a diminuição da força iónica causou menor sorção de Ce na alga, com concentrações mais elevadas de na solução a salinidade 10, ao fim de 72 h, comparativamente com a solução a salinidade 30. No caso da alga *Osmundea pinnatifida*, aconteceu o oposto, sendo na salinidade mais baixa que houve maior sorção dos elementos na superfície das algas. De um

modo geral verificou-se que a força iônica não teve influência na sorção dos elementos Ce e Nd, para todas as macroalgas. Houve alguma influência da força iônica nos elementos La e Pr, principalmente nas macroalgas *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida*, mas o mesmo não se verificou para a *Fucus spiralis* e *Ulva lactuca*.

3.4.2. Mistura REEs + PTEs

Na figura 13 encontram-se as concentrações normalizadas de Ce em mistura de REEs + PTEs, para as salinidades 10 e 30, para as 6 macroalgas. Os restantes elementos encontram-se no Anexo II.

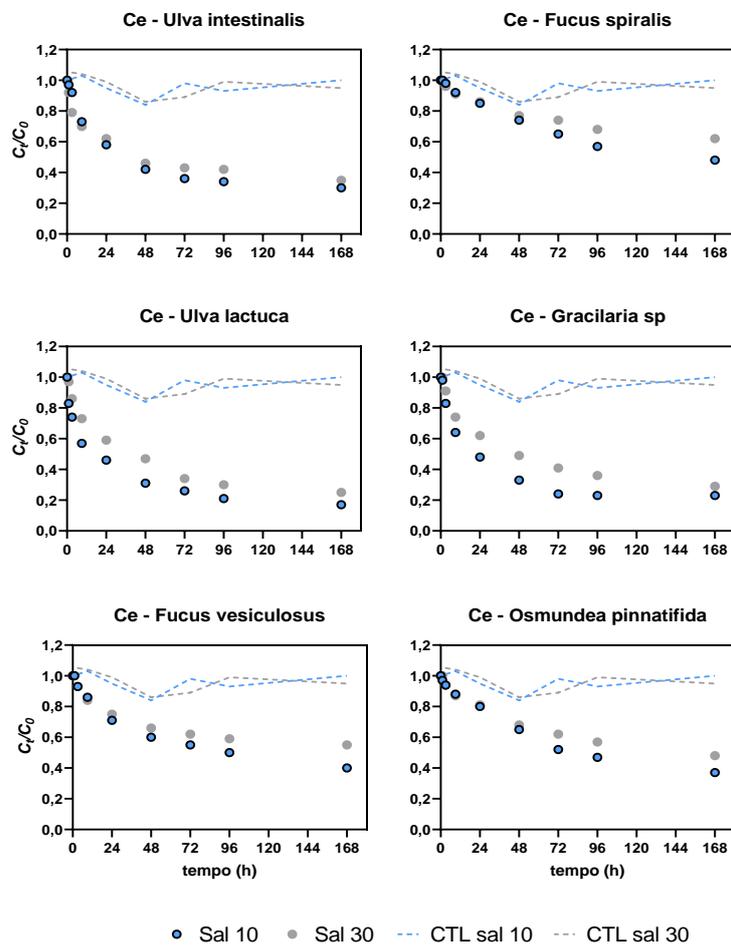


Figura 13 - Variação da concentração normalizada de Ce na mistura com 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, para todas as algas e para as salinidades 10 e 30

Para todas as algas, à exceção da *Ulva intestinalis*, a força iônica teve influência na remoção de Ce, apesar de ser pequena (entre 15 a 20% de incremento na remoção para as algas *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida*).

A influência da força iônica na capacidade de remoção de cada alga, para além de ser diferente consoante o elemento e a alga a considerar, também varia ao longo do tempo, sendo que no geral parece haver um aumento desta influência à medida que se prolonga o tempo de exposição. Para avaliar esta situação foram calculadas as diferenças na remoção entre as duas salinidades para cada elemento e para os diversos tempos de exposição. As figuras 14 e 15 mostram essas diferenças nas misturas de REEs e REEs + PTEs, respetivamente.

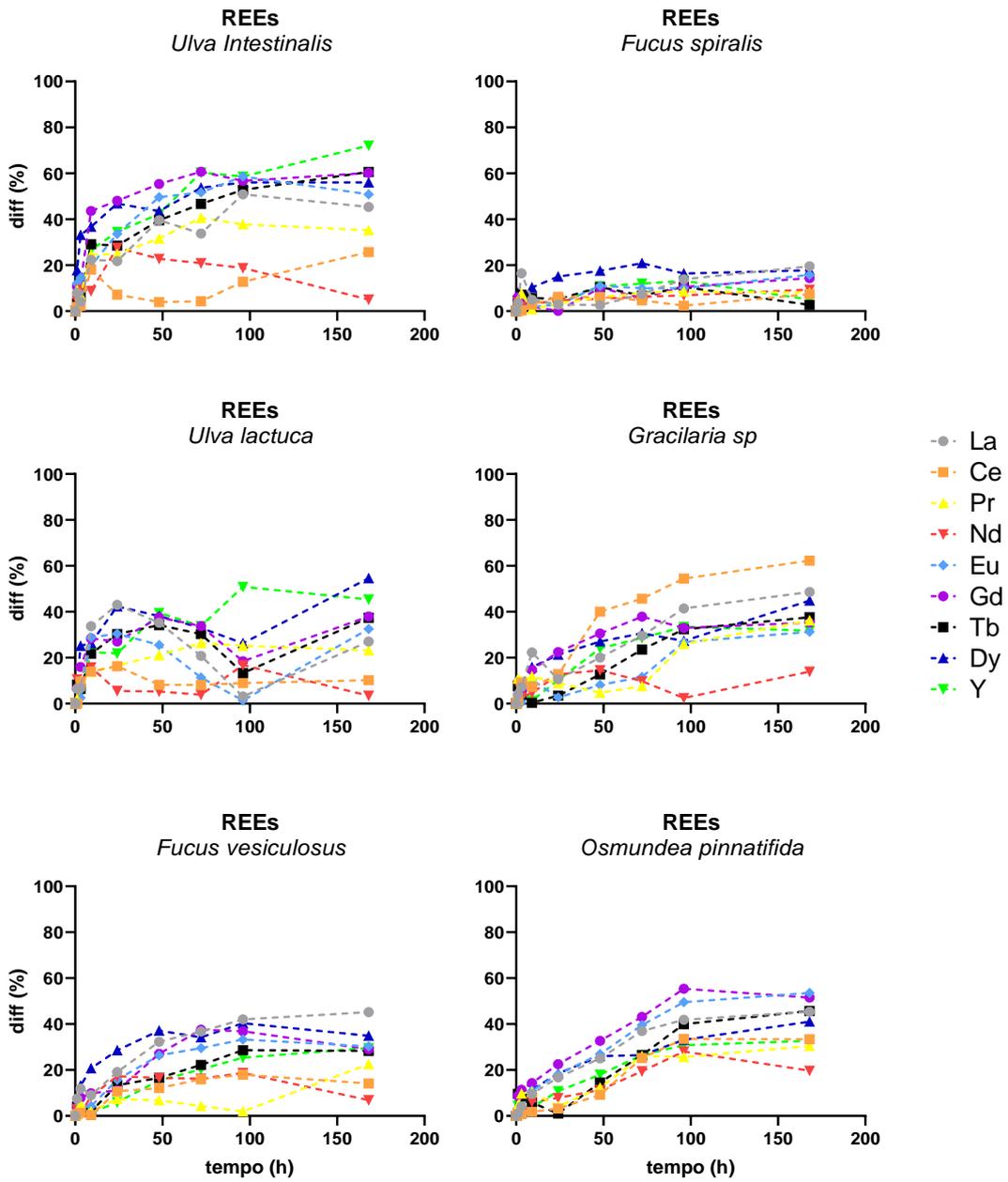


Figura 14 – Variação das diferenças (em percentagens) entre a remoção para as duas salinidades ao longo do tempo, para cada elemento terras raras, e para cada uma das 6 algas, na mistura com 9 terras raras.

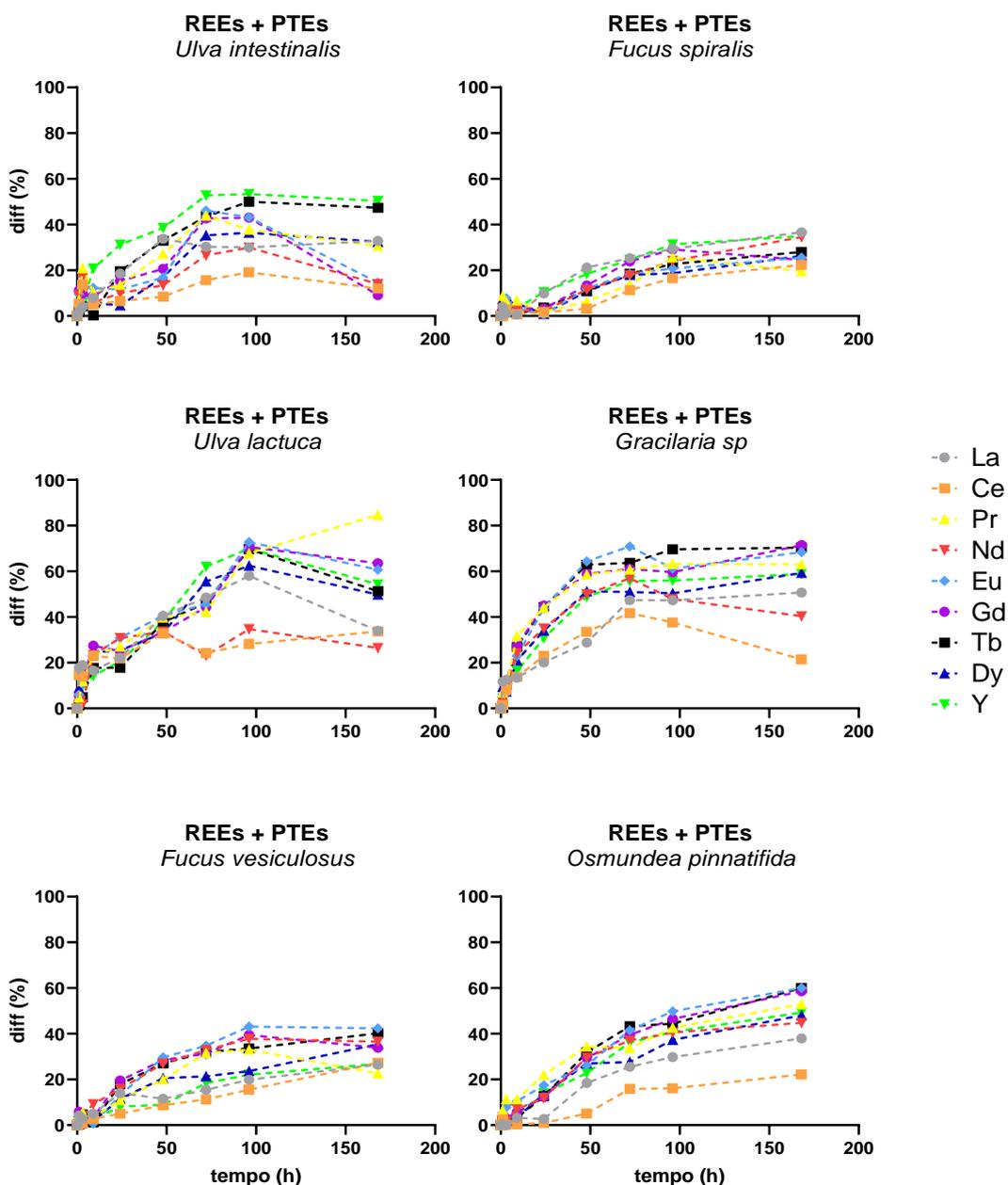


Figura 15 - Variação das diferenças (em porcentagens) entre a remoção para as duas salinidades ao longo do tempo, para cada elemento terras raras, e para cada uma das 6 algas, na mistura com 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos.

A figura 14 permite dizer que a influência da força iônica na capacidade de remoção das algas, numa solução contendo apenas terras raras, vai aumentando com o tempo. Esta tendência é mais evidente para as algas *Ulva intestinalis*, *Gracilaria sp* e *Osmundea pinnatifida*, onde para quase todos os elementos se observam diferenças maiores na remoção para as duas salinidades a partir das 98 horas.

Para a alga verde *Ulva lactuca* as diferenças de remoção para as duas salinidades diminuem após 98 horas, o que indica que ao fim deste tempo de exposição, as percentagens de remoção de alguns elementos foram próximas em ambas as salinidades. Para a alga *Fucus spiralis*, as diferenças de remoção para as duas salinidades mantêm-se similares ao longo do tempo.

Na presença dos elementos potencialmente tóxicos, são observadas diferenças principalmente para as algas *Fucus spiralis* e *Ulva lactuca* (figura 15). Na *Fucus spiralis*, passou a haver um aumento da diferença de remoção com a salinidade ao longo do tempo, comparativamente com a situação anterior com apenas as 9 terras raras em solução, com diferenças entre 20% e 40% ao longo dos 7 dias de ensaio, dependendo do elemento. Na alga *Ulva lactuca* também se observou que na presença dos elementos potencialmente tóxicos passou a haver uma maior influência da força iónica para períodos de tempo mais longos, para todos os elementos.

3.5. Influência do tipo de alga na remoção de elementos terras raras

As figuras 16 e 17 mostram para cada elemento, as variações da sua concentração ao longo do tempo, na presença de cada macroalga, em ambas as misturas, apenas para a salinidade 10. Foi escolhida a salinidade 10 pelo facto de ter sido a melhor em termos de percentagens de remoção por maior parte das algas. A mesma informação, para a salinidade 30, encontra-se no Anexo III – figuras 46 e 47.

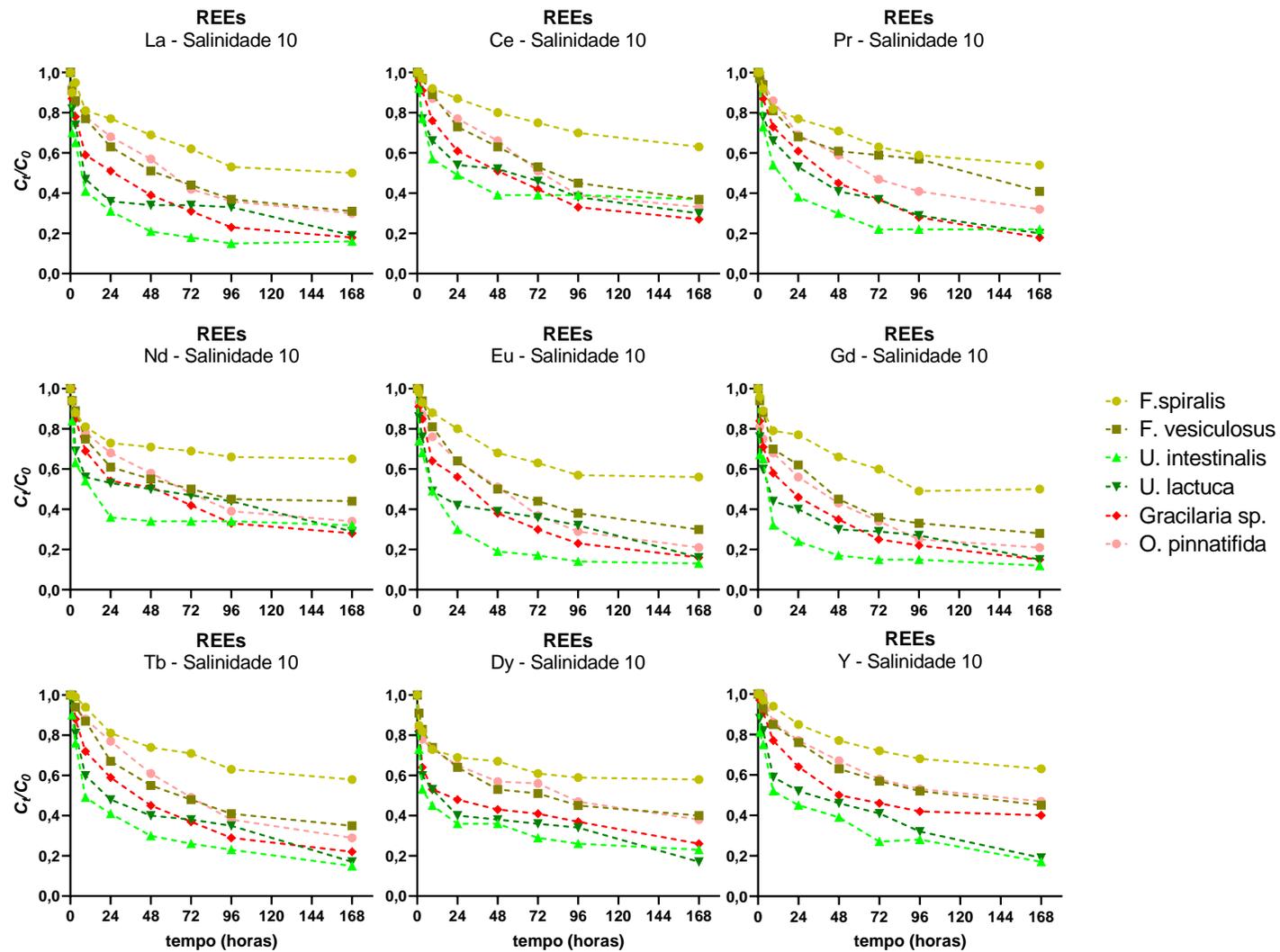


Figura 16 – Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada para a mistura com os 9 elementos de terras raras e salinidade 10

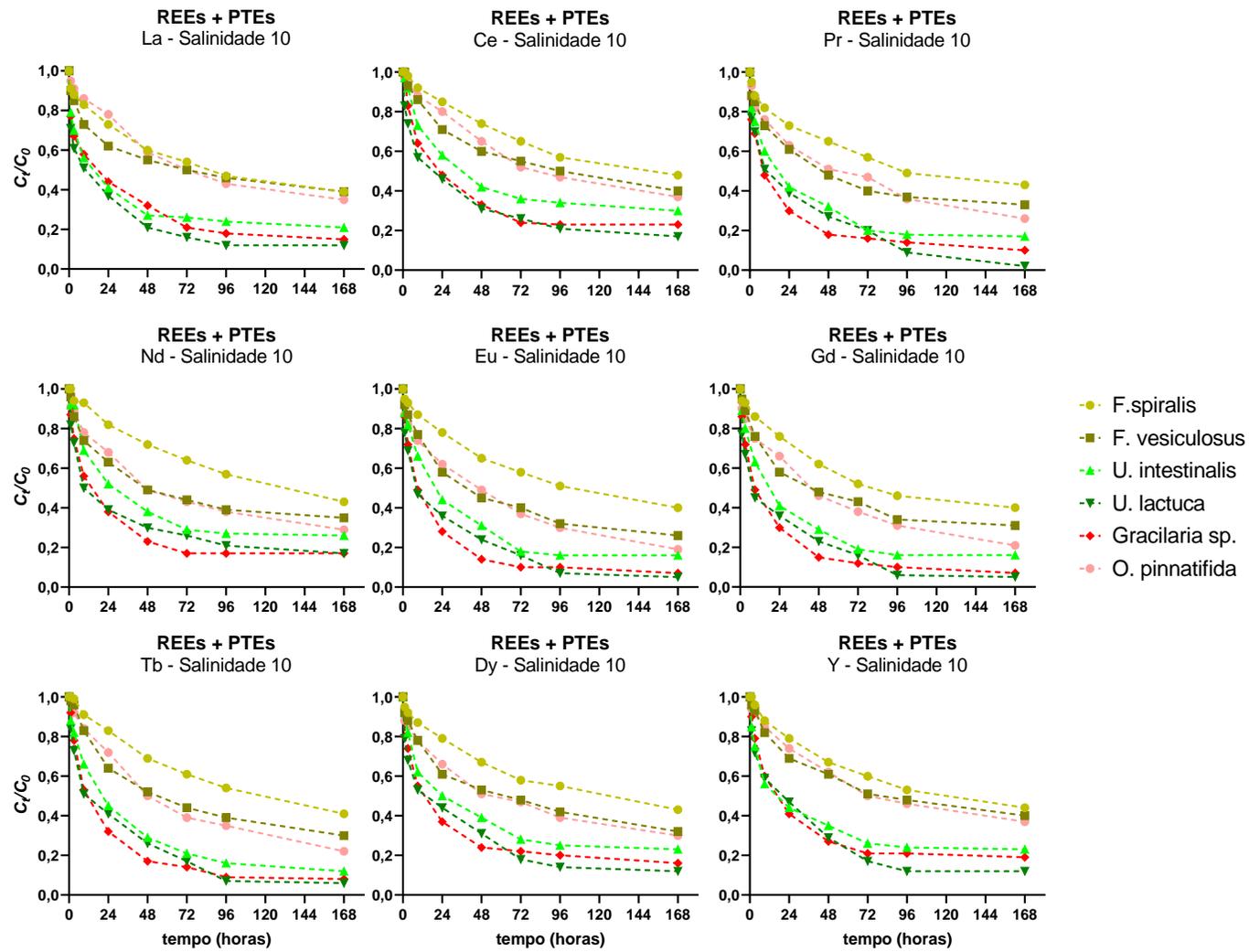


Figura 17 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada, para a mistura com os 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos e para a salinidade 10

As figuras 16 e 17 mostram que o conjunto de algas utilizado neste trabalho pode ser dividido em 2 grupos, tendo em conta a sua capacidade de remover os elementos terras raras: 1) *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida* – algas que removeram menos todos os elementos terras raras; e 2) *Ulva intestinalis*, *Gracilaria sp.*, e *Ulva lactuca* – algas que apresentaram as melhores percentagens de remoção para todos os elementos.

Na figura 16 observa-se que a alga verde *Ulva intestinalis* foi, em geral, a que apresentou melhores percentagens de remoção na mistura de REEs, principalmente para os tempos 24, 48 e 72 horas. Com a adição dos elementos potencialmente tóxicos (figura 17), as algas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* apresentaram curvas de remoção muito similares para todos os elementos, e a alga *Fucus spiralis* permaneceu como sendo a alga com piores percentagens de remoção, com valores mais similares aos das algas *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida*.

Para apoiar esta informação, foram elaborados gráficos que mostram as percentagens de remoção de todos os elementos, nas 6 macroalgas, para as duas misturas, para o tempo final de 7 dias (figura 18).

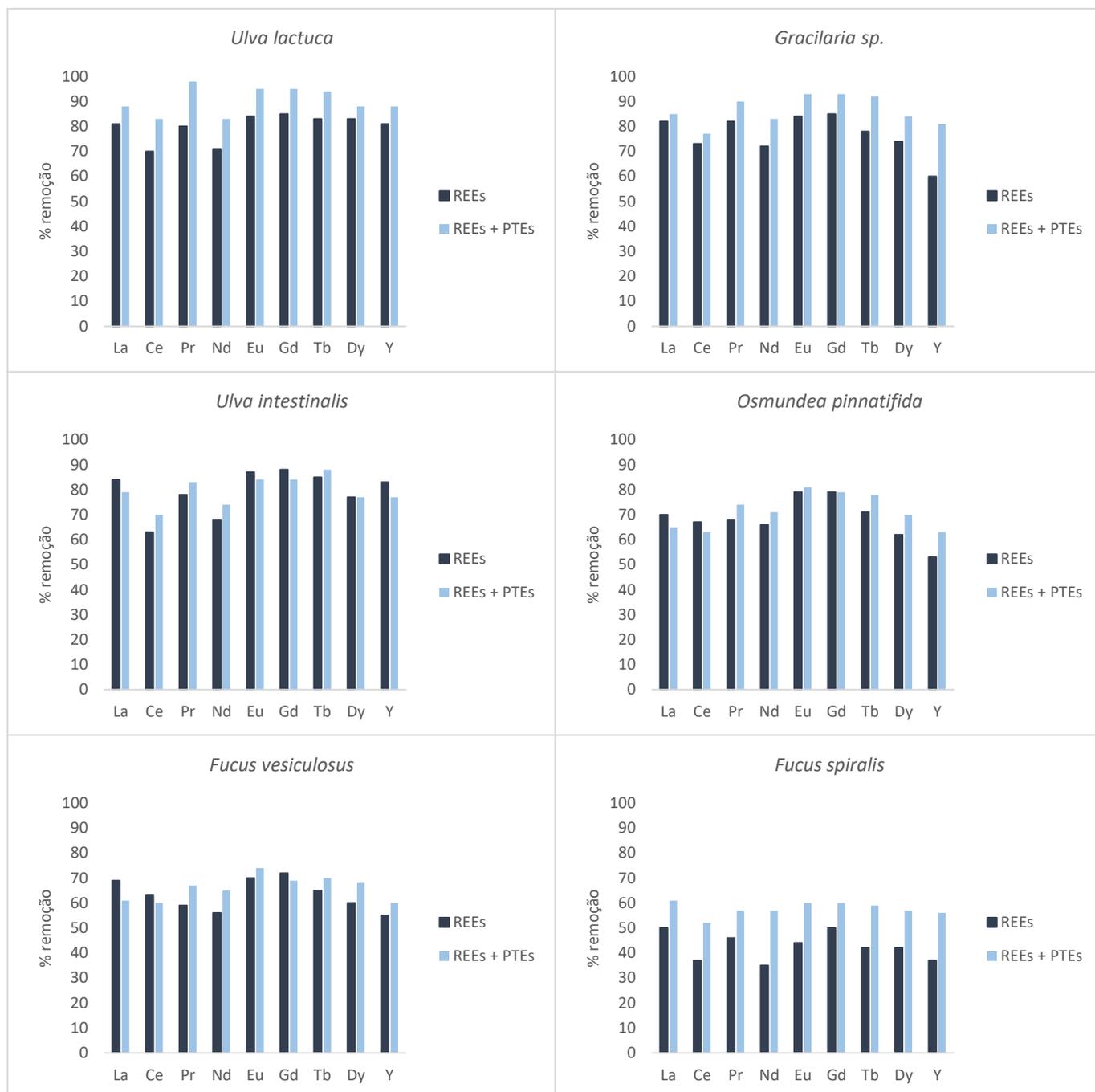


Figura 18 - Percentagens de remoção obtidas para todos os elementos com as 6 macroalgas, nas misturas com 9 elementos de terras raras e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, para o tempo de 7 dias.

As figuras 16, 17 e 18 permitem verificar que a adição dos elementos potencialmente tóxicos alterou as percentagens de remoção obtidas para os vários

elementos em cada alga, sendo estas alterações relevantes na *Ulva intestinalis*, que apresentava as maiores percentagens de remoção na solução de REEs e quando foram adicionados os PTEs, a melhor alga passou a ser a *Ulva lactuca*. Na solução só com REEs, as 3 melhores algas tiveram percentagens de remoção semelhantes para todos os elementos à exceção do Y. Quando foram adicionados os PTEs as algas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* obtiveram percentagens de remoção mais elevadas do que a *Ulva intestinalis*, para todos os elementos terras raras. A alga *Fucus spiralis* permaneceu como sendo a pior alga em termos de percentagem de remoção, mas verificou-se um aumento na sua capacidade de remoção (entre 10% a 20%, aproximadamente, dependendo do elemento) ao fim das 168 horas.

3.6. Seletividade das algas para os elementos terras raras

As figuras 19 e 20 mostram a variação das concentrações normalizadas de cada um dos elementos em estudo, para cada alga, na solução só com REEs e na solução de REEs + PTEs. Foi utilizada novamente a salinidade 10 por ter sido a que apresentou melhores percentagens de remoção. A mesma informação referente à salinidade 30 encontra-se no Anexo IV – figuras 48 e 49.

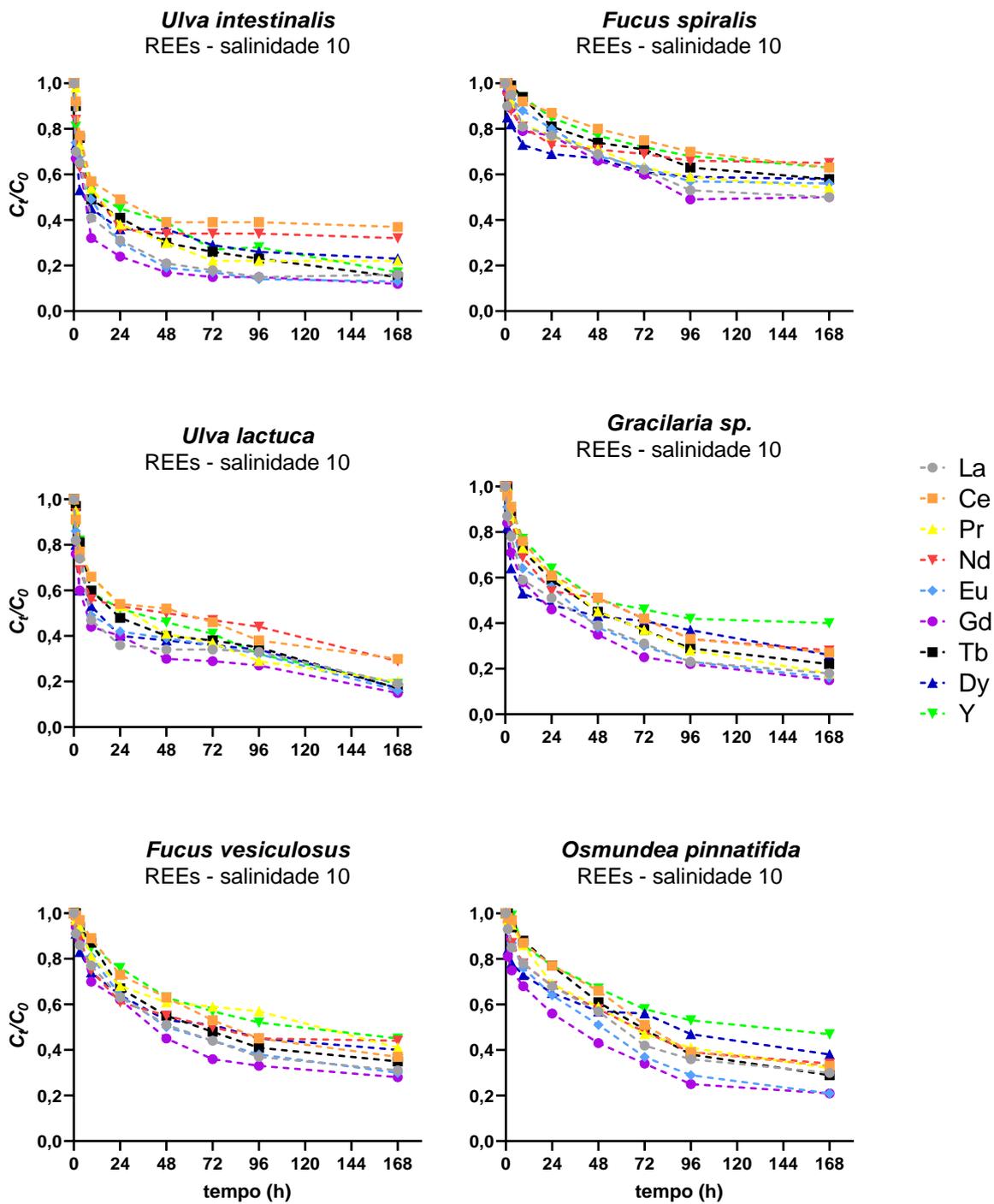


Figura 19 – Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras e para a salinidade 10

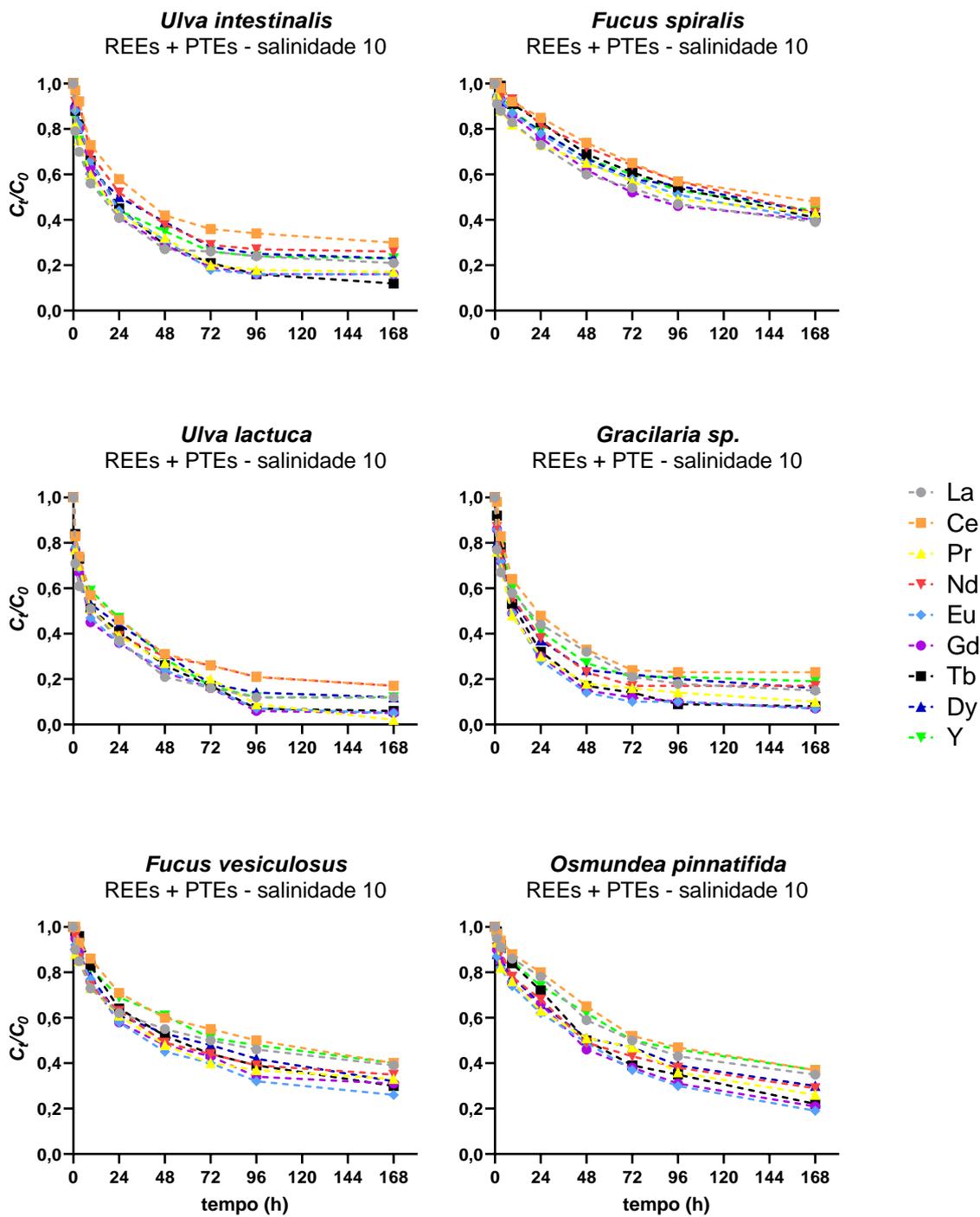


Figura 20 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, e para a salinidade 10.

Não parecem existir diferenças relevantes entre as concentrações dos elementos analisados ao longo do tempo, tanto na ausência como na presença dos elementos potencialmente tóxicos. O Ce e Y aparentam ser, em praticamente todos os casos, os elementos menos removidos e os elementos Eu, Gd e La os mais removidos. Não parece haver influência dos elementos potencialmente tóxicos na seletividade das algas.

3.7. Cinética de sorção dos elementos terras raras pelas algas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.*

Os valores de sorção (qt 's) obtidos para as macroalgas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* (escolhidas por serem as que apresentaram melhores remoções) para a salinidade 10, foram calculados para todos os elementos terras raras, assim como os ajustes obtidos recorrendo a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PFO), pseudo segunda ordem (PSO) e de Elovich (Anexo V – figuras 50 a 53). São também apresentados os valores dos parâmetros estatísticos de cada modelo cinético, para cada uma das situações avaliadas (*Ulva lactuca* – mistura REEs; *Ulva lactuca* – mistura REEs + PTEs; *Gracilaria sp.* – mistura REEs; *Gracilaria sp.* – mistura REEs + PTEs) (Anexo V – tabelas 14 a 17). A título de exemplo foram escolhidos os elementos La, Dy e Y (figuras 21, 22 e 23, respetivamente) para uma descrição mais pormenorizada dos resultados.

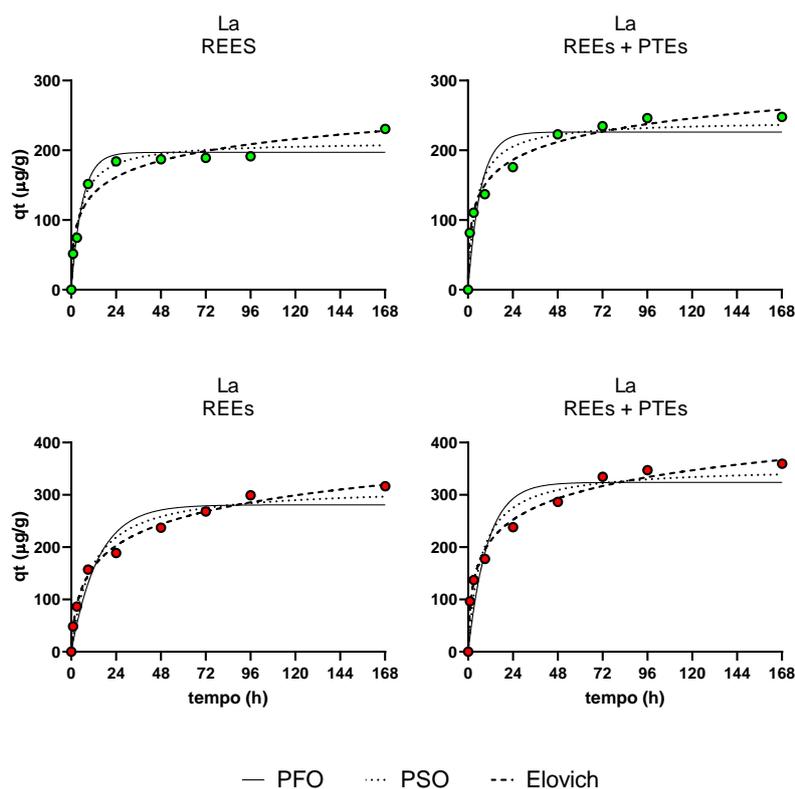


Figura 21 - Dados experimentais sobre a sorção de La (qt , $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas algas *Ulva lactuca* (a verde) e *Gracilaria sp.* (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e para salinidade 10.

Para o La, o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou à variação da sorção com o tempo (figura 21).

Para o Dy (figura 22), verificou-se o mesmo que no La, ou seja, o modelo de Elovich foi também o que obteve melhores ajustes.

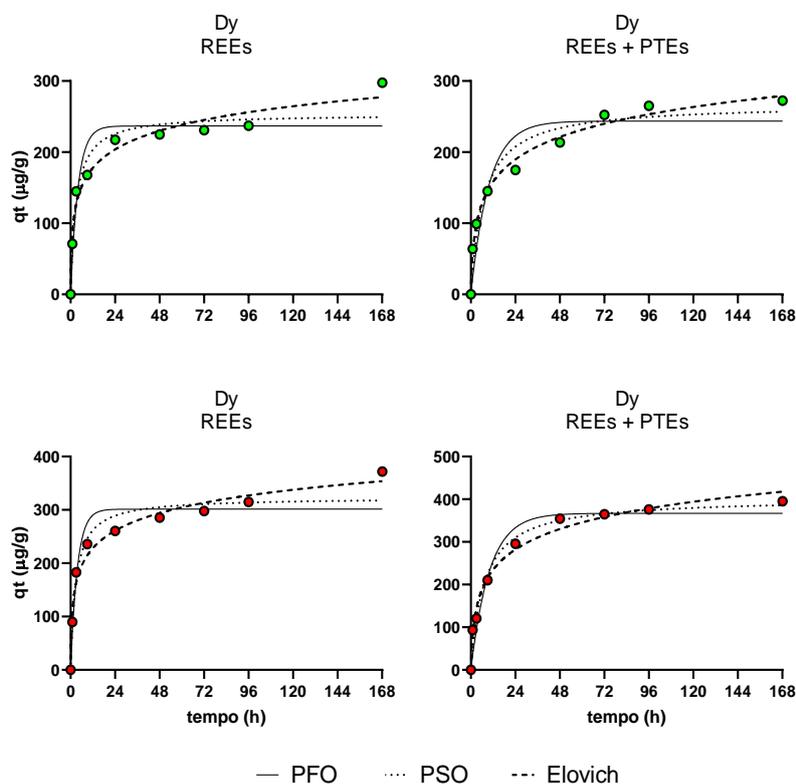


Figura 22 - Dados experimentais sobre a sorção de Dy (qt , $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas as algas *Ulva lactuca* (a verde) e *Gracilaria sp.* (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

Para o Y (figura 23), o modelo que melhor se ajustou para a alga *Ulva lactuca* e para ambas as misturas, foi o modelo de Elovich (tabelas 14 e 15), mas para a *Gracilaria sp.*, em ambas as misturas foi o modelo PSO que obteve R^2 mais elevados (tabelas 16 e 17).

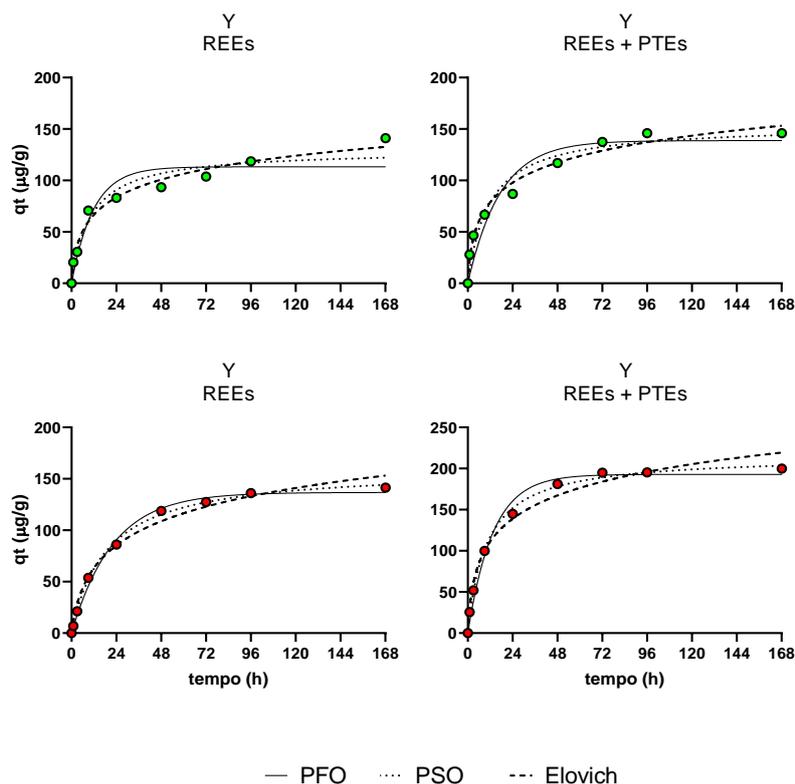


Figura 23 - Dados experimentais sobre a sorção de Y ($qt, \mu\text{g g}^{-1}$) pelas algas *Ulva lactuca* (a verde) e *Gracilaria sp.* (a vermelho), nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs) e 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs) ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

De um modo geral, o modelo que pior se ajustou aos resultados obtidos foi o PFO.

Para a alga *Ulva lactuca*, em mistura apenas de terras raras, o modelo de Elovich obteve os melhores coeficientes de determinação, exceto para o lantânio, onde o PSO teve um R^2 de 0,974. Os valores variaram entre 0,940 e 0,994, correspondendo aos elementos Nd e Pr, respetivamente. Estes valores foram acompanhados pelos menores desvios ($S_{y,x}$), que variaram entre 6,62 e 18,8 (tabela 18). Com a adição dos PTEs houve uma melhoria geral nos ajustes do modelo de Elovich, passando a variar entre 0,984 e 0,996, com $S_{y,x}$ também inferiores, entre 4,99 e 10,1 (tabela 19)

Para a alga *Gracilaria sp.*, foi também o modelo PFO que pior se ajustou aos valores de sorção obtidos. Os valores de R^2 dos outros dois modelos estiveram mais próximos, comparativamente com o observado para a *Ulva lactuca* (tabela 20). Com a adição dos PTEs, o modelo PSO passou a ser o que melhor se ajustou aos resultados obtidos, para os elementos Ce, Nd, Eu, Gd, Tb e Y, com R^2 a variar entre 0,946 (La) e 0,999 (Tb) (tabela 21).

3.8. Influência das misturas de terras raras na remoção de cada elemento

Foram comparadas as concentrações de cada elemento, ao fim de 72 horas, em três situações distintas: 1) solução monoelementar, onde se encontrava apenas a alga e o elemento a considerar; 2) solução de REEs, onde o elemento estava numa mistura com 9 terras raras; e 3) solução de REEs + PTEs, onde o elemento estava numa mistura com 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos. Os dados de soluções monoelementares foram obtidos num ensaio realizado a salinidade 30, pelo que a remoção nas situações de misturas foi também considerada para a salinidade 30.

A figura 24 mostra a variação da concentração normalizada de cada elemento ao longo do tempo, nas três situações mencionadas, utilizando a alga verde *Ulva intestinalis*. Foram também calculadas as diferenças entre as 3 situações, para cada tempo (tabela 5).

A figura 24 mostra que para quase todos os elementos, a alga *Ulva intestinalis* remove mais quando estes se encontram numa solução com outros elementos do que na solução monoelementar. A única exceção é o Ce, que foi mais removido na solução monoelementar. Comparando as duas situações de mistura, parece ter havido uma maior remoção nos elementos Tb, Dy e Y quando estes se encontravam na mistura contendo os elementos potencialmente tóxicos. O La apresentou maiores percentagens de remoção na mistura contendo apenas terras raras.

A figura 25 mostra a variação das concentrações normalizadas de cada elemento ao longo das 72 horas, nas 3 situações mencionadas, para a alga *Fucus spiralis*. As diferenças entre ter soluções monoelementares ou soluções de misturas são pequenas, quase sempre abaixo dos 10% (tabela 6). Apenas o Ce e o Gd apresentaram diferenças superiores a 20%. Não parece haver diferença quando se adicionam os elementos potencialmente perigosos à solução de terras raras, pois estas diferenças nunca ultrapassaram os 11% (tabela 6).

A *Ulva lactuca* apresenta uma situação oposta à da *Ulva intestinalis*, com os maiores decréscimos de concentração ao fim de 72 horas a ocorrerem nas soluções monoelementares, para todos os elementos (figura 26). Ao fim de 72 horas e para todos os elementos, verificou-se um menor decréscimo na concentração em solução para a mistura de REEs, mas ao adicionar os PTEs houve uma diminuição da concentração em solução, mas nunca atingindo as concentrações obtidas nas soluções monoelementares. As diferenças na remoção, para as 3 situações avaliadas vão aumentando com o tempo, sendo que ao fim das 72 horas são quase sempre superiores a 20%. O Y é o elemento que tem as maiores diferenças às 72 horas, com concentrações menores na solução

monoelementar comparativamente com as misturas de REEs e REEs + PTEs (80% e 68%, respectivamente) (tabela 7).

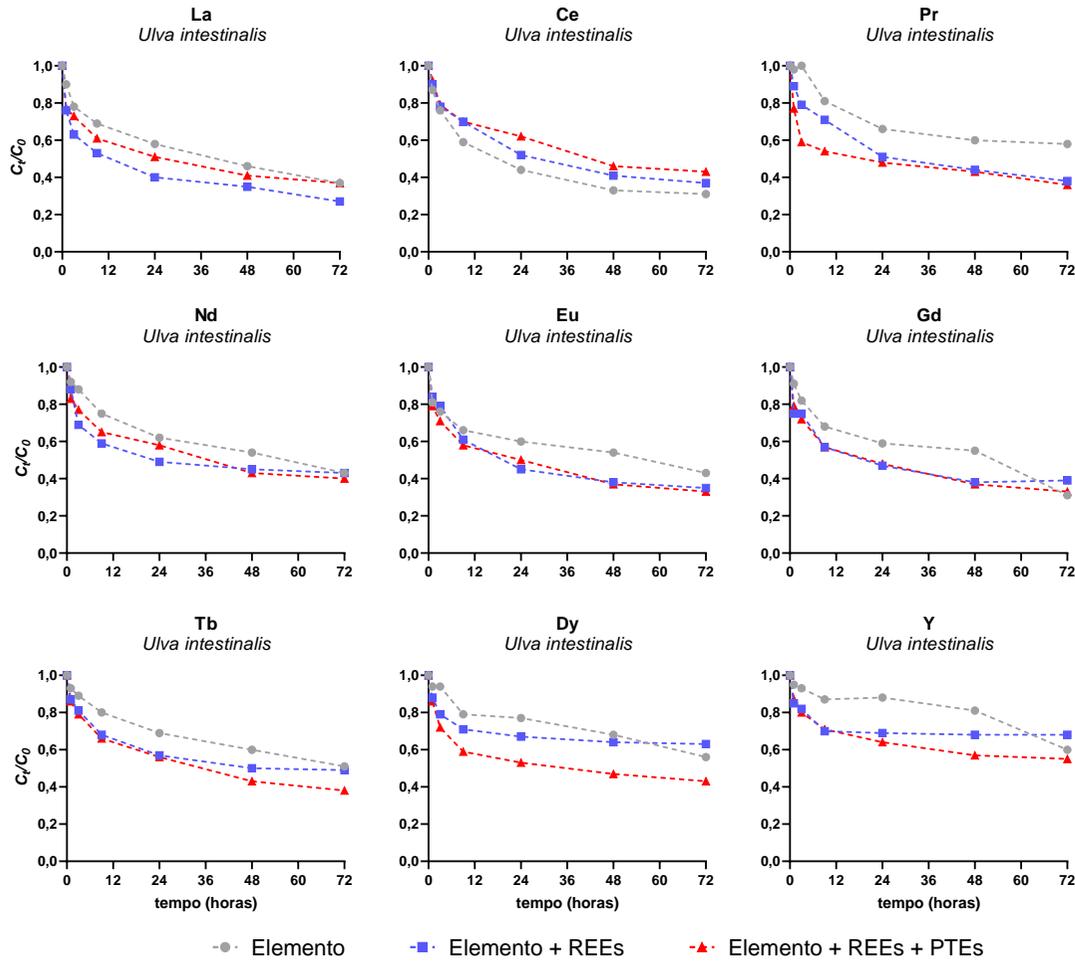
A *Gracilaria sp.* apresenta padrões diferentes entre cada elemento (figura 27). Elementos como o Nd, Eu, Gd e Tb têm pouca variação das concentrações finais obtidas nas 3 situações, com diferenças inferiores a 21% (tabela 8). O La e Pr apresentaram diferenças elevadas entre as soluções monoelementares e as misturas, tendo sido mais removidos quando se encontravam sozinhos em solução, com diferenças de cerca de 60% entre a concentração final obtida na solução monoelementar, comparativamente com as misturas. No caso do Ce, as diferenças foram elevadas entre as 3 situações, sendo que a menor remoção foi obtida quando o Ce se encontrava na mistura de terras raras com os elementos potencialmente tóxicos.

A *Fucus vesiculosus* não evidencia um padrão de remoção nas 3 situações estudadas. Verifica-se que os elementos La, Ce, Pr e Nd tiveram diminuições maiores da sua concentração em solução na situação monoelementar. Os elementos Eu, Gd, Tb, Dy e Y apresentaram concentrações mais baixas em solução quando se encontraram em misturas (figura 28). Para o La e o Ce as diferenças entre as concentrações em soluções monoelementares e misturas foram mais elevadas. No La, ao fim de 72 horas, as diferenças obtidas foram 52% entre a solução monoelementar e a solução com terras raras, e de 44% entre a solução monoelementar e a solução com terras raras e elementos potencialmente tóxicos. Relativamente ao Ce, em ambos os casos, as concentrações tiveram diferenças de 52% (tabela 9). Apesar de as diferenças entre as concentrações dos elementos na solução monoelementar e em misturas ser em muitos casos elevada, o mesmo não se verificou entre as duas situações de misturas, o que mostra que os PTEs não tiveram influência relevante na diminuição da concentração destes elementos em solução.

Para a *Osmundea pinnatifida*, os elementos Pr, Nd, Eu, Gd, Tb e Y não evidenciaram diferenças relevantes entre as suas concentrações em solução quando presentes na solução monoelementar ou em soluções com misturas (figura 29). O La e Ce apresentaram diferenças elevadas nas suas concentrações ao fim das 72 horas (aproximadamente 53% e 75%, respectivamente), com concentrações finais inferiores na solução monoelementar comparativamente com as soluções com misturas. Para o Dy também se obtiveram diferenças superiores a 20% quando comparadas as concentrações

finais na solução monoelementar e mistura de REEs + PTEs, com esta última a apresentar as concentrações mais baixas em solução (tabela 10).

Tabela 5 – Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Ulva intestinalis* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.



<i>Ulva intestinalis</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	16	3,3	9,2	4,3	3,6	18	6,5	6,4	11
	3	19	2,6	21	22	3,8	8,5	9,0	16	12
	9	23	16	12	21	7,6	16	15	10	20
	24	31	15	23	21	25	20	17	13	22
	48	24	20	27	17	30	31	17	5,9	16
Diferença (elemento vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	14	5,4	21	9,8	2,5	13	7,5	8,5	8,4
	3	6,4	3,8	41	13	6,6	12	11	23	14
	9	12	16	33	13	12	16	18	25	18
	24	12	29	27	6,5	17	19	19	31	27
	48	11	28	28	20	31	33	28	31	30
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	1,3	2,2	13	5,7	6,0	5,1	1,1	2,3	2,3
	3	14	1,3	25	10	10	4,0	2,5	8,9	2,4
	9	13	0,0	24	9,2	4,9	0,0	2,9	17	1,4
	24	22	16	5,9	16	10	2,1	1,8	21	7,2
	48	15	11	2,3	4,4	2,6	2,6	14	27	16
72	27	14	5,3	7,0	5,7	15	22	32	19	

Figura 24 – Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Ulva intestinalis* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30.

Tabela 6 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Fucus spiralis* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.

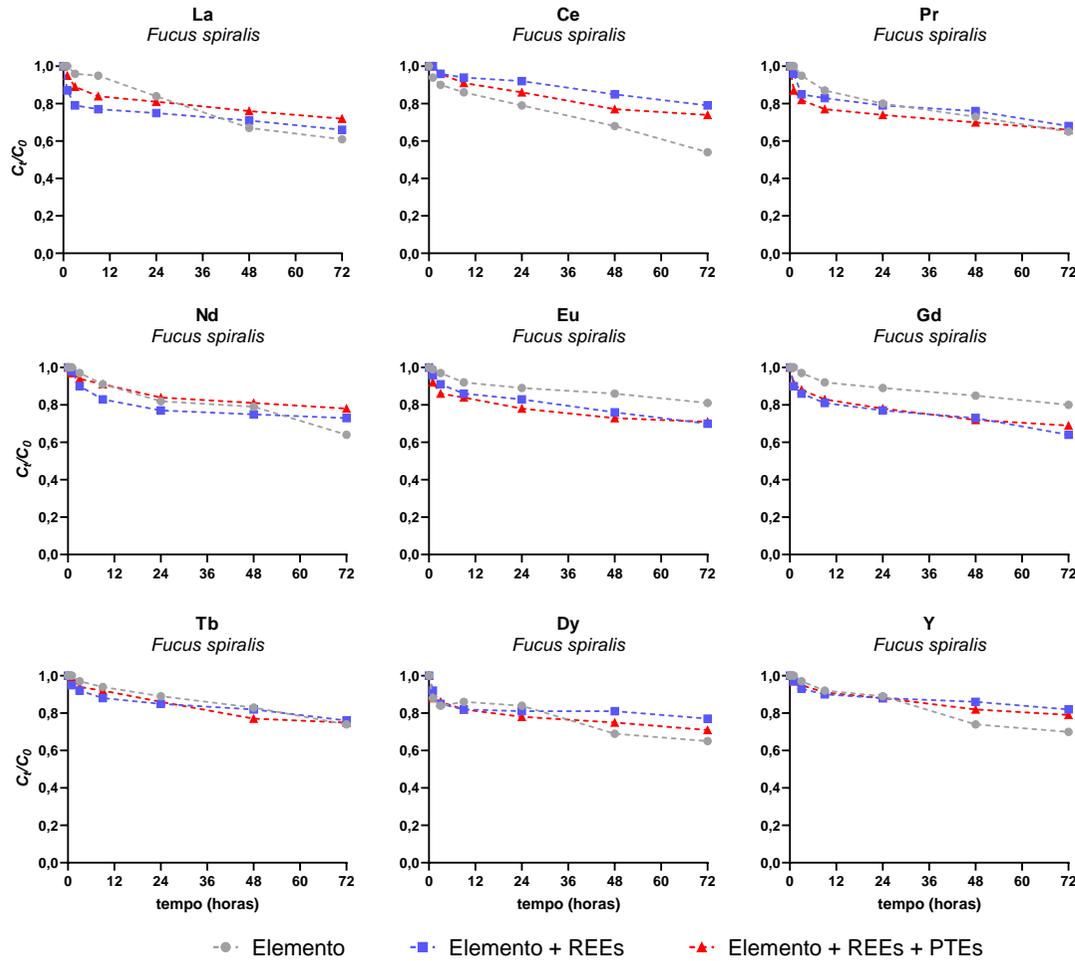


Figura 25 – Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Fucus spiralis* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs- e para a salinidade 30.

<i>Fucus spiralis</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	13	6,0	4,0	2,0	3,0	10	5,0	4,3	3,0
	3	18	6,2	11	7,2	6,2	11	5,2	1,2	4,1
	9	19	8,5	4,6	8,8	6,5	12	6,4	4,7	2,2
	24	11	14	1,3	6,1	6,7	13	4,5	3,6	1,1
	48	5,6	20	3,9	5,1	12	14	1,2	15	14
72	7,6	32	4,4	12	14	20	2,6	16	15	
Diferença (elemento vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	5,0	6,0	13	3,0	7,1	9,0	1,0	0,0	3,0
	3	7,3	6,2	14	3,1	11	9,3	3,1	2,3	2,1
	9	12	5,5	11	0,0	8,7	10	2,1	4,7	1,1
	24	3,6	8,1	7,5	2,4	12	12	3,4	7,1	1,1
	48	12	12	4,1	2,5	15	15	7,2	8,0	10
72	15	27	1,5	18	12	14	1,3	8,5	11	
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	8,4	0,0	9,4	1,0	4,2	1,1	4,0	4,3	0,0
	3	11	0,0	3,5	4,3	5,5	2,3	2,1	1,2	2,1
	9	8,3	3,2	7,2	8,8	2,3	2,4	4,3	0,0	1,1
	24	7,4	6,5	6,3	8,3	6,0	1,3	1,2	3,7	0,0
	48	6,6	9,4	7,9	7,4	3,9	1,4	6,1	7,4	4,7
72	8,3	6,3	2,9	6,4	1,4	7,2	1,3	7,8	3,7	

Tabela 7 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Ulva lactuca* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.

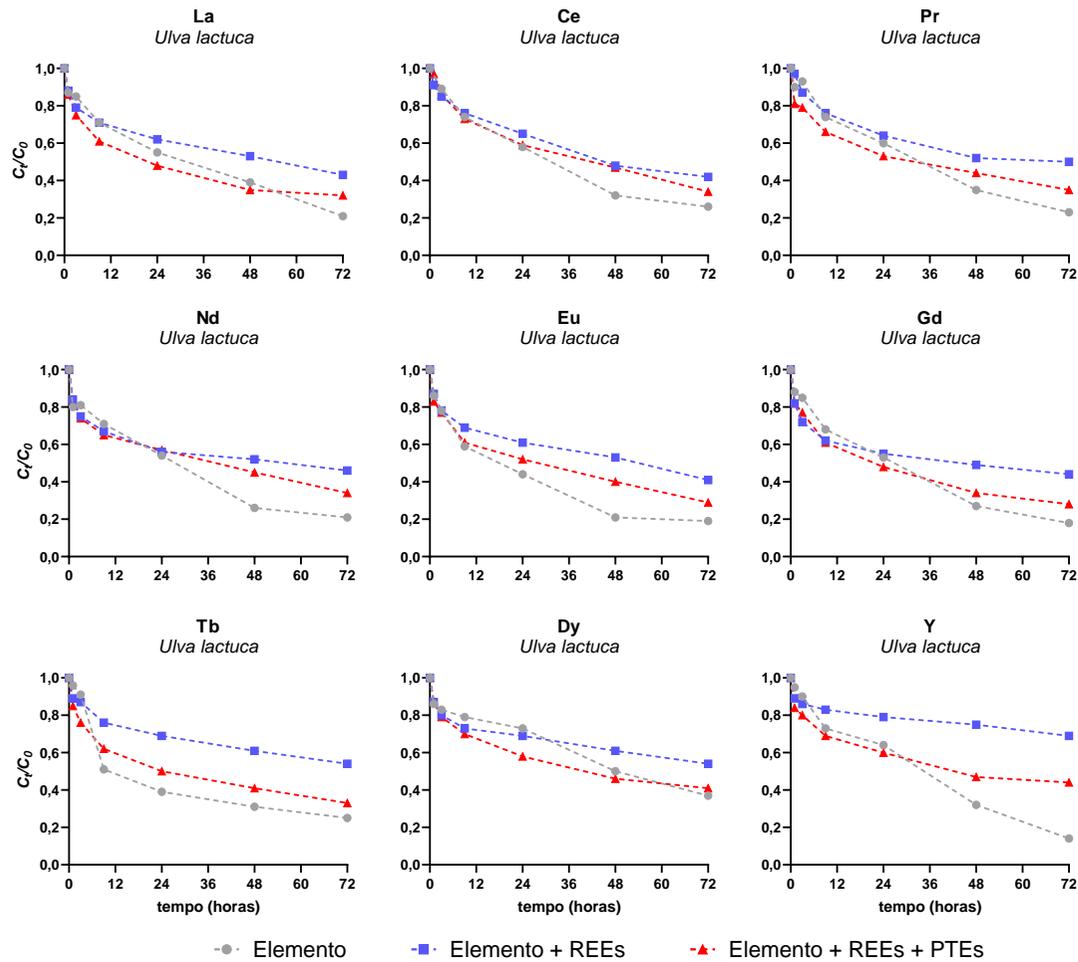
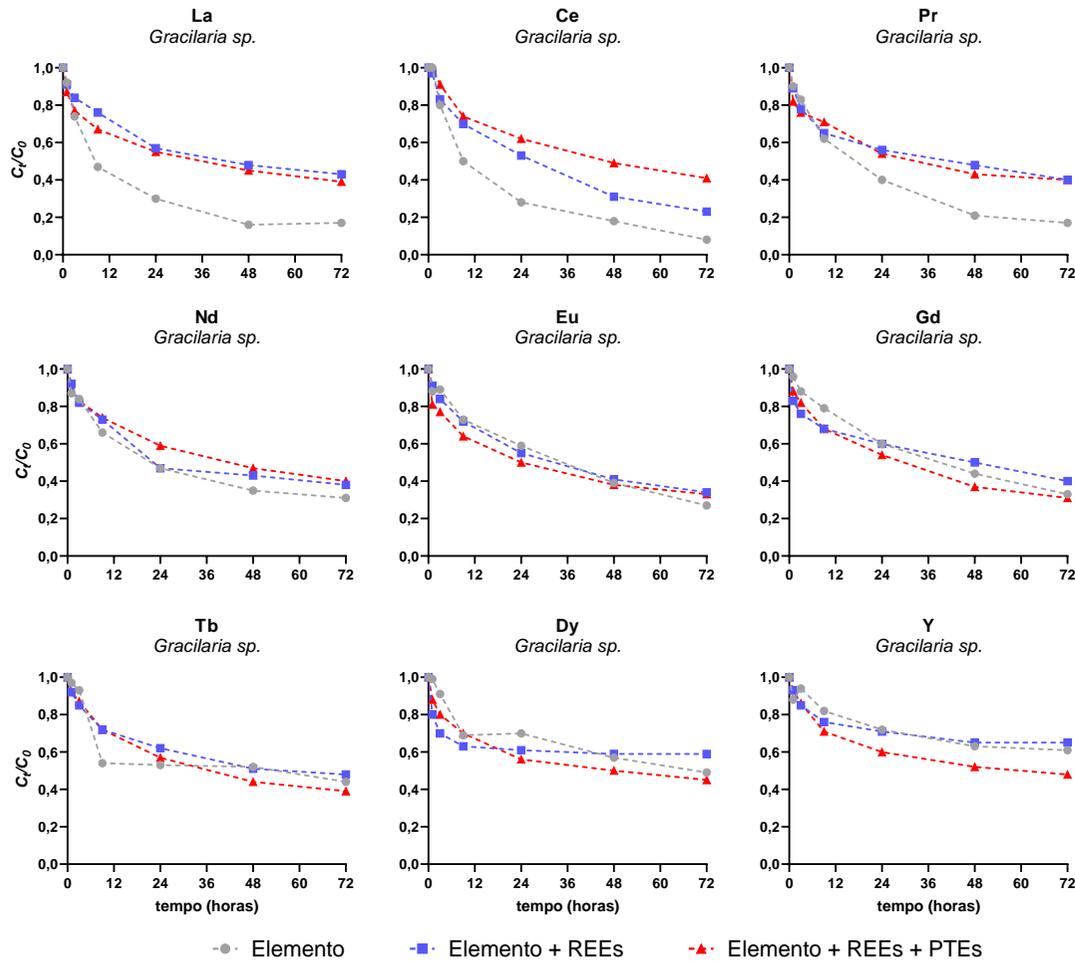


Figura 26 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Ulva lactuca* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade 30

<i>Ulva lactuca</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	1,1	9,9	7,2	4,8	1,1	6,8	7,3	1,1	6,3
	3	7,1	4,5	6,5	7,4	0,0	15	4,4	3,6	4,4
	9	0,0	2,6	2,6	5,6	14	8,8	33	7,6	12
	24	11	11	6,3	3,6	28	3,6	43	5,5	19
	48	26	33	33	50	60	45	49	18	57
72	51	38	54	54	54	59	54	31	80	
Diferença (elemento vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	1,1	4,0	10	3,6	3,5	6,8	11	1,1	12
	3	12	3,4	15	8,6	1,3	9,4	16	4,8	11
	9	14	1,4	11	8,5	3,3	10	18	11	5,5
	24	13	1,7	12	5,3	15	9,4	22	21	6,3
	48	10	32	20	42	48	21	24	8,0	32
72	34	24	34	38	34	36	24	10	68	
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	2,3	6,2	16	1,2	4,6	0,0	4,5	0,0	5,6
	3	5,1	1,2	9,2	1,3	1,3	6,5	13	1,3	7,0
	9	14	3,9	13	3,0	12	1,6	18	4,1	17
	24	23	9,2	17	1,8	15	13	28	16	24
	48	34	2,1	15	13	25	31	33	25	37
72	26	19	30	26	29	36	39	24	36	

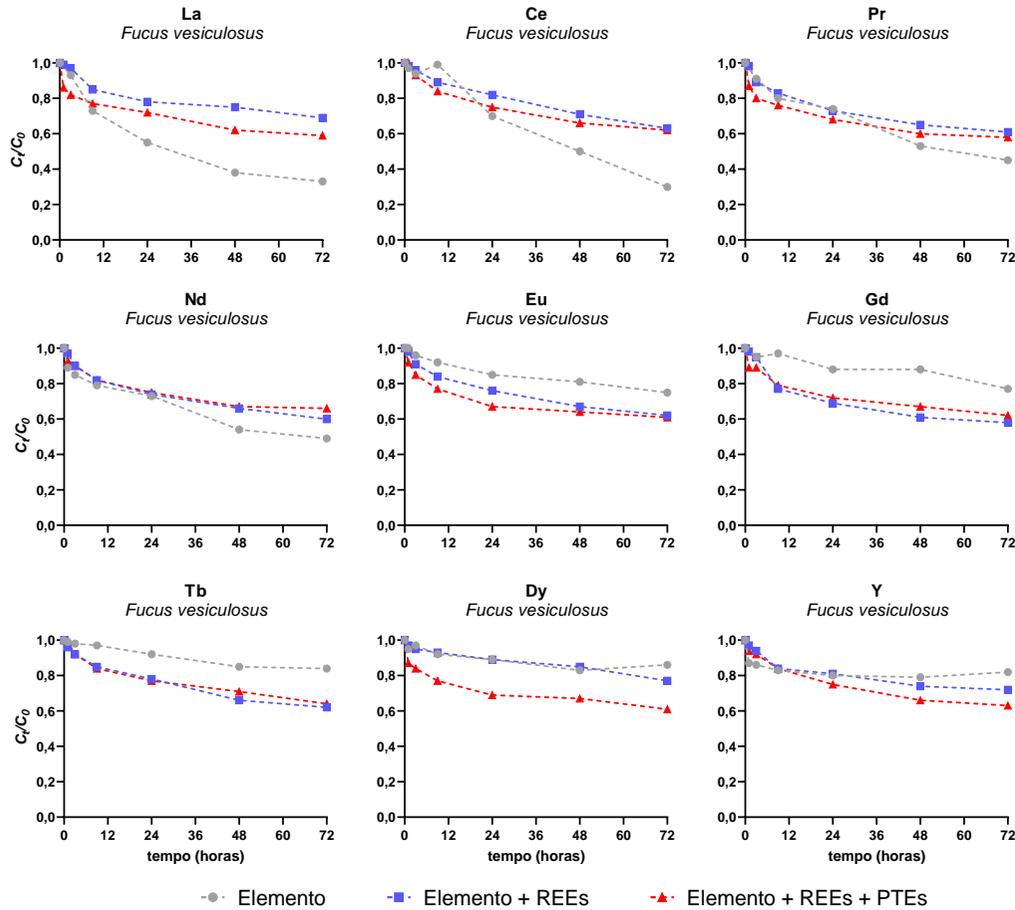
Tabela 8 -. Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Gracilaria sp.* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.



<i>Gracilaria sp.</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	1,1	3,0	1,1	5,4	3,3	14	5,2	19	5,4
	3	12	3,6	6,0	2,4	5,6	14	8,6	23	9,6
	9	38	29	4,6	9,6	1,4	14	25	8,7	7,3
	24	47	47	29	0,0	6,8	0,0	15	13	1,4
	48	67	42	56	19	4,9	12	1,9	3,4	3,1
72	60	65	58	18	21	18	8,3	17	6,2	
Diferença (elemento vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	5,4	0,0	8,9	2,2	8,0	8,3	5,2	11	5,4
	3	3,9	12	8,4	1,2	13	6,8	6,5	12	8,5
	9	30	32	13	11	12	14	25	1,4	13
	24	45	55	26	20	15	10	7,0	20	17
	48	64	63	51	26	2,6	16	15	12	17
72	56	80	58	23	18	6,1	11	8,2	21	
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	4,4	3,0	7,9	3,3	11	5,7	0,0	9,1	0,0
	3	8,3	8,8	2,6	1,2	8,3	7,3	2,3	13	1,2
	9	12	5,4	8,5	1,4	11	0,0	0,0	10	6,6
	24	3,5	15	3,6	20	9,1	10	8,1	8,2	15
	48	6,2	37	10	8,5	7,3	26	14	15	20
72	9,3	44	0,0	5,0	2,9	23	19	24	26	

Figura 27 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Gracilaria sp.* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade 30

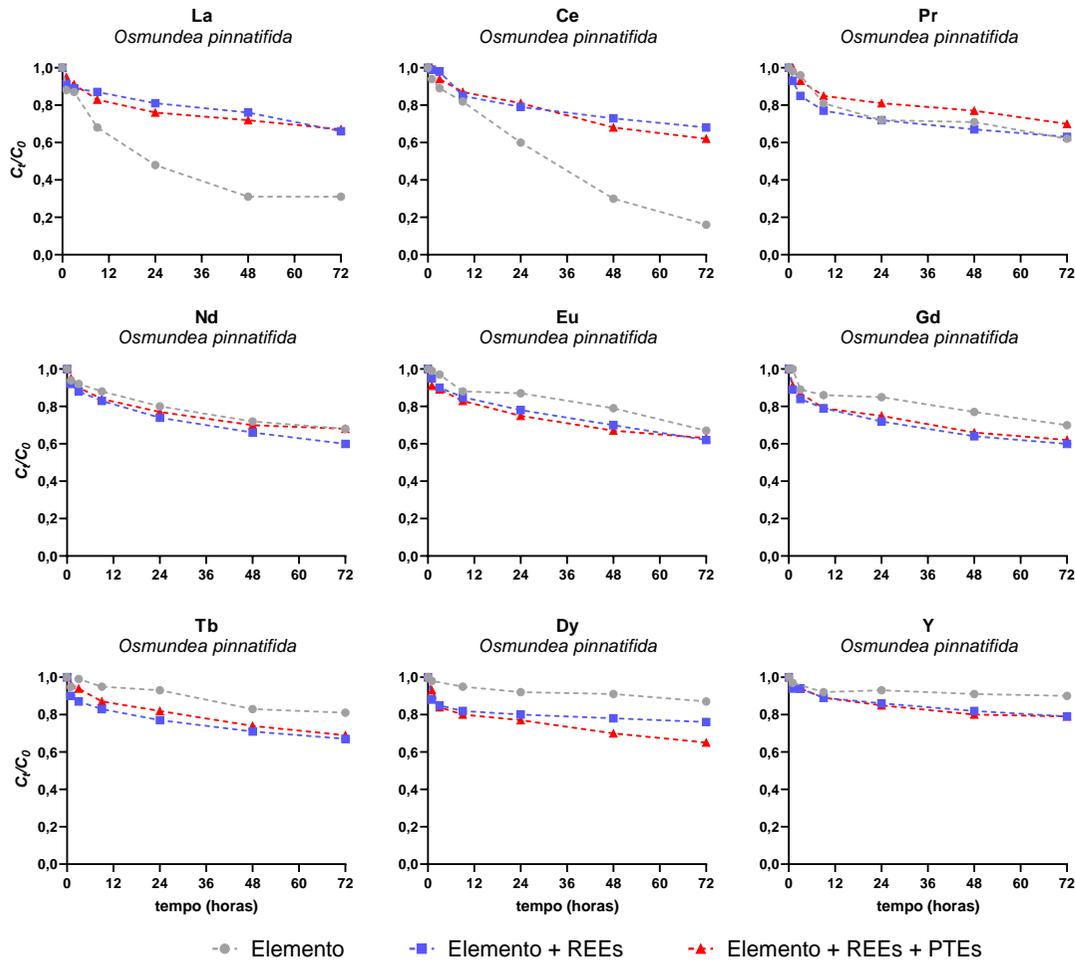
Tabela 9 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Fucus vesiculosus* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.



<i>Fucus vesiculosus</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	5,7	1,0	3,9	8,2	2,0	3,9	3,0	2,1	10
	3	4,1	2,1	2,2	5,6	5,2	0,0	6,1	2,1	8,5
	9	14	10	3,6	3,7	8,7	21	12	1,1	1,2
	24	29	15	1,4	1,4	11	22	15	0,0	1,2
	48	49	30	18	18	17	31	22	2,4	6,3
	72	52	52	26	18	17	25	26	10	12
Diferença (elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	18	3,0	15	4,3	8,0	13	0,0	8,4	7,4
	3	12	1,1	12	5,6	11	6,3	6,1	13	6,5
	9	5,2	15	5,0	3,7	16	19	13	16	1,2
	24	24	6,7	8,1	2,7	21	18	16	22	6,3
	48	39	24	12	19	21	24	16	19	16
	72	44	52	22	26	19	19	24	29	23
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	13	2,0	11	4,1	6,1	9,2	3,0	10	3,1
	3	15	3,1	10	0,0	6,6	6,3	0,0	12	2,1
	9	9,4	5,6	8,4	0,0	8,3	2,5	1,2	17	0,0
	24	7,7	8,5	6,8	1,3	12	4,2	1,3	22	7,4
	48	17	7,0	7,7	1,5	4,5	9,0	7,0	21	11
	72	14	1,6	4,9	9,1	1,6	6,5	3,1	21	13

Figura 28 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Fucus vesiculosus* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade 30

Tabela 10 - Diferenças nas concentrações em solução para cada elemento terra rara para a *Osmundea pinnatifida* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade de 30. Diferenças inferiores a 10%, entre 10 e 20%, e superiores a 20% estão identificadas pelas cores verde, laranja e vermelha, respetivamente.



<i>Osmundea pinnatifida</i>	Tempo (horas)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Diferença (elemento vs elemento + REEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	3,3	5,1	5,1	2,1	4,0	11	5,3	10	3,1
	3	2,2	9,2	11	4,3	7,2	5,6	12	17	7,8
	9	22	3,5	4,9	5,7	3,4	8,1	13	14	3,3
	24	41	24	0,0	7,5	10	15	17	13	7,5
	48	59	59	5,6	8,3	11	17	14	14	10
72	53	76	1,6	12	7,5	14	17	13	12	
Diferença (elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	7,4	6,0	2,0	1,1	8,1	9,0	1,0	5,1	1,0
	3	4,4	5,3	3,1	2,2	8,2	2,2	5,1	18	7,8
	9	18	5,7	4,7	4,5	5,7	8,1	8,4	16	3,3
	24	37	26	11	3,8	14	12	12	16	8,6
	48	57	56	7,8	2,8	15	14	11	23	12
72	54	74	11	0,0	6,0	11	15	25	12	
Diferença (elemento + REEs vs elemento + REEs + PTEs)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1	4,2	1,0	7,0	3,2	4,2	2,2	6,2	5,4	2,1
	3	2,2	4,1	8,6	2,2	1,1	3,4	7,4	1,2	0,0
	9	4,6	2,3	9,4	1,2	2,4	0,0	4,6	2,4	0,0
	24	6,2	2,5	11	3,9	3,8	4,0	6,1	3,8	1,2
	48	5,3	6,8	13	5,7	4,3	3,0	4,1	10	2,4
72	1,5	8,8	10	12	1,6	3,2	2,9	14	0,0	

Figura 29 - Variação das concentrações normalizadas obtidas para cada elemento terra rara para a *Osmundea pinnatifida* em contacto com as soluções: 1) monoelementares; 2) REEs; e 3) REEs + PTEs e para a salinidade 30

As tabelas 11 e 12 mostram os valores dos coeficientes de determinação calculados para a alga *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.*, aplicando a cada situação (solução monoelementar, solução REEs e solução REEs + PTEs) dois modelos de ajuste, um que representa um comportamento linear e um outro com comportamento exponencial negativo. Os resultados correspondentes às restantes algas encontram-se no Anexo VI – tabelas 18 a 21.

Para ambas as algas, observa-se que os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo exponencial negativo, nas 3 situações analisadas e para todos os elementos terras raras. Em algumas situações, as diferenças entre os R^2 são relevantes, como por exemplo, na alga *Ulva lactuca* e na mistura de REEs, em que os elementos Nd e Gd tiveram valores de R^2 de 0,712 e 0,673, respetivamente, no modelo linear, e 0,943 para ambos os elementos, no modelo exponencial negativo (tabela 11). O mesmo é observado na alga *Gracilaria sp.*, por exemplo para o La na solução monoelementar com valores de R^2 de 0,725 e 0,993 para os modelos linear e exponencial negativo; Dy na solução com a mistura de terras raras, onde o modelo linear apresentou R^2 de 0,420 e o modelo exponencial negativo de 0,984 (tabela 12). Para ambas as algas existem exemplos em que se obtiveram ajustes mais próximos entre os dois modelos, como por exemplo na alga *Ulva lactuca*, os elementos Dy e Y na solução monoelementar obtiveram R^2 de 0,942 e 0,969 para o modelo linear, e 0,948 e 0,984 para o modelo exponencial negativo. Na *Gracilaria sp.*, o Gd na solução monoelementar apresentou valores de R^2 de 0,933 no modelo linear e 0,995 no modelo exponencial negativo.

Tabela 11 - Coeficientes de determinação de modelos lineares e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Ulva lactuca*

<i>Ulva lactuca</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,935	0,833	0,779
	Exponencial negativa	0,976	0,936	0,970
Ce	Linear	0,917	0,902	0,897
	Exponencial negativa	0,992	0,977	0,979
Pr	Linear	0,946	0,832	0,815
	Exponencial negativa	0,987	0,989	0,945
Nd	Linear	0,905	0,712	0,820
	Exponencial negativa	0,962	0,943	0,913
Eu	Linear	0,840	0,823	0,823
	Exponencial negativa	0,978	0,922	0,942
Gd	Linear	0,921	0,673	0,814
	Exponencial negativa	0,985	0,943	0,962
Tb	Linear	0,730	0,842	0,788
	Exponencial negativa	0,976	0,953	0,961
Dy	Linear	0,942	0,774	0,825
	Exponencial negativa	0,948	0,899	0,961
Y	Linear	0,969	0,768	0,802
	Exponencial negativa	0,984	0,858	0,946

Tabela 12 - Coeficientes de determinação de modelos lineares e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Gracilaria sp.*

<i>Gracilaria sp.</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,725	0,846	0,799
	Exponencial negativa	0,993	0,987	0,960
Ce	Linear	0,781	0,900	0,874
	Exponencial negativa	0,988	0,987	0,986
Pr	Linear	0,850	0,781	0,797
	Exponencial negativa	0,995	0,960	0,942
Nd	Linear	0,824	0,793	0,872
	Exponencial negativa	0,989	0,987	0,978
Eu	Linear	0,934	0,877	0,801
	Exponencial negativa	0,983	0,989	0,956
Gd	Linear	0,933	0,811	0,869
	Exponencial negativa	0,995	0,909	0,979
Tb	Linear	0,619	0,815	0,859
	Exponencial negativa	0,941	0,982	0,992
Dy	Linear	0,808	0,420	0,776
	Exponencial negativa	0,929	0,984	0,973
Y	Linear	0,834	0,693	0,795
	Exponencial negativa	0,952	0,977	0,989

4. Discussão

4.1. Concentração de terras raras nas macroalgas da Ria de Aveiro

As seis macroalgas utilizadas neste trabalho foram recolhidas em dois locais da Ria de Aveiro (figura 4). As algas *Fucus spiralis* e *Osmundea pinnatifida* foram recolhidas em locais mais próximos da embocadura e as algas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca*, *Fucus vesiculosus* e *Gracilaria sp.* em locais a montante do canal de Mira. Verificou-se que foram detetadas concentrações de REEs acima do limite de quantificação do equipamento nas macroalgas que mostraram melhor eficiência de remoção destes elementos (*Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.*). A *Ulva intestinalis* foi a que apresentou maior número de elementos terras raras acima dos limites de quantificação (Y, La, Ce, Nd, Dy) comparativamente com a *Ulva lactuca* (Y) e a *Gracilaria sp.* (Y e Ce). A presença de campos agrícolas onde são utilizados fertilizantes nas culturas que podem conter terras raras na sua constituição são a possível fonte destes elementos. Os níveis de concentração obtidos são, contudo, baixos e não influenciaram os resultados obtidos ensaios de remoção em que se usaram estas algas.

4.2. Influência da força iónica no processo de remoção de terras raras

A influência da força iónica em processos de sorção é um aspeto muito estudado em vários trabalhos, e se as forças electrostáticas entre a superfície do sorvente e do sorbato são atrativas, um aumento da força iónica da solução provoca geralmente uma diminuição na sorção (Newcombe & Drikas, 1997, Fomina & Gadd, 2014). Os elementos terras raras estudados apresentam carga positiva (principalmente estados de oxidação +3, podendo ser também +2 ou +4, dependendo do elemento), e na presença de grupos funcionais com carga negativa, como aminas, sulfatos, hidroxilos, carboxilos, entre outros, existentes nas superfícies das algas, ocorre sorção física. Alguns estudos mostraram que a sorção de metais pela macroalga *Ulva lactuca* não foi influenciada pela salinidade (Henriques *et al.*, 2019; Turner *et al.*, 2008), o que foi justificado com o fato de esta alga ser muito tolerante a variações de salinidade e a meios com diferentes níveis de contaminação (Nikolaisen *et al.*, 2011).

Neste trabalho observou-se que a influência da força iónica na remoção dos REEs variou consoante a espécie de macroalga, o elemento terra rara e a mistura considerada. Verificou-se que nas situações em que a força iónica teve influência na capacidade de

remoção das macroalgas, as melhores remoções foram obtidas para a salinidade mais baixa, o que está de acordo com o indicado, ou seja, o aumento da força iônica provoca uma diminuição na sorção devido à competição dos íons responsáveis pela força iônica da água pelos grupos ativos da superfície da alga.

Na mistura com os 9 elementos terras raras, a influência da força iônica foi diferente para as várias espécies de macroalga. Para a alga *Fucus spiralis*, a força iônica não influenciou a capacidade de remoção, e ao fim dos 7 dias de contacto, as concentrações em solução para as duas salinidades (10 e 30) foram semelhantes para quase todos os elementos terras raras (figura 35). Também Klumpp (1980), ao avaliar a influência de alguns fatores ambientais (entre eles a salinidade) na acumulação de arsênio na alga *Fucus spiralis* verificou que esta não teve influência na sorção de arsênio. No que diz respeito às restantes algas, a influência da força iônica foi diferente dependendo do elemento terra rara. Para os elementos Dy e Y, ambos HREEs, foram observadas as maiores diferenças entre salinidades, evidenciando a influência deste fator na remoção destes elementos por parte das algas. Este parâmetro não teve influência na remoção de Ce e Nd, ambos LREEs, para as algas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca*, *Gracilaria sp.* e *Fucus vesiculosus* (figuras 34 a 39). Com a adição dos PTEs, a maior mudança ocorreu na alga *Fucus spiralis*, onde a força iônica passou a ter influência na capacidade de remoção da alga, para todos os elementos terras raras.

As algas usadas neste trabalho para remover terras raras evidenciaram, de uma maneira geral, capacidade de sorção elevada e semelhante na presença e na ausência de PTEs e que para as misturas a cinética de remoção é muitas vezes semelhante. Este fato evidencia que existem locais ativos nas algas em quantidade suficiente para que ocorra a sorção das terras raras. Assim, a maior ou menor influência da força iônica na sorção das terras raras, vai depender principalmente da afinidade que os íons responsáveis pela salinidade das soluções testadas tenham pelos grupos funcionais das algas, contribuindo para que ocorra ou não competição entre íons. Simultaneamente, os íons responsáveis pela salinidade das soluções, podem alterar a especiação química das terras raras, podendo ocorrer alterações do estado de oxidação ou reações de complexação que podem influenciar a afinidade destes íons pelas algas.

Neste trabalho verificou-se que diferentes espécies de macroalgas mostraram diferente eficiência na remoção de elementos terras raras, e este fato pode ser explicado com base na diferente taxa de crescimento da alga, na sua área superficial, no tipo de

grupos funcionais existentes na superfície das algas, no metabolismo das algas, mas também devido à diferente capacidade das algas de se adaptarem a meios com contaminação e com salinidades diferentes das existentes nos locais de recolha. A macroalga *Fucus spiralis* foi a que removeu menos todos os elementos terras raras, independentemente da salinidade e da presença/ausência de elementos potencialmente tóxicos. As macroalgas *Fucus vesiculosus* e *Osmundea pinnatifida* não obtiveram percentagens de remoção tão elevadas quanto as obtidas pelas melhores macroalgas *Ulva lactuca*, *Gracilaria sp.*, e *Ulva intestinalis*. Uma justificação para este comportamento é o fato de as três algas que mais removeram as terras raras terem uma área superficial superior quando comparadas com as restantes, assim como taxas de crescimento superiores.

4.3. Identificação da macroalga mais eficiente a remover terras raras

Na identificação da melhor macroalga, é importante ter em atenção não só os valores de remoção obtidos no final do tempo de exposição, mas também a cinética de remoção (se alguma das macroalgas é mais rápida a atingir os valores máximos de remoção comparativamente com as restantes), qual a alga capaz de concentrar mais os elementos terras raras nos seus tecidos e a resistência das macroalgas a ambientes contaminados. Se o objetivo for a melhoria da qualidade da água, através da remoção dos elementos presentes, a concentração residual na água e a cinética de remoção são fatores importante a ter em consideração. Se o objetivo for a reciclagem e utilização futura dos elementos, a capacidade das macroalgas em concentrar em maior quantidade os elementos é o fator importante a ter em consideração.

Na tabela 13 encontram-se identificadas as macroalgas que obtiveram melhores percentagens de remoção de cada elemento terra rara, para as duas salinidades e misturas testadas.

Tabela 13 - Macroalga que apresentou melhor percentagem de remoção ao fim das 168 horas para ambas as salinidades e misturas e para cada um dos elementos de terras raras

t = 168h	Mistura REEs		Mistura REEs + PTEs	
	Salinidade 10	Salinidade 30	Salinidade 10	Salinidade 30
La	<i>Ulva intestinalis</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Ce	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Pr	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Nd	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Eu	<i>Ulva intestinalis</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Gd	<i>Ulva intestinalis</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Tb	<i>Ulva intestinalis</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Dy	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>
Y	<i>Ulva intestinalis</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>

Na mistura apenas com elementos terras raras, para diferentes elementos a melhor remoção foi atingida por diferentes macroalgas (na salinidade 10, para o La, Eu, Gd, Tb e Y foi a *Ulva intestinalis*; Ce, Pr e Nd pela *Gracilaria sp.*; e Dy pela *Ulva lactuca*), no entanto as diferenças nas percentagens de remoção para as três melhores algas foram pequenas para todos os elementos. Na salinidade 30, na mistura de REEs, para alguns elementos a alga que melhor removeu não foi a mesma que para a salinidade 10 (La, Pr, Eu, Gd, Tb e Y) (tabela 13). A alga *Ulva lactuca* ganhou destaque com a presença dos elementos potencialmente tóxicos, o que deve estar relacionado com o facto de esta alga ser mais tolerante a ambientes mais tóxicos, comparativamente com as restantes algas. Segundo Nikolaisen *et al* (2011), a alga *Ulva lactuca* é muito tolerante a elevados níveis de contaminação.

Relativamente à cinética de remoção, os resultados mostraram que na solução de REEs e a salinidade 10, a alga *Ulva intestinalis* apresentou uma cinética mais rápida comparativamente com as restantes macroalgas, com valores de remoção às 48 horas muito próximos dos máximos atingidos no final do período de exposição (figura 16). No entanto, ao adicionar os elementos potencialmente tóxicos, verificou-se um aumento na cinética de remoção por parte das algas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.*, devido também à capacidade destas algas em tolerarem ambientes mais contaminados (figura 17).

Relativamente à capacidade que as macroalgas têm em concentrar os elementos terras raras, foi calculado o fator de bioconcentração, definido como a relação entre a concentração de elementos na biomassa da alga após exposição (partindo do pressuposto

que tudo o que foi removido da água foi para a alga) e a concentração inicial do elemento em solução, para cada elemento terra rara, nas duas situações de mistura, para a salinidade 10, para as macroalgas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* Para a *Ulva lactuca*, na solução apenas com REEs, os fatores de bioconcentração têm um valor médio de 1656, variando entre 1468 (Ce) e 1864 (Gd). Na solução com REEs + PTEs, o valor médio obtido foi de 1701, variando entre 1525 (Nd) e 1854 (Pr). Para a alga *Gracilaria sp.* os fatores de bioconcentração apresentaram um valor médio para os 9 elementos de 2190 e 2487 para as misturas de REEs e REEs + PTEs, respetivamente. Na mistura apenas com REEs, o valor mais baixo foi de 1590, para o elemento Y, e o valor mais elevado foi de 2446, correspondendo ao elemento Gd. Na mistura de REEs + PTEs, o valor do fator de concentração médio foi de 2487, e este variou entre 2060 (Ce) e 2896 (Pr). Para a alga *Ulva intestinalis*, na mistura apenas terras raras, o fator de bioconcentração variou entre 2417 (Ce) e 3724 (Gd), com valor médio de 3187. Na mistura de terras raras com elementos potencialmente tóxicos o valor médio do fator de bioconcentração foi de 2914 variando entre 2427 (Ce) e 3249 (Pr). Assim observa-se que os fatores de bioconcentração foram mais elevados para a macroalga *Ulva intestinalis*, que acumulou nos seus tecidos cerca de 3000 vezes mais do que o valor inicial. Este valor foi cerca de 2000 para as algas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* pelo que se pode concluir a *Ulva intestinalis* tem maior capacidade para concentrar os elementos terras raras nos seus tecidos. Os valores obtidos para o fator de bioconcentração estão relacionados com a diferente percentagem de água das diferentes algas, correspondendo a mesma massa de alga em peso fresco a massas diferentes de peso seco. Por isso, as remoções mais baixas de terras raras em solução por algumas algas podem corresponder a maior concentração dos elementos na massa de alga, uma vez que o peso seco que se encontrava na solução era menor, e a concentração que a alga acumula por unidade de massa é maior.

4.4. Modelação cinética do processo de sorção de terras raras

Os modelos cinéticos permitem, por vezes, obter informação sobre os principais mecanismos responsáveis pelos processos de sorção. Modelos cinéticos foram aplicados para as macroalgas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.* em ambas as soluções de mistura e para

a salinidade 10. Para a alga *Ulva lactuca*, em ambas as misturas os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo de Elovich, e para a *Gracilaria sp.*, na mistura apenas com REEs os melhores ajustes foram também obtidos pelo modelo de Elovich, mas na presença dos elementos potencialmente tóxicos, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem. Isto verificou-se para a maioria dos elementos (Anexo V – tabela 14, 15 e 16). De acordo com a literatura, os modelos de Elovich e de pseudo segunda ordem estão associados a processos de sorção química (como a troca iônica e complexação), pelo que se pode concluir que este tipo de reações deve descrever os processos de sorção entre macroalgas e elementos terras raras em soluções de mistura.

4.5. Seletividade das macroalgas na remoção de terras raras

As curvas de remoção apresentaram perfis idênticos para os diversos elementos terras raras. Isto pode estar relacionado com o facto de os elementos terras raras serem semelhantes quimicamente, havendo pequena variação dos seus números e massas atômicas, à exceção do Y, que apesar de ter propriedades químicas semelhantes aos restantes REEs, apresenta número e massa atômica inferiores. De forma a avaliar a seletividade de cada uma das macroalgas, e as diferenças entre elas, foi elaborada uma tabela onde os elementos foram colocados por ordem decrescente de quantidade removida nas duas misturas e para a salinidade 10 (tabela 14).

Tabela 14 - Ordem de remoção de cada elemento para cada macroalga, em ambas as misturas e para a salinidade 10

Salinidade 10	REEs	REEs + PTEs
<i>Ulva lactuca</i>	Gd > Eu > Dy > Tb > Y > La > Pr > Nd > Ce	Pr > Gd > Eu > Tb > La > Y > Dy > Nd > Ce
<i>Ulva intestinalis</i>	Gd > Eu > Tb > La > Y > Pr > Dy > Nd > Ce	Tb > Gd > Eu > Pr > La > Dy > Y > Nd > Ce
<i>Gracilaria sp.</i>	Gd > Eu > La > Pr > Tb > Dy > Ce > Nd > Y	Gd > Eu > Tb > Pr > La > Dy > Nd > Y > Ce
<i>Osmundea pinnatifida</i>	Gd > Eu > Tb > La > Pr > Ce > Nd > Dy > Y	Eu > Gd > Tb > Pr > Nd > Dy > La > Y > Ce
<i>Fucus vesiculosus</i>	Gd > Eu > La > Tb > Ce > Dy > Pr > Nd > Y	Eu > Tb > Gd > Dy > Pr > Nd > La > Y > Ce
<i>Fucus spiralis</i>	Gd > La > Pr > Eu > Dy > Tb > Y > Ce > Nd	La > Gd > Eu > Tb > Pr > Dy > Nd > Y > Ce

Em ambas as misturas e para a salinidade 10, o Gd e Eu foram os elementos mais removidos por todas as macroalgas. Os elementos Ce, Nd e Y foram os elementos menos removidos, sendo que o Ce foi o elemento menos removido por todas as macroalgas na mistura REEs + PTEs. Não parece existir relação entre a remoção de um elemento e a sua

massa atômica ou raio iônico e o facto de o gadolínio ter sido o elemento mais removido pode dever-se a este ser o elemento mais estável.

4.6. Efeito da complexidade da matriz na remoção de elementos terras raras

A presença de diversos elementos em solução pode resultar na sua competição para se ligarem aos locais dos sorventes, o que pode inibir, aumentar ou não provocar alterações na remoção de um elemento em específico (Minoda *et al.*, 2015; Ponou *et al.*, 2014). Minoda *et al* (2015) verificou que a bioissorção de lantanídeos e de iões de Cu(II) pela *G. sulphuraria* não foi pela presença de Al(III) ou Fe(II). Por outro lado, Texier *et al* (1999) observou que a bioissorção de La(III), Yb(III) e Eu(III) pela *Pseudomonas aeruginosa* foi inibida pela presença de Al(III).

Até à data, este é o primeiro trabalho onde é observada a bioissorção, por seis espécies diferentes de macroalgas vivas, de elementos terras raras tanto na presença de outras terras raras como também na presença de terras raras e de elementos potencialmente tóxicos. As remoções obtidas para cada elemento terra rara em ambas as misturas foram comparadas entre si, e também com um ensaio monoelementar para a salinidade 30. Foi observado, tal como citado por Minoda *et al* (2015) e Ponou *et al* (2014), que a presença de outros elementos em solução levou ao aumento, diminuição ou inalteração da remoção do elemento em solução. De forma a melhor identificar estas situações foram elaboradas tabelas onde se encontra assinalado se houve ou não diferenças entre as três soluções estudadas (monoelementar, mistura de REEs e mistura de REEs +PTEs) e se ocorreu diminuição ou aumento da remoção, ao fim de três dias de ensaio, para cada elemento de terra rara e para cada macroalga. Consideraram-se diferenças significativas quando as diferenças entre as concentrações normalizadas do elemento entre as 3 soluções estudadas foram superiores a 20%.

No que diz respeito à comparação entre a solução monoelementar e a mistura de elementos terras raras (tabela 15), verificou-se que na maioria dos casos onde ocorreram diferenças significativas, a presença de outros elementos terras raras na solução levou a uma diminuição na remoção. Na alga *Ulva lactuca*, a remoção de cada elemento foi sempre maior quando este se encontrou sozinho em solução, o que demonstra que a presença de outros elementos levou a que houvesse competição pelos locais de ligação da alga.

Relativamente às diferenças observadas entre a solução monoelementar e a mistura de elementos terras raras com elementos potencialmente tóxicos (tabela 16), verifica-se que houve um aumento no número de situações onde as diferenças foram significativas, comparativamente com o observado na tabela 15. Mais uma vez, em praticamente todas as situações de diferenças significativas, a adição de mais elemento à solução provocou maior competição entre os elementos e menor remoção. Como o número de elementos nesta mistura era maior do que na mistura apenas com terras raras, as diferenças relativamente à solução monoelementar foram mais acentuadas, daí o maior número de situações onde foram observadas diferenças significativas.

Comparando as duas situações de mistura, verificou-se que para todas as situações que apresentaram diferenças significativas, o aumento do número de iões em solução promoveu uma maior remoção por parte das macroalgas (tabela 17). As maiores diferenças foram observadas principalmente nas algas *Ulva intestinalis*, *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.*, talvez devido à sua maior área superficial. Na mistura apenas com elementos terras raras, as macroalgas poderiam ainda não estar saturadas no que diz respeito aos locais de ligação disponíveis, e, portanto, como a mistura com os elementos potencialmente tóxicos tinha mais iões em solução, o gradiente de concentração aumentou e contribuiu para uma maior remoção.

Tabela 15 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na solução monoelementar e em mistura com os outros elementos terras raras, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.

t=72_h	Diferença entre solução monoelementar e mistura de REEs					
	<i>U. intestinalis</i>	<i>U. lactuca</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>O. pinnatifida</i>	<i>F. vesiculosus</i>	<i>F. spiralis</i>
La	+	-	-	-	-	
Ce		-	-	-	-	-
Pr	+	-	-		-	
Nd		-				
Eu		-	-			
Gd	-	-			+	+
Tb		-			+	
Dy		-				
Y		-				

Tabela 16 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na solução monoelementar e em mistura com os outros elementos terras raras + PTEs, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.

t=72h	Diferença entre solução monoelementar e mistura de REEs + PTEs					
	<i>U. intestinalis</i>	<i>U. lactuca</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>O. pinnatifida</i>	<i>F. vesiculosus</i>	<i>F. spiralis</i>
La		-	-	-	-	
Ce	-	-	-	-	-	-
Pr	+	-	-		-	
Nd		-	-		-	
Eu	+	-				
Gd		-				
Tb	+	-			+	
Dy	+			+	+	
Y		-	+		+	

Tabela 17 - Diferenças entre as remoções de cada elemento, na mistura de elementos terras raras e na mistura com elementos terras raras + PTEs, para cada macroalga, ao fim de 72 horas. Célula em branco – não existem diferenças significativas; + mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma maior remoção na situação de mistura; - mostra diferenças significativas e que estas levaram a uma menor remoção na situação de mistura.

t=72h	Diferença entre mistura REEs e mistura de REEs + PTEs					
	<i>U. intestinalis</i>	<i>U. lactuca</i>	<i>Gracilaria sp.</i>	<i>O. pinnatifida</i>	<i>F. vesiculosus</i>	<i>F. spiralis</i>
La	-	+				
Ce			-			
Pr		+				
Nd		+				
Eu		+				
Gd		+	+			
Tb	+	+				
Dy	+	+	+		+	
Y		+	+			

5. Conclusões

A avaliação da capacidade de remoção de terras raras por seis espécies de macroalgas foi efetuada de modo a obter informação sobre os fatores que afetam este processo, identificar as melhores algas, se existe ou não seletividade na remoção dos vários elementos terras raras e principalmente, se as macroalgas são capazes de remover e recuperar elementos terras raras de ecossistemas marinhos, de forma eficiente e viável, sendo que este processo é, seguramente, ecologicamente sustentável

Com a realização deste trabalho foi possível concluir que a salinidade pode ter influência na capacidade de remoção de terras raras pelas, e que esta varia consoante a espécie de alga e o elemento terra rara.

Não foram observadas diferenças relevantes na remoção dos diferentes elementos terras raras, pelo facto de estes apresentarem propriedades químicas muito semelhantes. Os elementos Gd e Eu foram os mais removidos, e os elementos Ce, Nd e Y os menos removidos.

Relativamente à identificação da melhor macroalga a usar para remover as terras raras, fatores como a percentagem de remoção máxima, a cinética de remoção e a capacidade das macroalgas em concentrar estes elementos no seu tecido, foram considerados. Na mistura apenas com terras raras e para a salinidade 10, a *Ulva intestinalis* foi a alga que removeu mais e mais rapidamente, no entanto para a salinidade 30 a alga *Ulva lactuca* obteve os valores de percentagem de remoção mais elevados. Com a adição dos elementos potencialmente tóxicos, a alga *Ulva lactuca* mostrou ser a alga com melhores remoções, dada a sua capacidade de resistência a ambiente tóxicos. Relativamente à capacidade das macroalgas em acumular os elementos terras raras, a macroalga *Ulva intestinalis* mostrou ser a melhor, ao apresentar fatores de bioconcentração médios de 3187 e 2914, nas misturas com terras raras e terras raras + elementos potencialmente tóxicos.

Por fim, é importante ter em consideração a contaminação existente nos locais de aplicação das macroalgas, pois neste trabalho verificou-se que a macroalga *Ulva intestinalis* diminuiu a sua eficiência de remoção na mistura onde foram adicionados os elementos potencialmente tóxicos, pelo que a presença destes em locais de aplicação desta macroalga pode levar à diminuição do seu desempenho e, em último caso, à sua morte.

A remoção e recuperação de elementos terras raras de ecossistemas marinhos usando macroalgas vivas, mostra ser um processo eficiente, com as melhores macroalgas

a terem percentagens de remoção acima dos 80% ao fim dos 7 dias, e capacidade de concentrar cerca de 3000 vezes a concentração dos elementos terras raras nos seus tecidos comparativamente com as concentrações inicialmente existentes em solução. Acrescentando a isto o facto de ser uma alternativa ecológica e amiga do ambiente, faz com que esta possa ser a próxima nova alternativa de reciclagem de elementos de terras raras para fins comerciais.

Como trabalhos futuros, seria interessante avaliar a aplicabilidade deste processo em efluentes industriais e a uma escala maior, onde esta técnica poderia revelar ser mais promissora do ponto de vista da economia mundial de reciclagem de terras raras.

6. Referências bibliográficas

- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J., Ismail, A. F. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water / wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17–38.
- Akbari, M., Hallajisani, A., Reza, A., Shahbeig, H., Ali, S. (2015). Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu (II) and Co (II) synergistic biosorption from Cu (II) -Co (II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. *Biochemical Pharmacology*, 3(1), 140–149.
- Aksu, Z., and Donmez, G. (2005). Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of *Candida tropicalis*, 40, 2443–2454.
- Ali, I. (2010). the quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater, 2119.
- An, D. L. (2014). Critical Rare Earths, National Security, and U.S.-China Interactions.
- Aplan, F.F. (1988). The processing of rare earth minerals. In Bautista, R.G. and Wong, M.M. (eds.), Rare Earths, 15–34, *The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, PA.
- Bade, R. (2010). Rare Earths Review. Is the Hype Justified?
- Binnemans, K., Tom, P., Blanpain, B., Gerven, T. Van, Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1–22.
- Bryan, G. W. (1985). A Guide to the assessment of heavy-metal contamination in estuaries using biological indicators. Plymouth, Devon, England: Marine Biological Association of the U.K.
- Bryan, G. W., and Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Journal of Environmental Pollution*, 76(2), 89–131.
- Chen, J. P., Hong, L., Wu, S., Wang, L. (2002). Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based ion-exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation, (16), 9413–9421.
- Cho, D., Lee, S., Park, S., Chung, A. (1994). Studies on the biosorption of heavy metals onto *Chlorella vulgaris*. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 29(2), 389–409.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3), 299–307.

- Christophoridis, C., Bourliva, A., Evgenakis, E., Papadopoulou, L., Fytianos, K. (2019). Effects of anthropogenic activities on the levels of heavy metals in marine surface sediments of the Thessaloniki Bay, Northern Greece: Spatial distribution, sources and contamination assessment. *Microchemical Journal*, 149, 104001.
- Deng, X., and Wilson, D. B. (2001). Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*, 276–279.
- Dittert, I. M., Brandão, H., Pina, F., da Silva, E. A. B., de Souza, S. M. A., de Souza, A. A. U., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R., Vilar, V. J. P. (2014). Integrated reduction / oxidation reactions and sorption processes for Cr (VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. *Chemical Engineering Journal*, 237, 443–454.
- Eggert, R., Wadia, C., Anderson, C., Bauer, D., Fields, F., Meinert, L., Taylor, P. (2016). Rare earths: market disruption, innovation, and global supply chains.
- Entezari, M. H., and Tahmasbi, M. (2009). Water softening by combination of ultrasound and ion exchange. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 16(3), 356–360.
- EPA. (2012). Rare earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043–5053.
- Fernandez, V. (2017). Rare-earth elements market: A historical and financial perspective, 53(March), 26–45.
- Fiyadh, S. S., AlSaadi, M. A., Jaafar, W. Z., AlOmar, M. K., Fayaed, S. S., Mohd, N. S., Hin, L. S., El-Shafie, A. (2019). Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, 230, 783–793.
- Fleeger, J. W., Carman, K. R., Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 317(1), 207–233.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour. Technol.* 160, 3–14.
- Fu, F., and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Genter, R. B. (1996). Inorganic Chemical Stress to Algae. In: *Algal Ecology: Freshwater Benthic Ecosystems*. Elsevier Inc.

- Gupta, C. K., and Krishnamurthy, N. (2004). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. (CRC Press Book, Ed.).
- Gupta, S., and Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, 150, 352–365.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C. (2014). Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact, 614–635.
- He, J., and Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67–78.
- Henriques, B., Teixeira, A., Figueira, P., Reis, A. T., Almeida, J., Vale, C., Pereira, E. (2019). Simultaneous removal of trace elements from contaminated waters by living *Ulva lactuca*. *Science of the Total Environment*, 652, 880–888.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.
- Ho, Y. S., and McKay, G. (1998). Kinetic Model for Lead (II) Sorption on to Peat. 243–255.
- Ho, Y. S., and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- Ibrahim, W. M. (2011). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1827–1835.
- Ibrahim, W. M., Hassan, A. F., Azab, Y. A. (2016). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(3), 241–249.
- Jacinto, J., Henriques, B., Duarte, A. C., Vale, C., Pereira, E. (2018). Removal and recovery of Critical Rare Elements from contaminated waters by living *Gracilaria gracilis*. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 531–538.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. 68, 167–182.
- Jowitt, S. M., Werner, T. T., Weng, Z., Mudd, G. M. (2018). Recycling of the rare earth elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 1–7.
- Kabata-pendias, A., and Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*.
- Kadukova, J., and Vircikova, E. (2005). Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption, 31, 227–232.
- Kambole, M. S. (2003). Managing the water quality of the Kafue River, 28, 1105–1109.

- Kara, H., Chapman, A., Crichton, T., Willis, P., Morley, N., Deegan, K. (2010). Lanthanide Resources and Alternatives.
- Kingsnorth, J. D. (2010). Rare earths: facing new challenges in the new decade. Industrial Minerals Company of Australia, Phoenix.
- Kleinübing, S. J., Silva, E. A., Silva, M. G. C., Guibal, E. (2011). Equilibrium of Cu (II) and Ni (II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource Technology*, 102, 4610–4617.
- Klumpp, D. W. (1980). Characteristics of Arsenic Accumulation by the Seaweeds *Fucus spiralis* and *Ascophyllum nodosum*, 264, 257–264.
- Koçberber, N., and Donmez, G. (2007). Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters, 98, 2178–2183.
- Kumar, J. I. N., Oommen, C., Kumar, R. N. (2009). Biosorption of heavy metals from aqueous solution by green marine macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India, 6(3), 317–323.
- Kumar, P., Malik, D. S., Kumar, K., Kumar, A., Kumar, S. (2019). Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in River Ganga basin: Possible human health risks evaluation. *Toxicology Reports*, 6(January), 472–481.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39
- Li, J., Liu, Q., Ge, Z., Duan, Y., Yang, Z., Di, J. (2017). Optimized liquid-separated thermodynamic states for working fluids of organic Rankine cycles with liquid-separated condensation. *Energy*, 141, 652–660.
- Liang, X., Song, J., Duan, L., Yuan, H., Li, X. (2018). Source identification and risk assessment based on fractionation of heavy metals in surface sediments of Jiaozhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 128(February), 548–556.
- Luna, A. S., Costa, A. L. H., Carlos, A., Costa, A., Henriques, C. A. (2010). Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, 101(14), 5104–5111.
- Lye, D. J. (2009). Rooftop runoff as a source of contamination: A review. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5429–5434.
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 36, 4757–4764.

- Mc Cornac, B. M. (1991). Mercury in the Swedish environment. *Water, Air & Soil Pollution*, 55, 1–126.
- Miao, L., Ma, Y., Xu, R., Yan, W. (2011). Environmental biogeochemical characteristics of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the Hetai goldfield, 501–511.
- Milovanovic, M. (2007). Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios / Vardar River, Southeastern Europe, 213, 159–173.
- Minoda, A., Sawada, H., Suzuki, S. (2015). Recovery of rare earth elements from the sulfothermophilic red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid, 1513–1519.
- Mukherjee, S. (2019). Isolation and purification of industrial enzymes: advances in enzyme technology. *Elsevier B.V.*
- Murray, R. W., Miller, D. J., Kryc, K. A. (2000). Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry.
- Naja, G. M., and Volesky, B. (2010). Treatment of metal-bearing effluents: Removal and recovery. In: *Heavy Metals in the Environment*, 247–292.
- Newcombe, G., and Drikas, M. (1997). Adsorption of nom onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects, 35(9), 1239–1250.
- Ni, Y., Hughes, J. M., Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures, 80, 21–26.
- Niemi, G. J., DeVore, P., Detenbeck, N., Taylor, D., Lima, A., Pastor, J. (1990). Overview of case studies on recovery of aquatic systems from disturbance, 571-587.
- Nikolaisen, L., Daugbjerg Jensen, P., Svane Bech, K., Dahl, J., Busk, J., Brødsgaard, T., Rasmussen, M. B., Bruhn, A., Bjerre, A., Bangsø Nielsen, H. (2011). Energy production from marine biomass (*Ulva lactuca*). Danish Technological Institute.
- Olías, M., Céron, J. C., Fernández, I., De la Rosa, J. (2005). Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain), 135, 53–64.
- Ponou, J., Wang, L. P., Dodbiba, G., Okaya, K., Fujita, T., Mitsunashi, K., Atarashi, T., Satoh, G., Noda, M. (2014). Recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from Vietnamese clay minerals using dried and carbonized parachlorella. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1070–1081.
- Rahman, M. S., and Sathasivam, K. V. (2016). Heavy metal biosorption potential of a Malaysian Rhodophyte (*Eucheuma denticulatum*) from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(8), 1973–1988.

- Rai, P. K. (2008). Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: an eco-sustainable approach. *International Journal of Phytoremediation*, 6514.
- Rai, P. K. (2009). Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:9, 697-753.
- Rangabhashiyam, S., and Balasubramanian, P. (2019). Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. *Bioresource Technology Reports*, 5, 261–279.
- Roginsky, S., and Zeldovich, Y. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1, 554.
- Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M. L., Munoz, J. A. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98(17), 3344–3353.
- Sabot, J. L., and Maestro, P. (1995). Lanthanides. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4, 1091–1115. Wiley-Interscience.
- Samson, I., and Wood, S. A. (2005). The rare earth elements: Behavior in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings. *Geological Association of Canada Short Course Notes*, 17, 269–297.
- Schiewer, S., and Volesky, B. (2000). Biosorption Processes for Heavy Metal Removal. In: *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 329–362. *American Society of Microbiology*.
- Schuler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., Merz, C. (2011). Study on Rare earths and their recycling (Vol. 49). *Institute of Applied Ecology*, 125.
- Sheng, P. X., Ting, Y., Chen, J. P., Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, 275, 131–141
- Shriver, D. F., Weller, M. T., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F. A. (2014). Inorganic chemistry.
- Texier, A. -C., Andre, Y., Le Cloirec, P. (1999). Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental Science and Technology*, 33, 489–495.
- Tiwari, J., Kumar, S., Korstad, J., Baudhdh, K. (2019). Ecorestoration of polluted aquatic ecosystems through rhizofiltration. In: *Phytomanagement of polluted sites*, 179-202.

- Tsamis, A., and Coyne, M. (2015). Recovery of rare earths from electronic wastes: an opportunity for high-tech SMEs. ITRE Committee, Brussels.
- Turner, A., Pedroso, S. S., Brown, M. T. (2008). Influence of salinity and humic substances on the uptake of trace metals by the marine macroalga, *Ulva lactuca*: Experimental observations and modelling using WHAM, *Marine Chemistry*, 110, 176–184.
- UN-Water. (2008). The United Nations World Water development report: Nature-based solutions for water. UNESCO, Paris, France.
- Walters, A., and Lusty, P. (2010). Rare Earth Elements. *British Geological Survey*, 44.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2), 366–373.
- Xu, X., Zhu, W., Wang, Z., Witkamp, G. (2002). Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *The Science of the Total Environment*, 293, 97–105.
- Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R., Mchenry, M. P. (2016). Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management*, 181, 817–831.
- Zhang, G., Bai, J., Zhao, Q., Lu, Q., Jia, J., Wen, X. (2016). Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks. *Ecological Indicators*, 69, 331–339.

ANEXO I

Cartas de controle

Mistura de REEs – salinidade 10

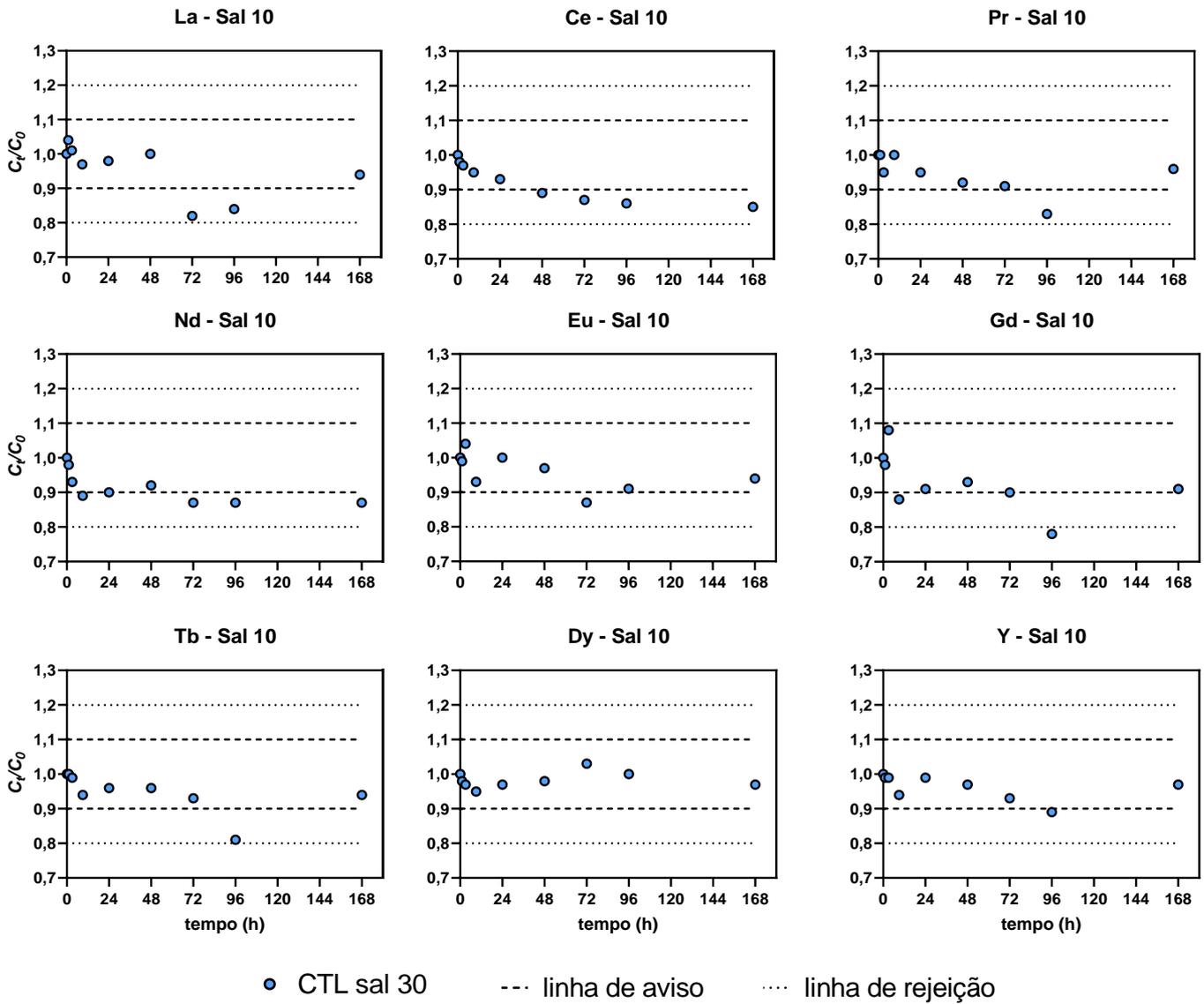


Figura 30 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs, a salinidade 10.

Mistura de REEs + PTEs – salinidade 10

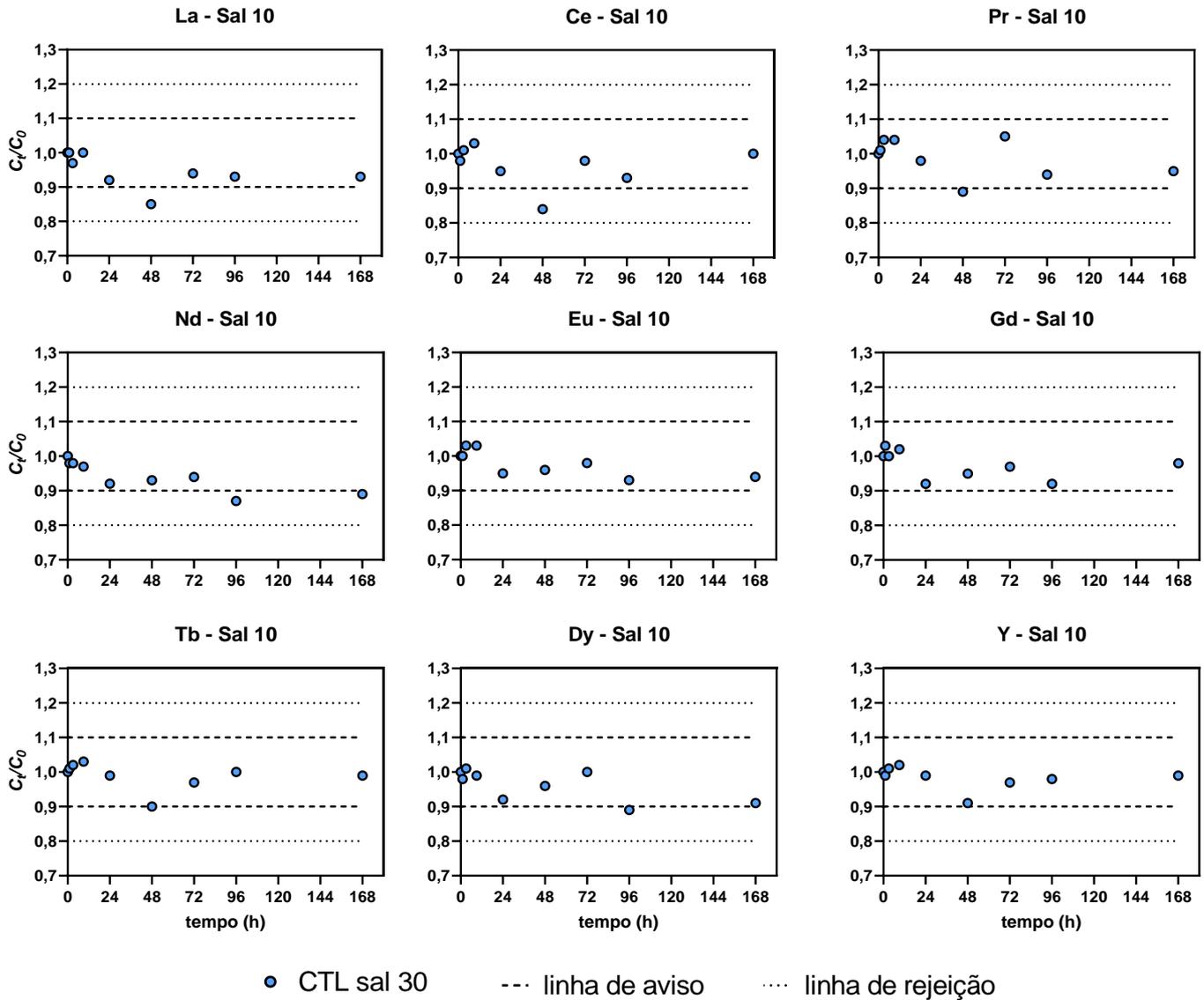


Figura 31 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs, a salinidade 10.

Mistura de REEs – salinidade 30

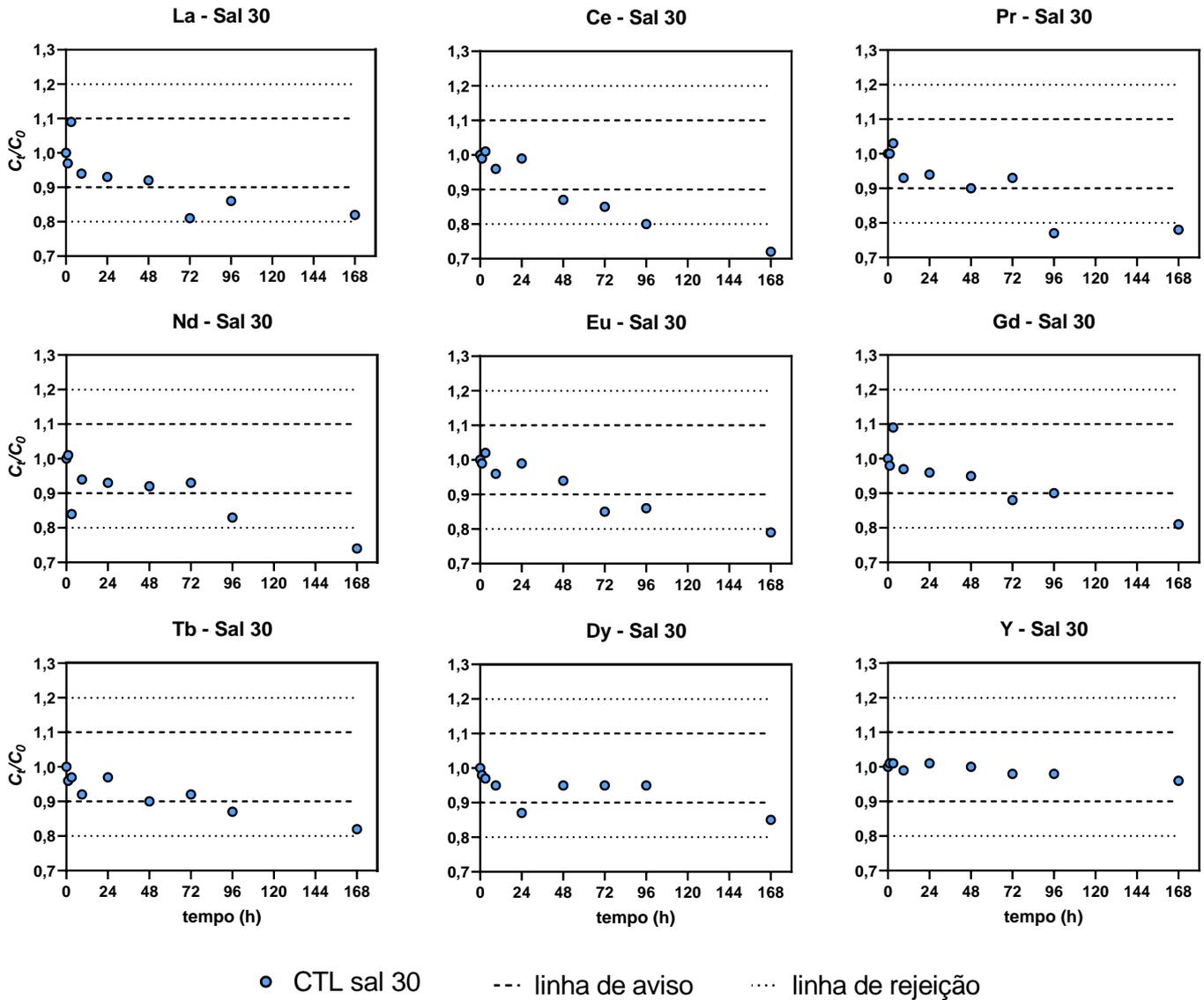


Figura 32 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs, a salinidade 30.

Mistura de REEs + PTEs – salinidade 30

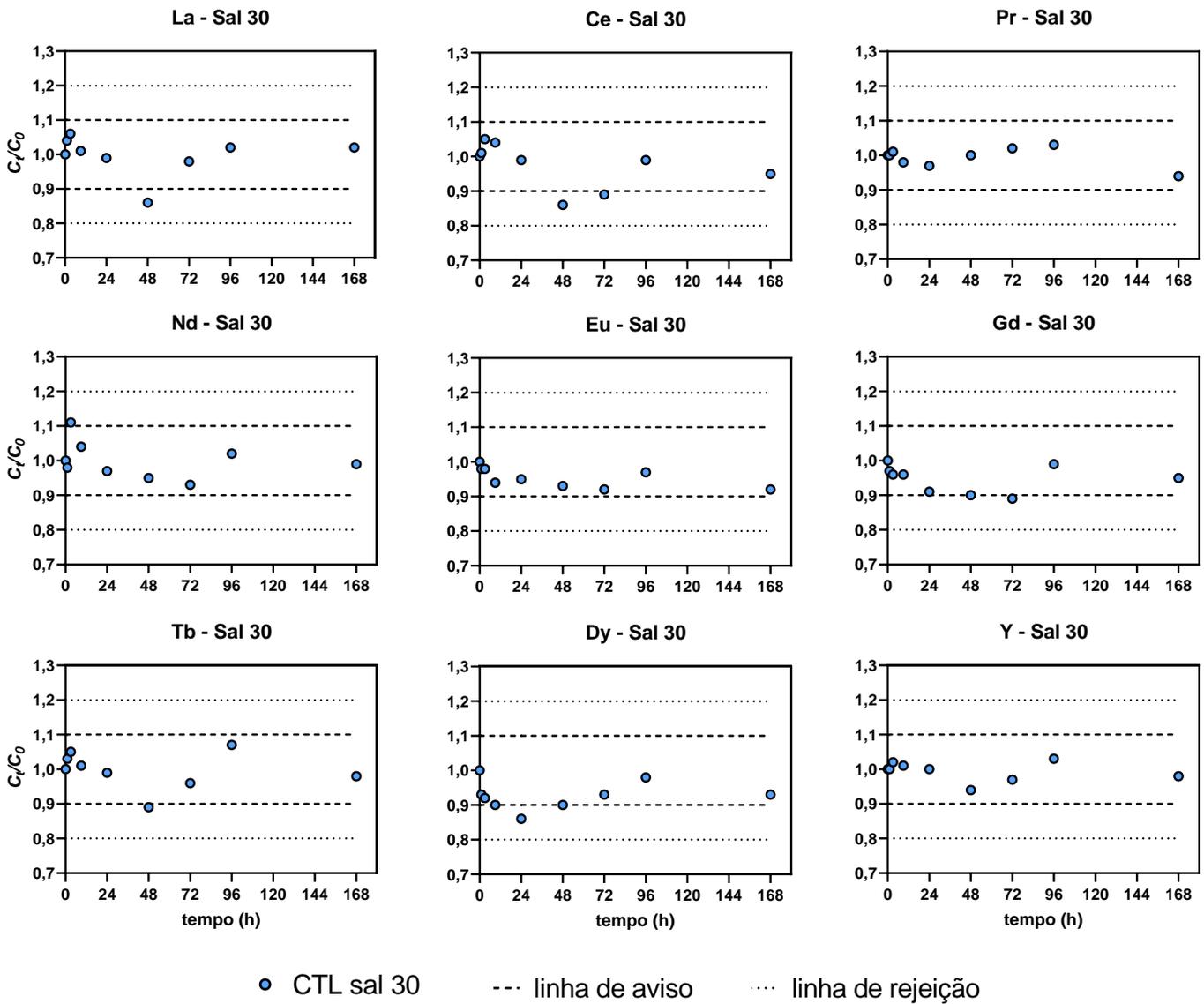


Figura 33 - Variação da concentração normalizada nos controles ao longo dos 7 dias de ensaios para a mistura de REEs + PTEs, a salinidade 30.

ANEXO II

Influência da força iônica na remoção de elementos terras raras

Mistura REEs

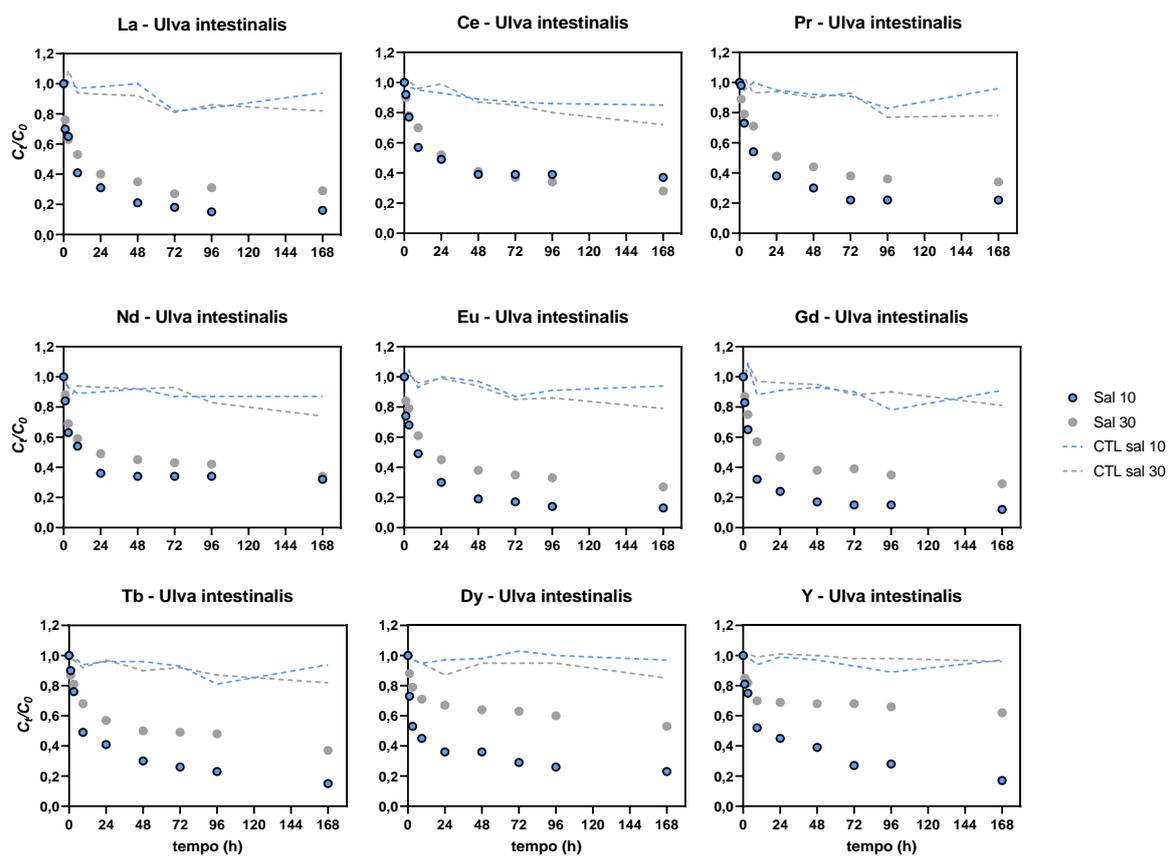


Figura 34 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Ulva intestinalis*

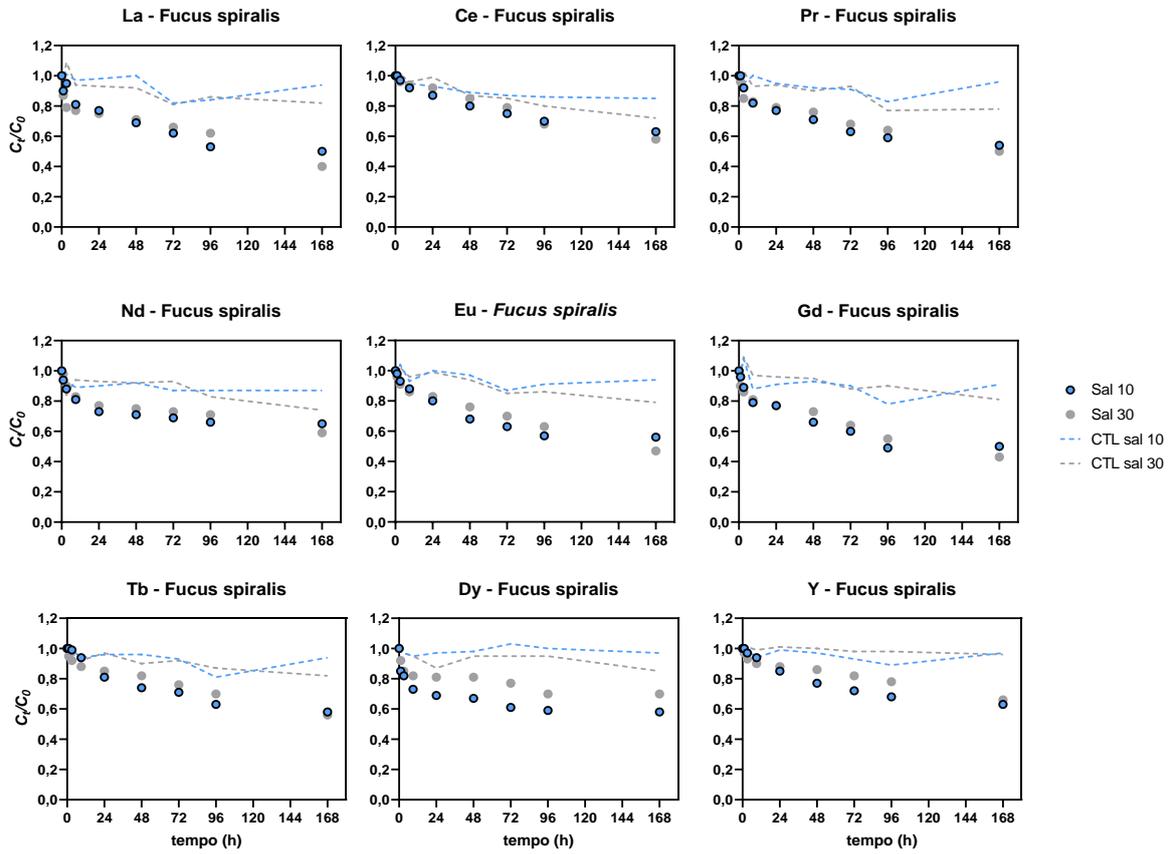


Figura 35 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Fucus spiralis*

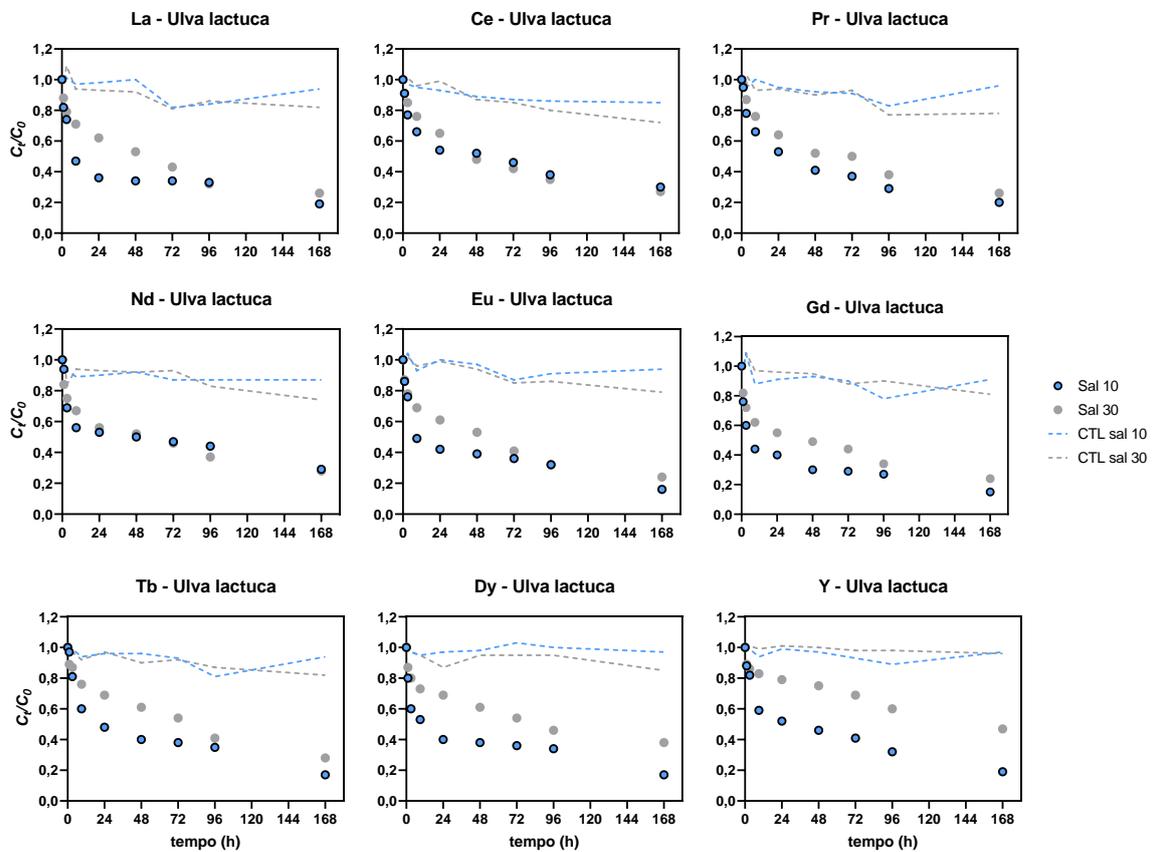


Figura 36 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Ulva lactuca*

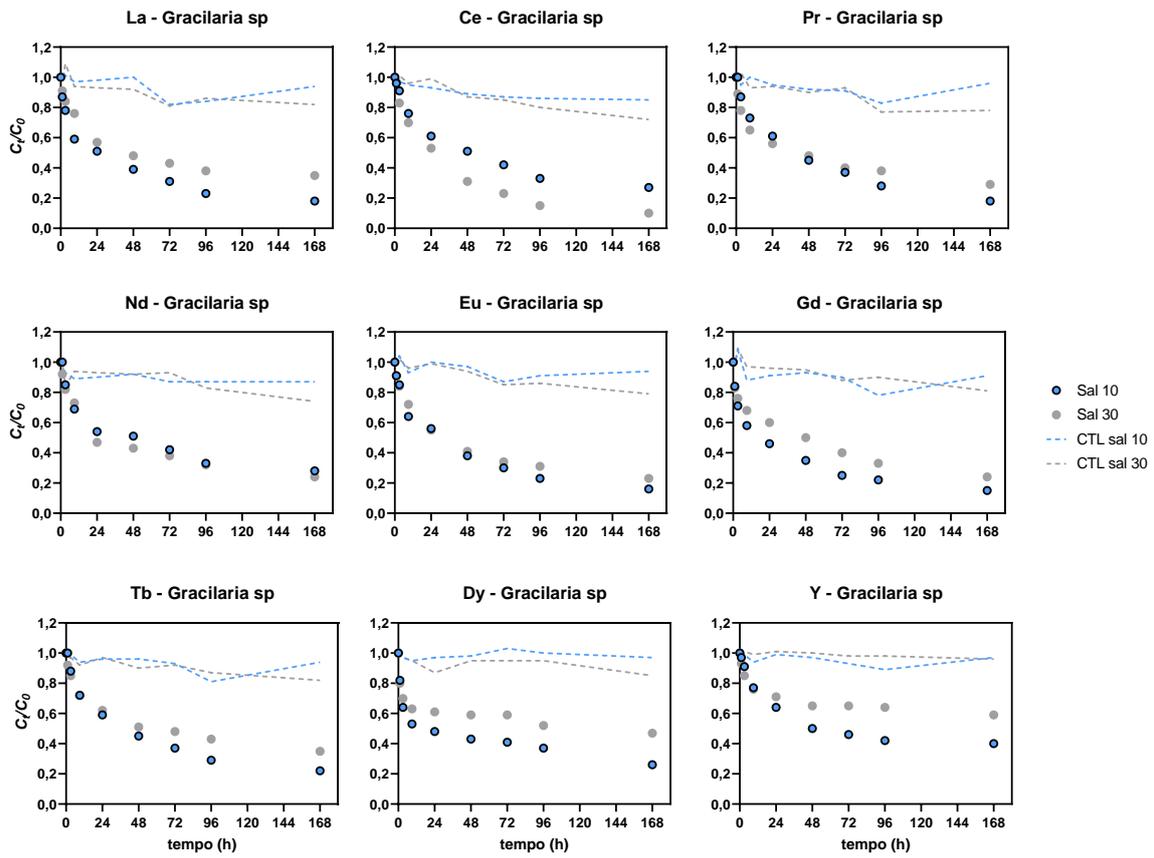


Figura 37 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Gracilaria sp.*

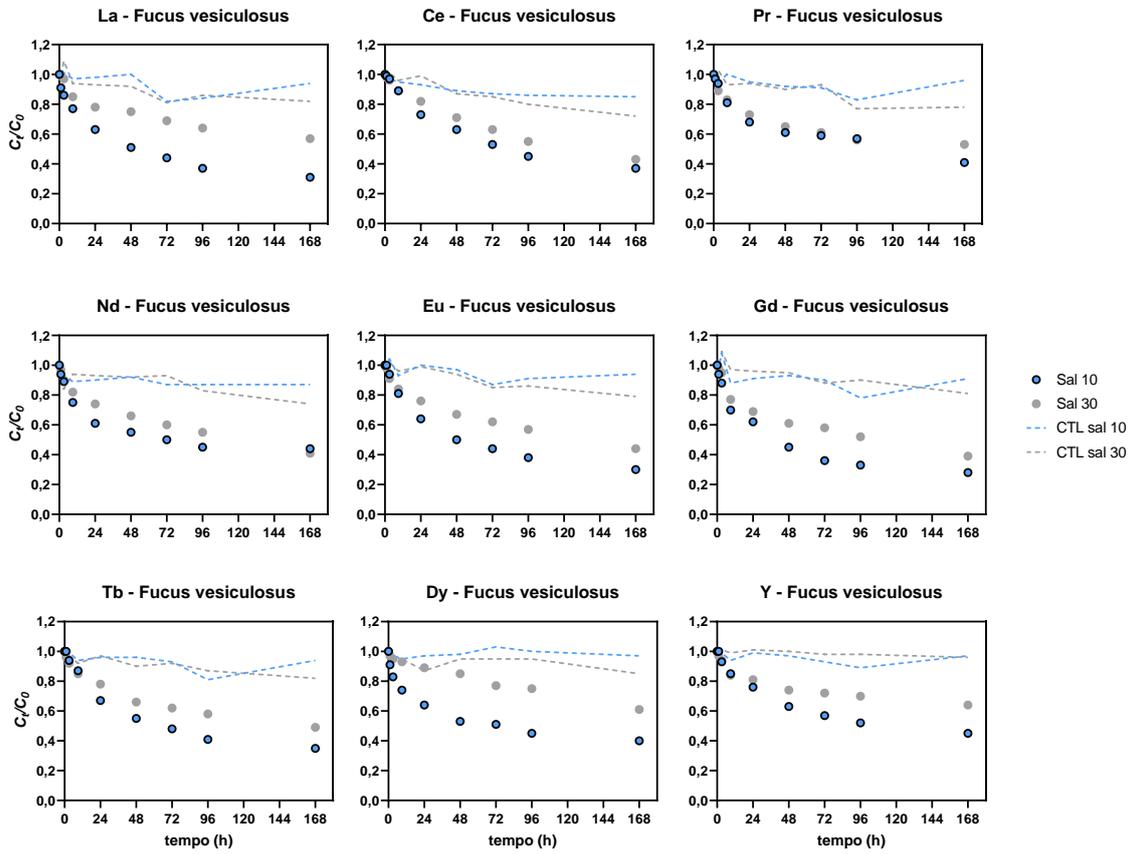


Figura 38 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Fucus vesiculosus*

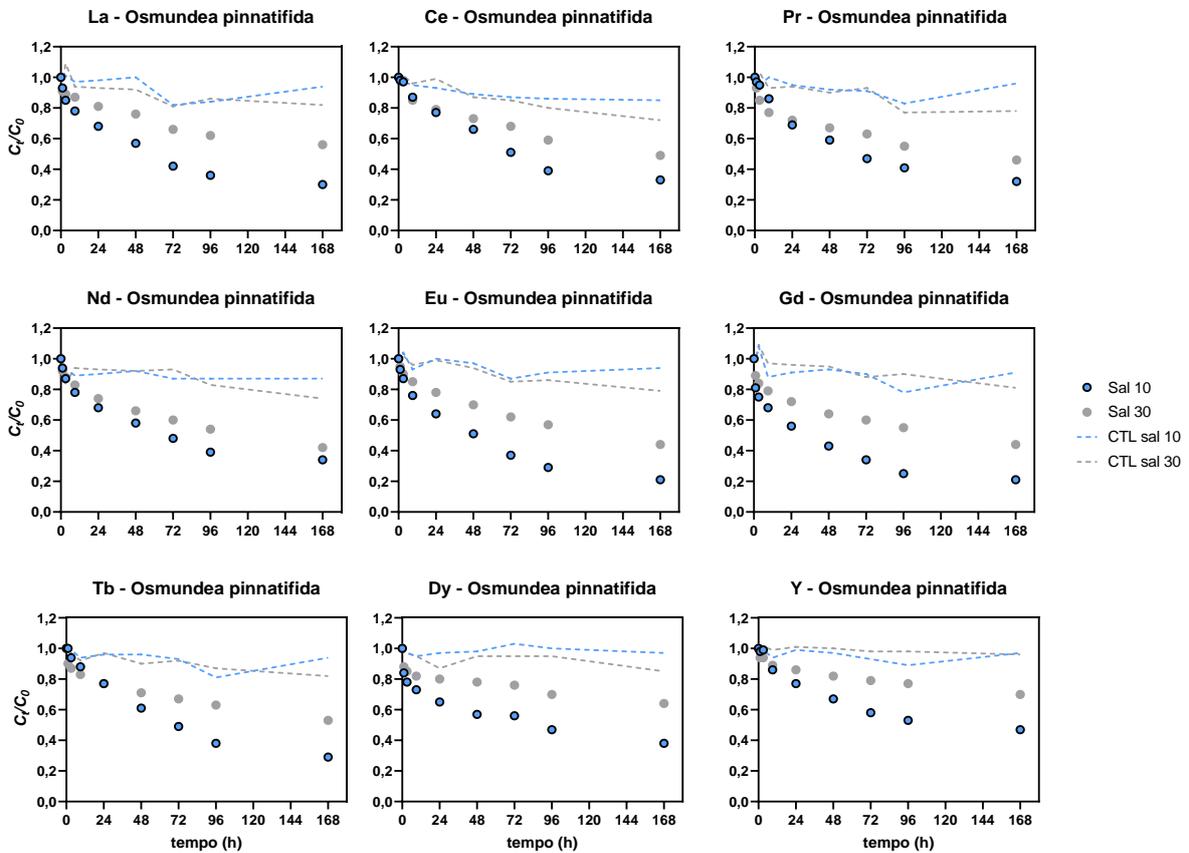


Figura 39 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras, para as salinidades 10 e 30, na alga *Osmundea pinnatifida*.

Mistura REEs + PTEs

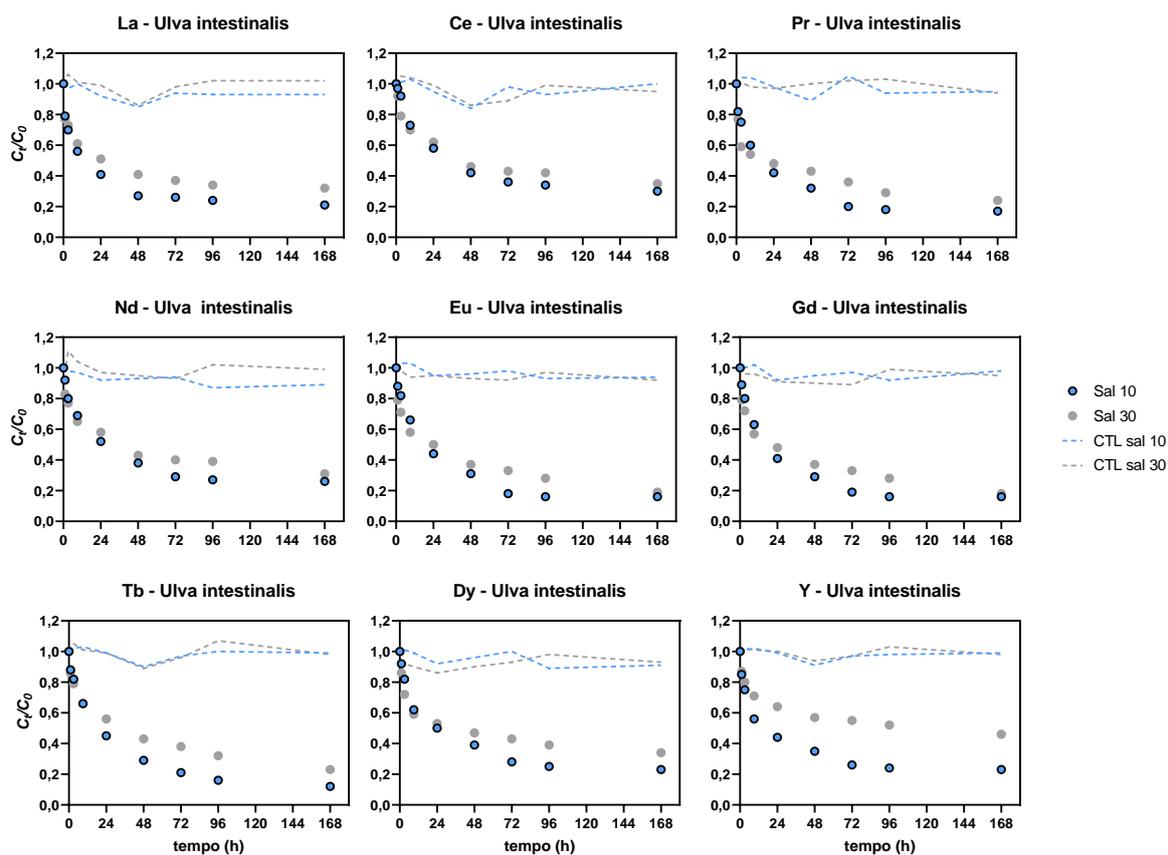


Figura 40 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Ulva intestinalis*.

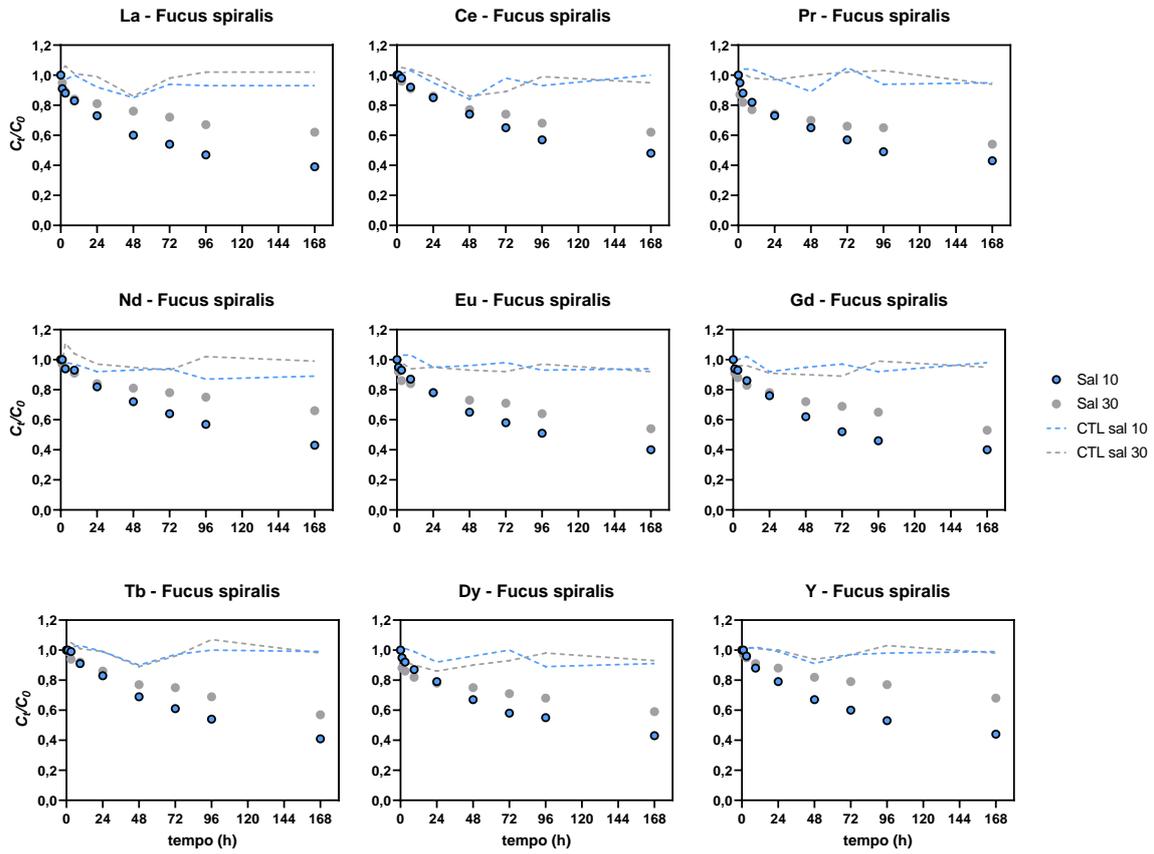


Figura 41 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Fucus spiralis*.

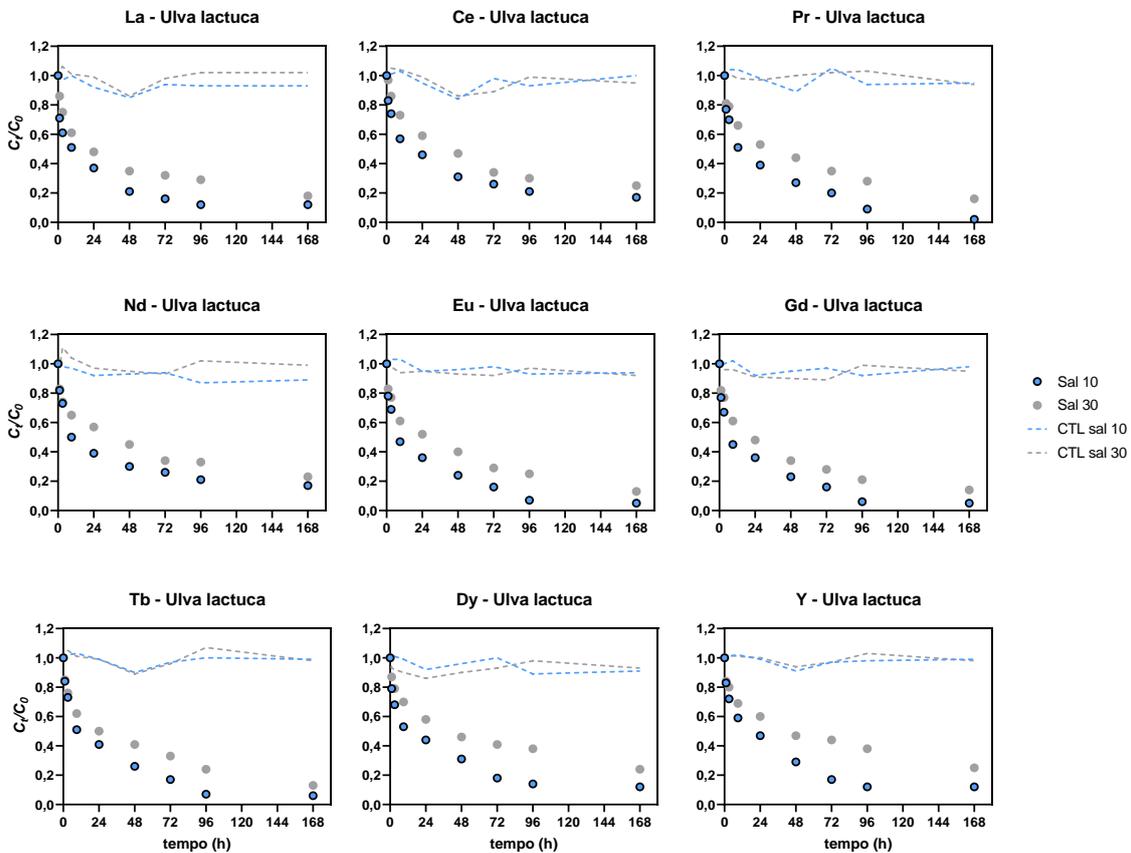


Figura 42 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Ulva lactuca*.

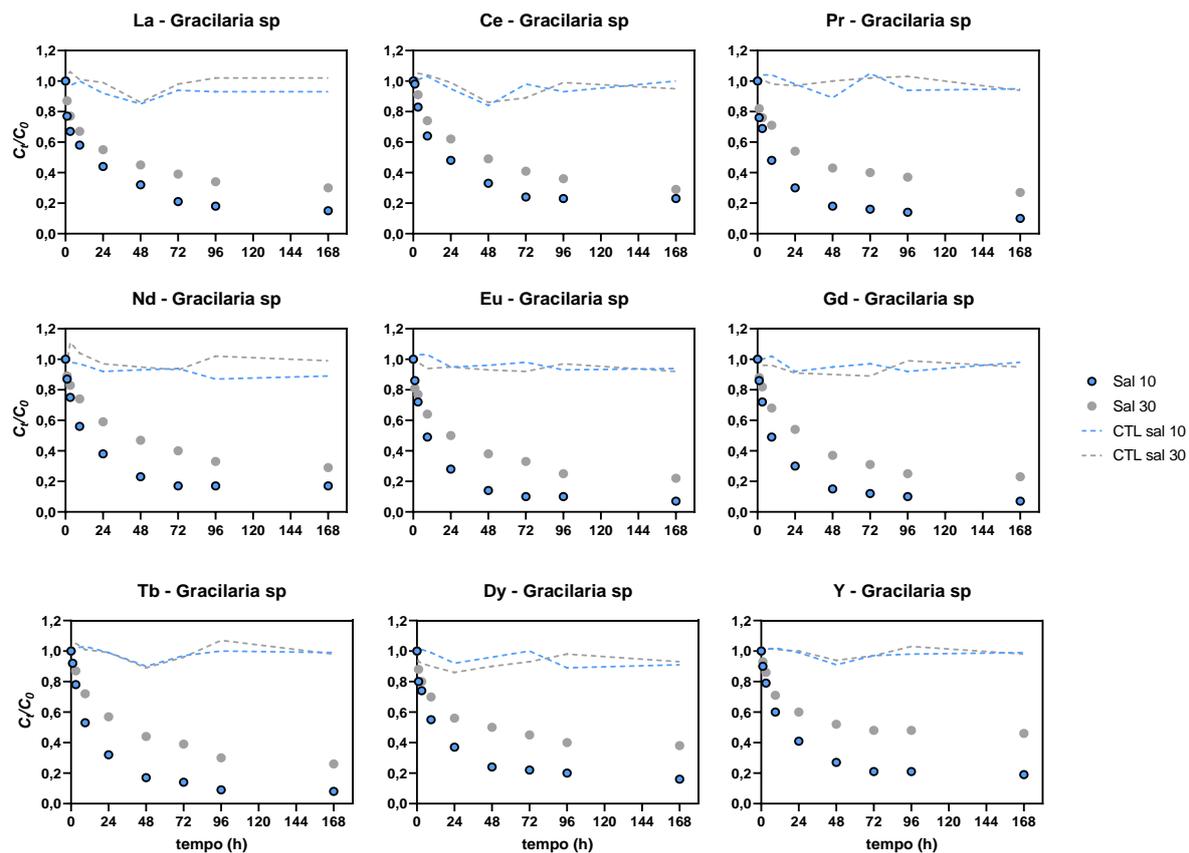


Figura 43 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Gracilaria sp.*.

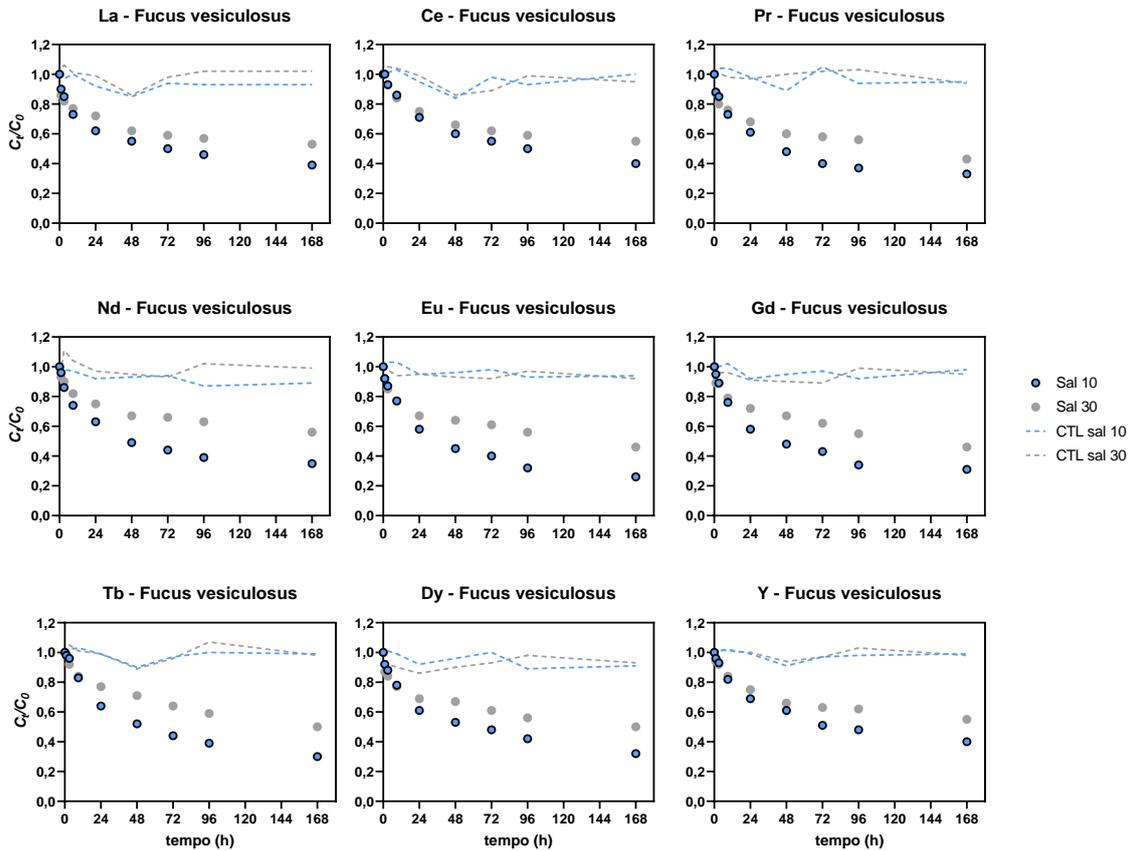


Figura 44 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Fucus vesiculosus*.

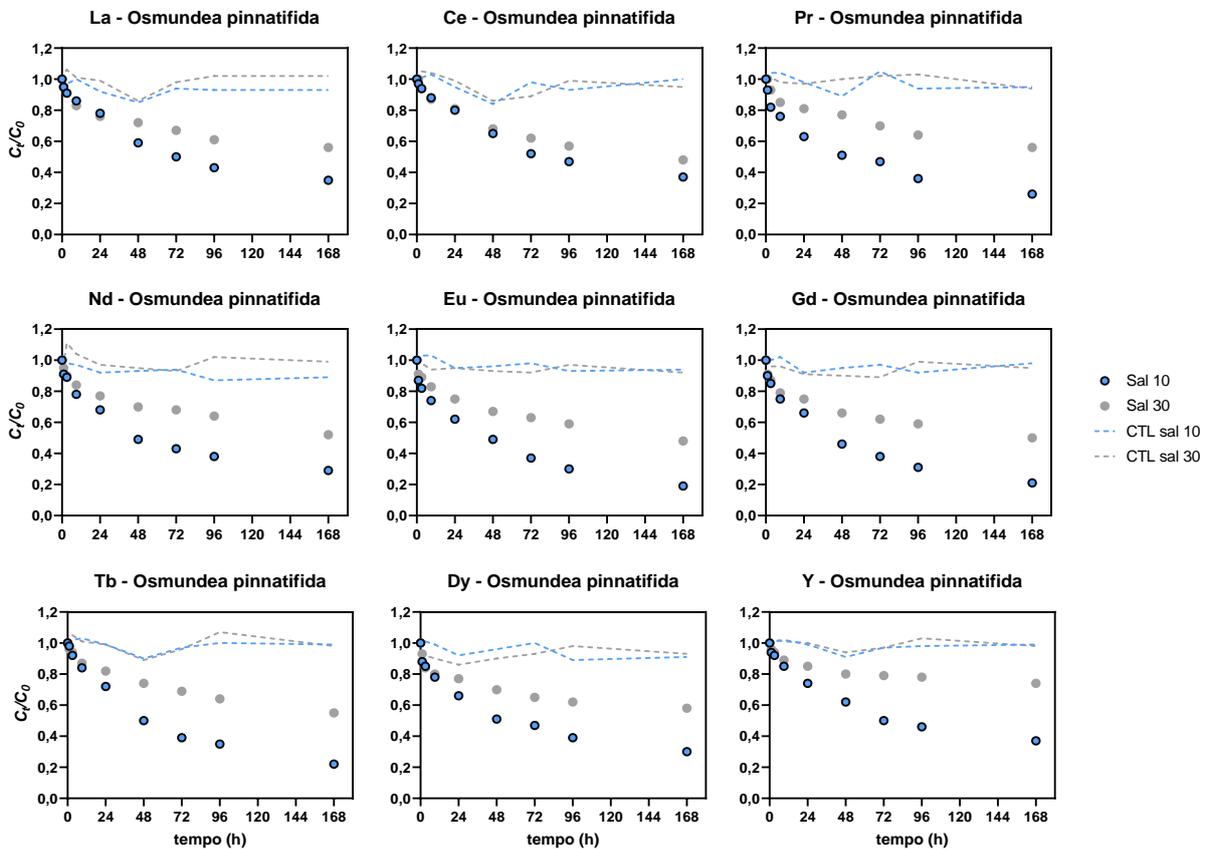


Figura 45 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, em soluções com as 9 terras raras e 6 elementos potencialmente tóxicos, para as salinidades 10 e 30, na alga *Osmundea pinnatifida*.

ANEXO III

Influência da espécie de alga na remoção de terras raras

Mistura de REEs

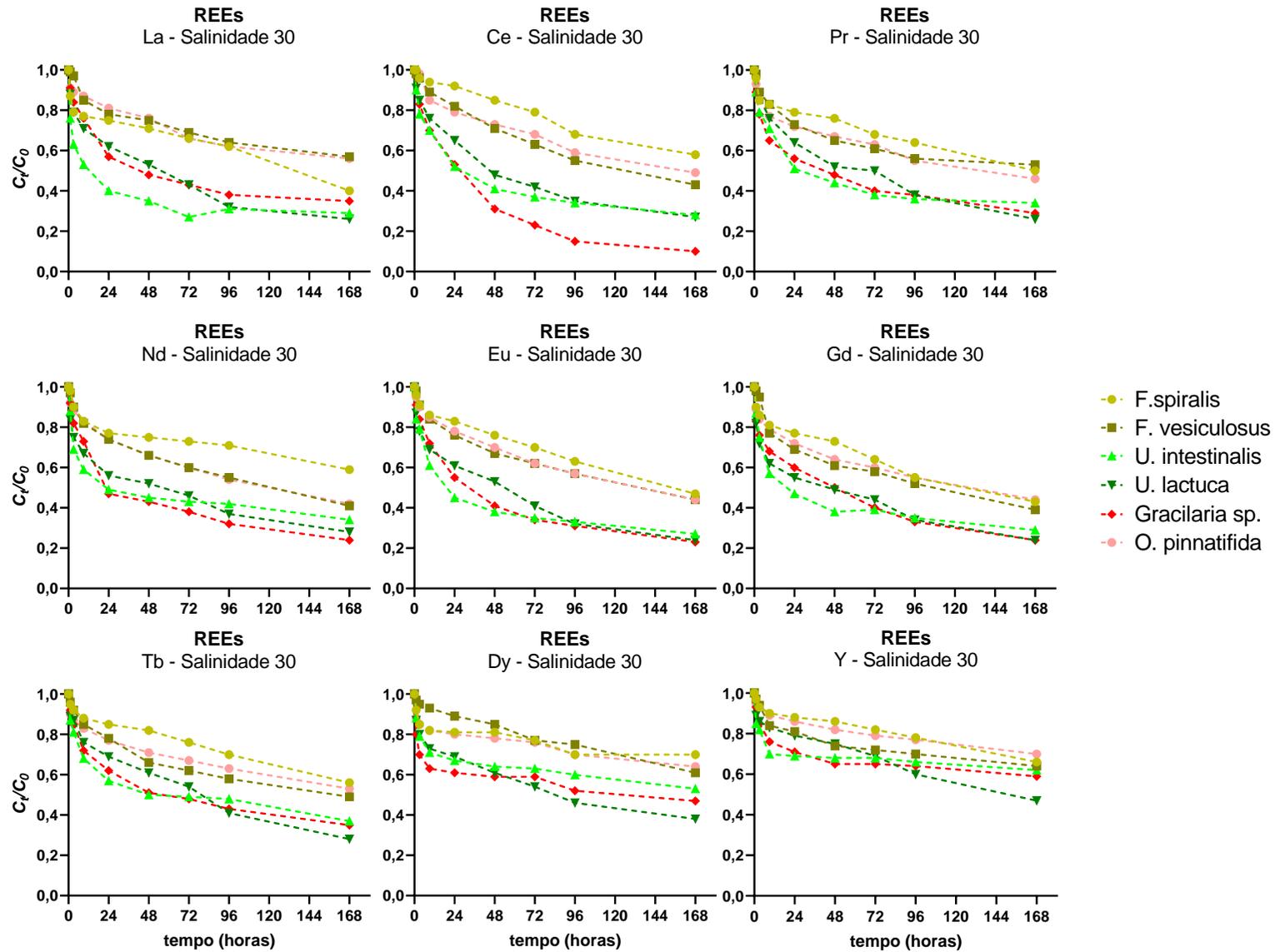


Figura 46 – Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada para a mistura com os 9 elementos de terras raras e salinidade 30

Mistura de REEs + PTEs

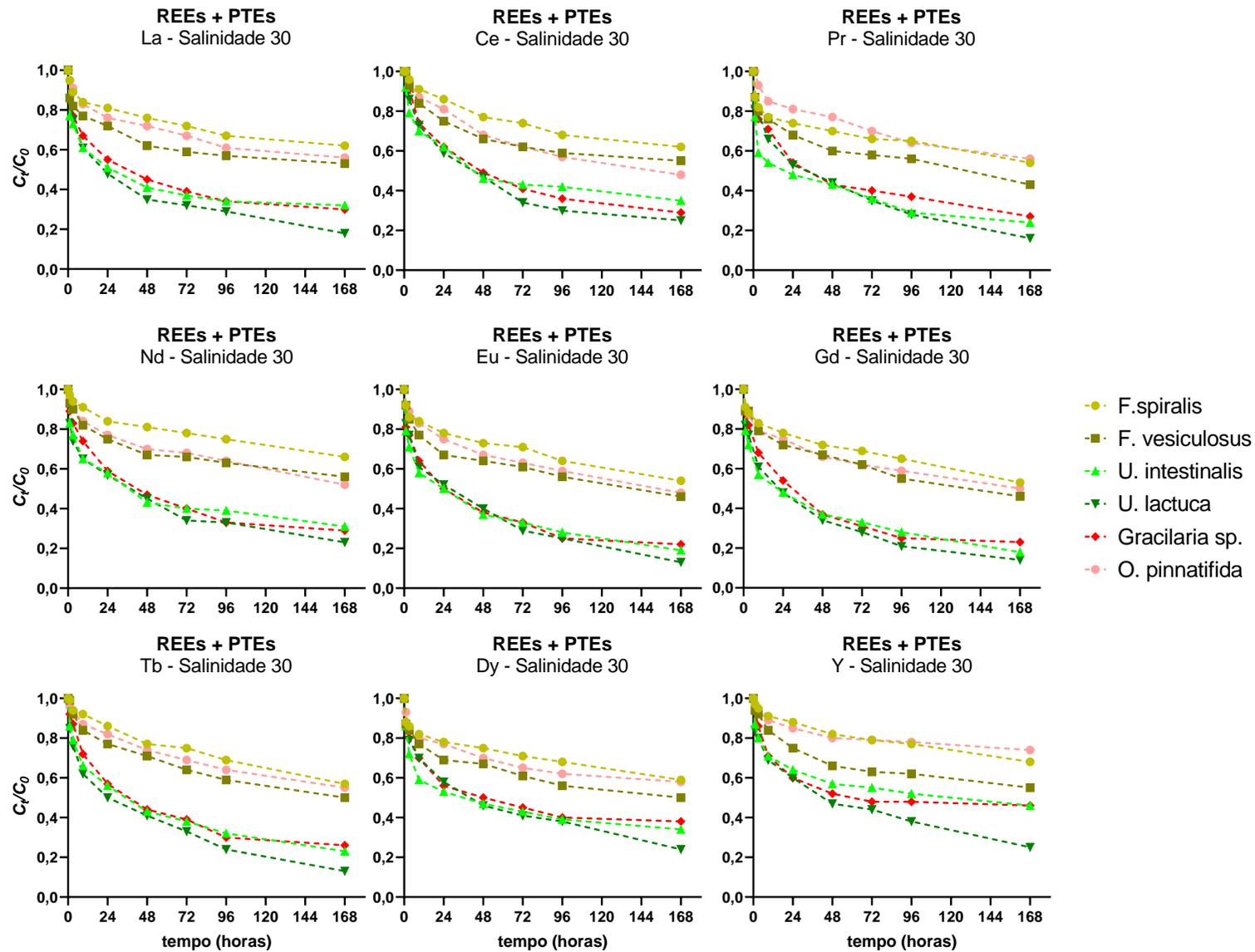


Figura 47 - Variação das concentrações normalizadas de cada elemento terras raras em função da espécie de macroalga utilizada, para a mistura com os 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos e para a salinidade 30

ANEXO IV

Seletividade das macroalgas em misturas

Mistura de REEs

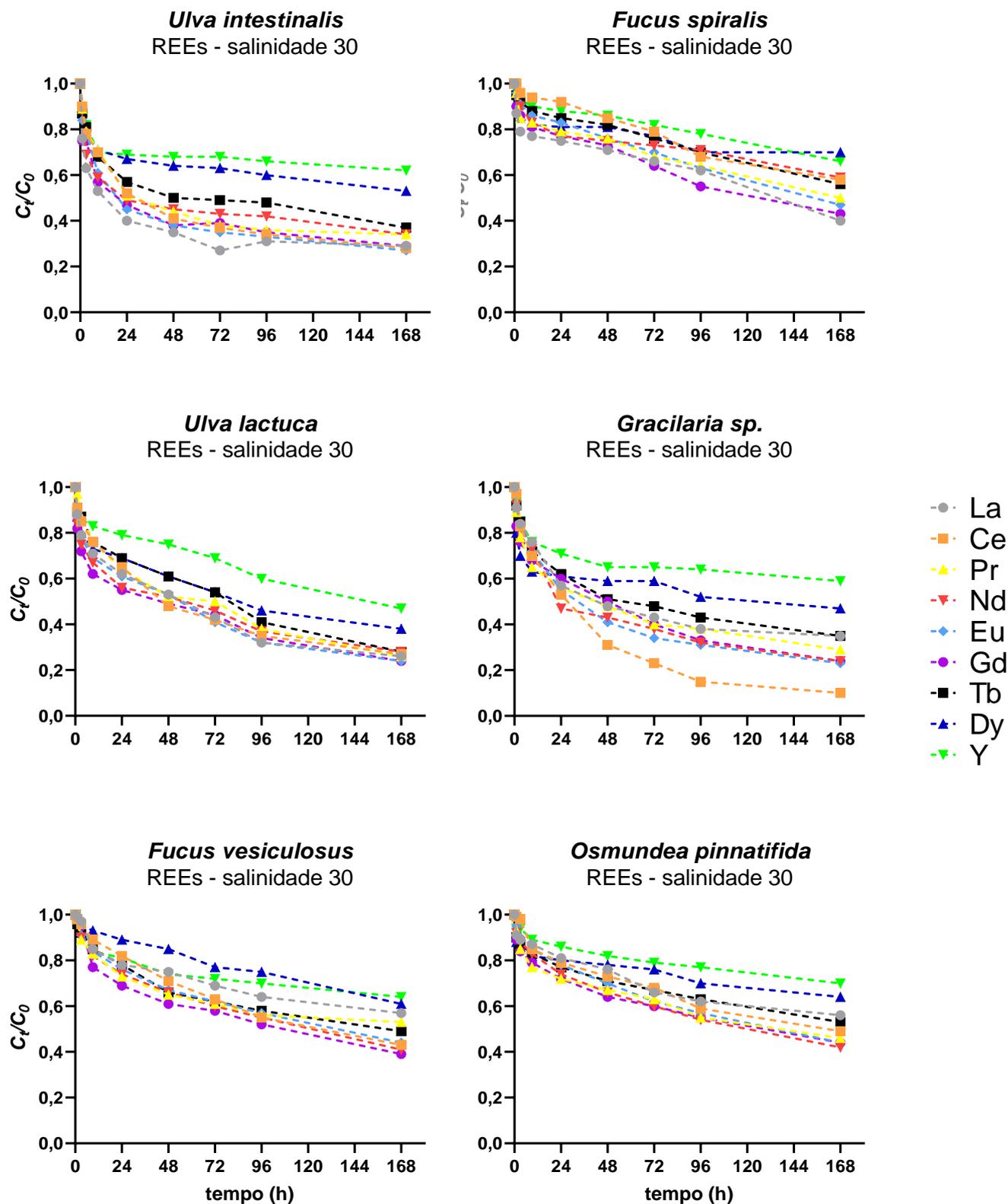


Figura 48 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras e para a salinidade 30

Mistura REEs + PTEs

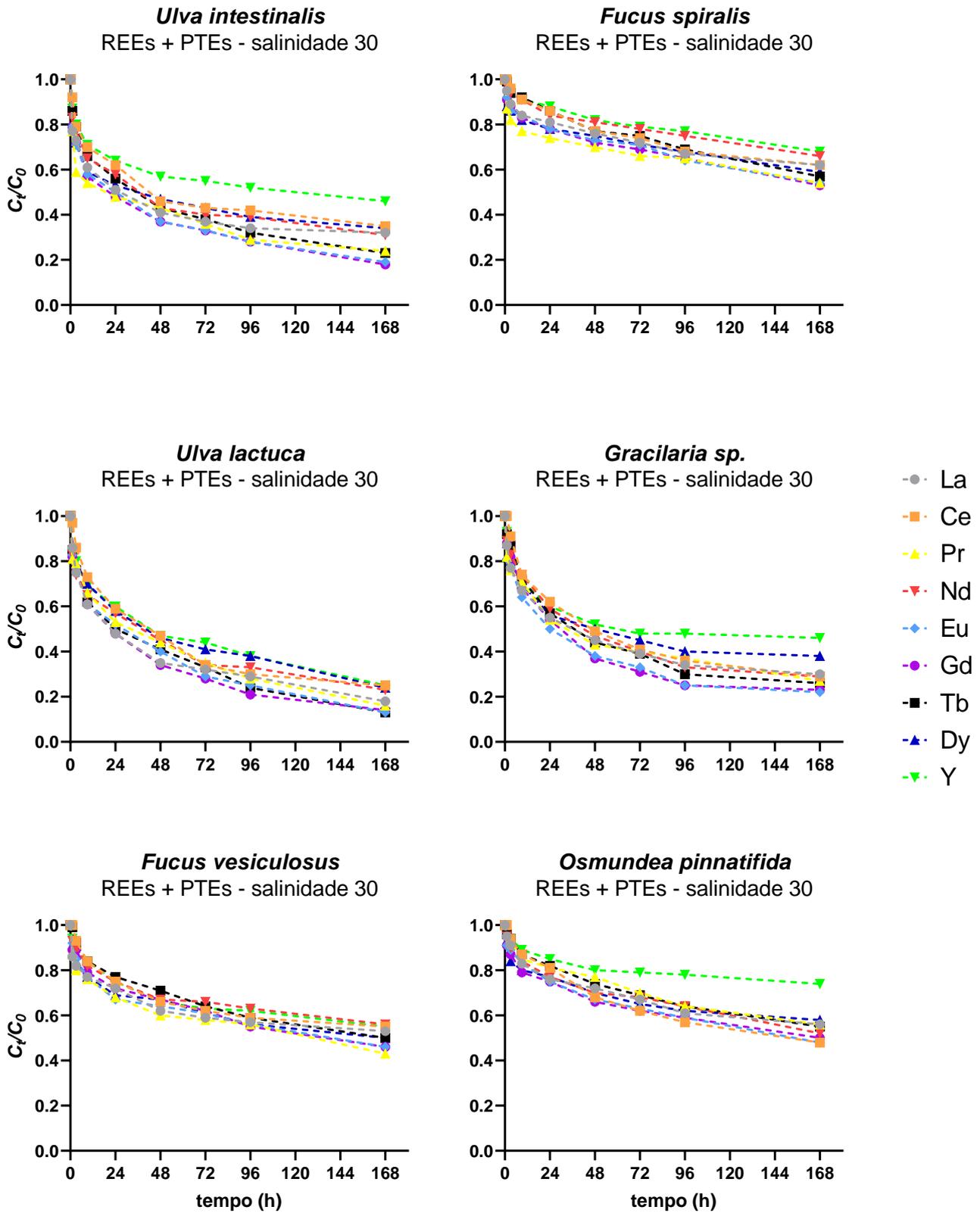


Figura 49 - Variação da concentração normalizada de cada elemento terra rara ao longo dos 7 dias de ensaio, para cada uma das algas utilizadas, na mistura de 9 terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos, e para a salinidade 30.

ANEXO V

**Cinética de sorção de terras raras pelas
macroalgas *Ulva lactuca* e *Gracilaria sp.***

Ulva lactuca – Mistura de REEs

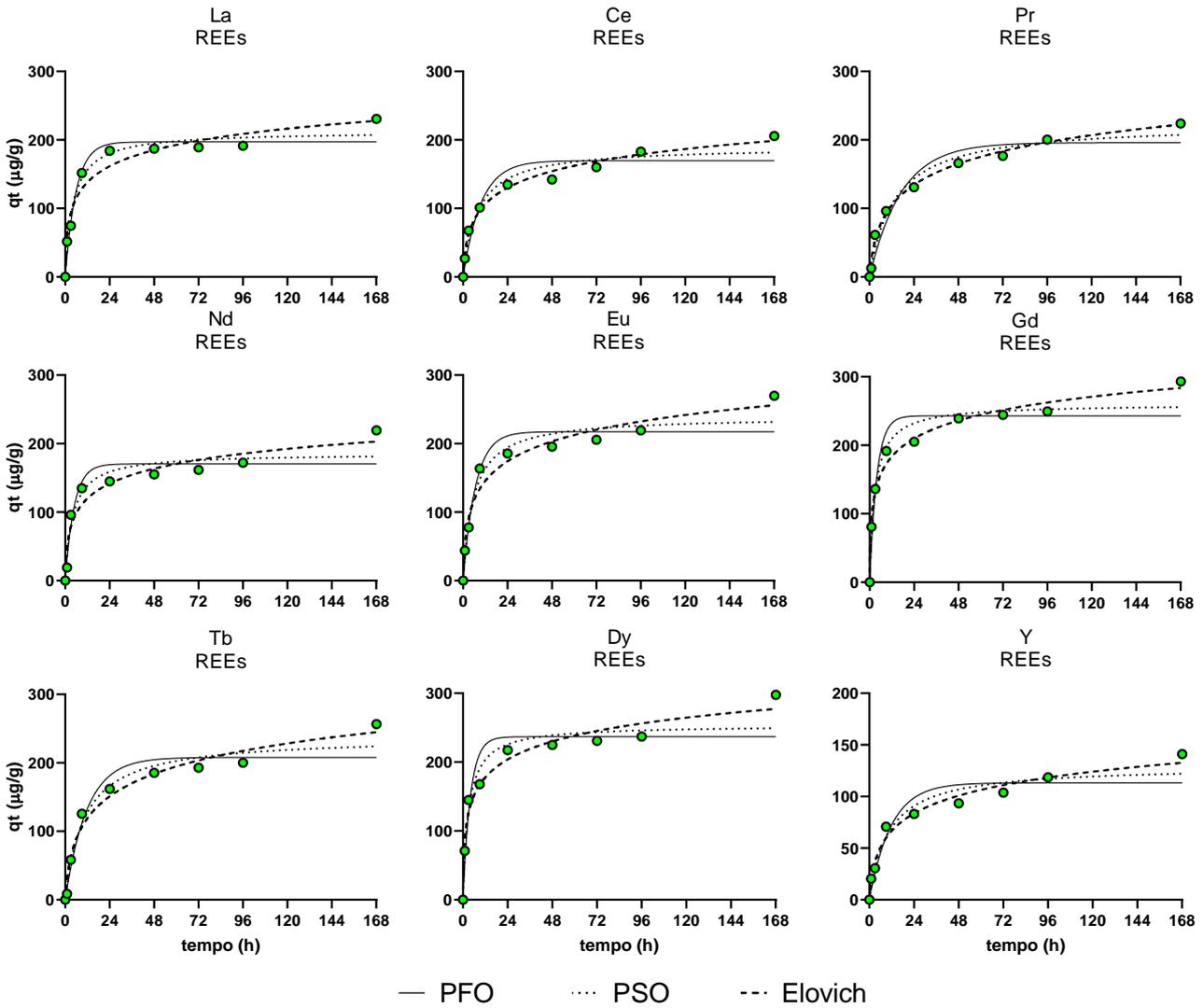


Figura 50 – Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (q_t , $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga *Ulva lactuca*, nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

Ulva lactuca – Mistura de REEs + PTEs

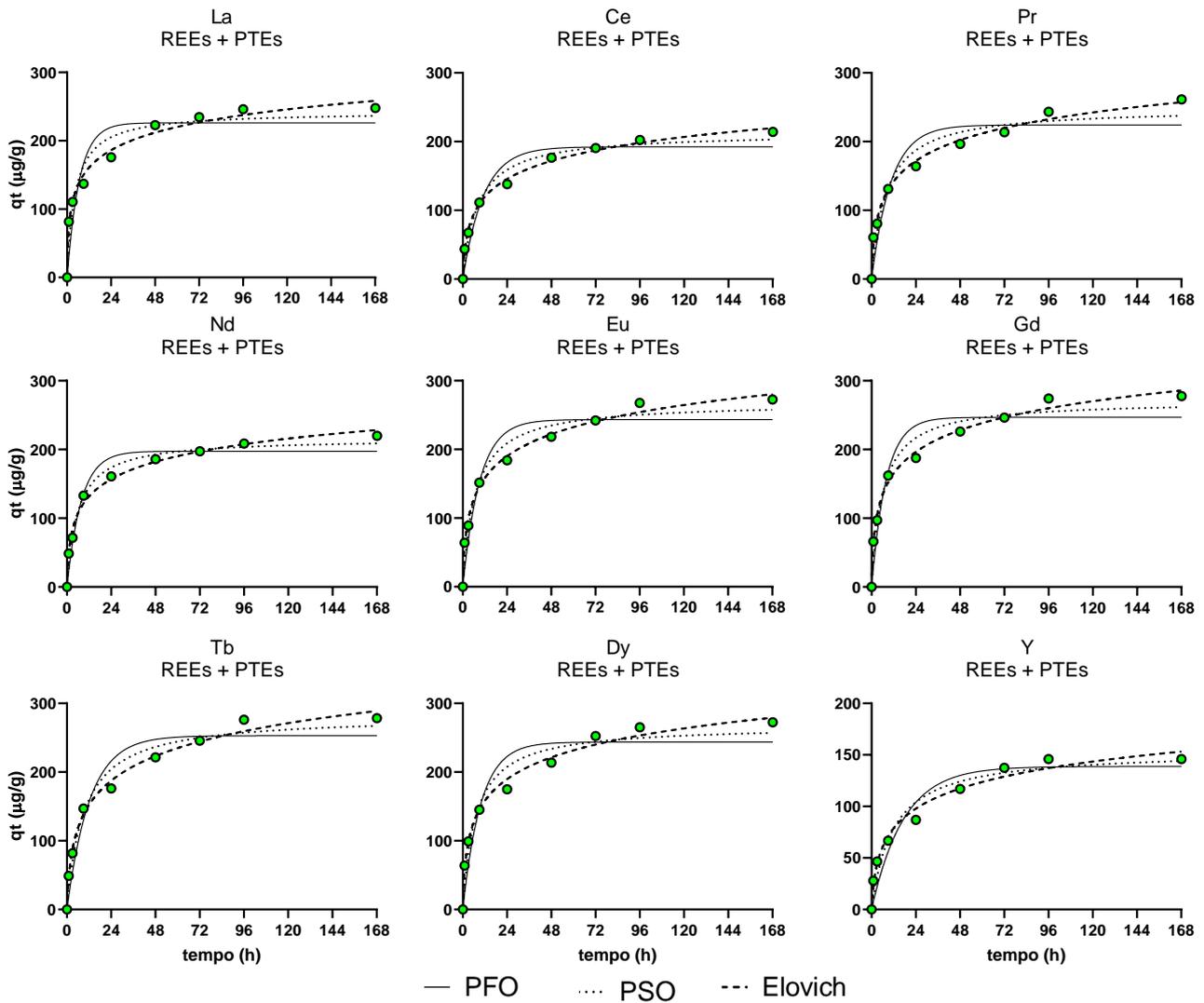


Figura 51 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (q_t , $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga *Ulva lactuca*, nas misturas com 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

Gracilaria sp. – Mistura de REEs

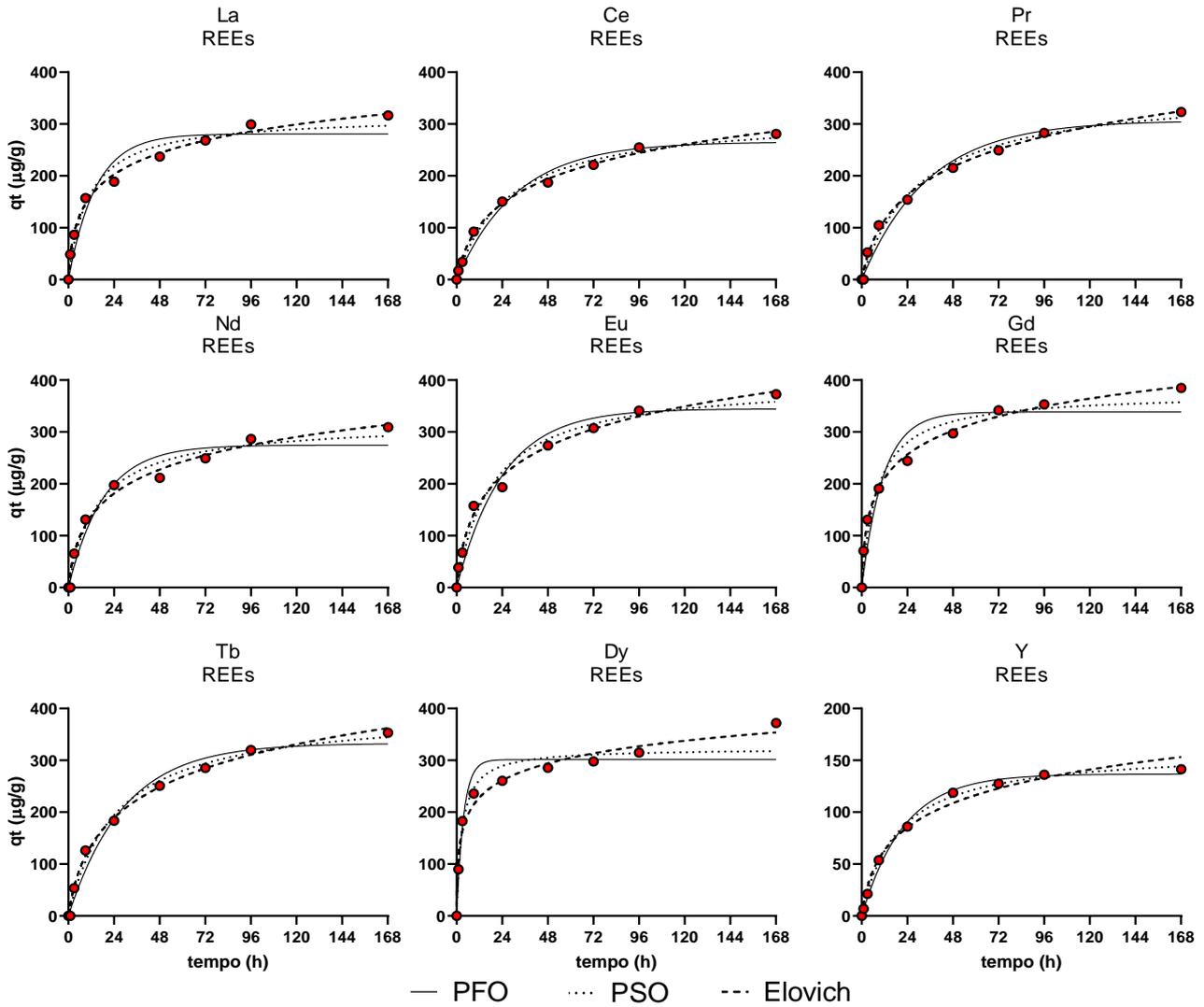


Figura 52 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt , $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga *Gracilaria sp.*, nas misturas com 9 elementos de terras raras (REEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

Gracilaria sp. – Mistura de REEs + PTEs

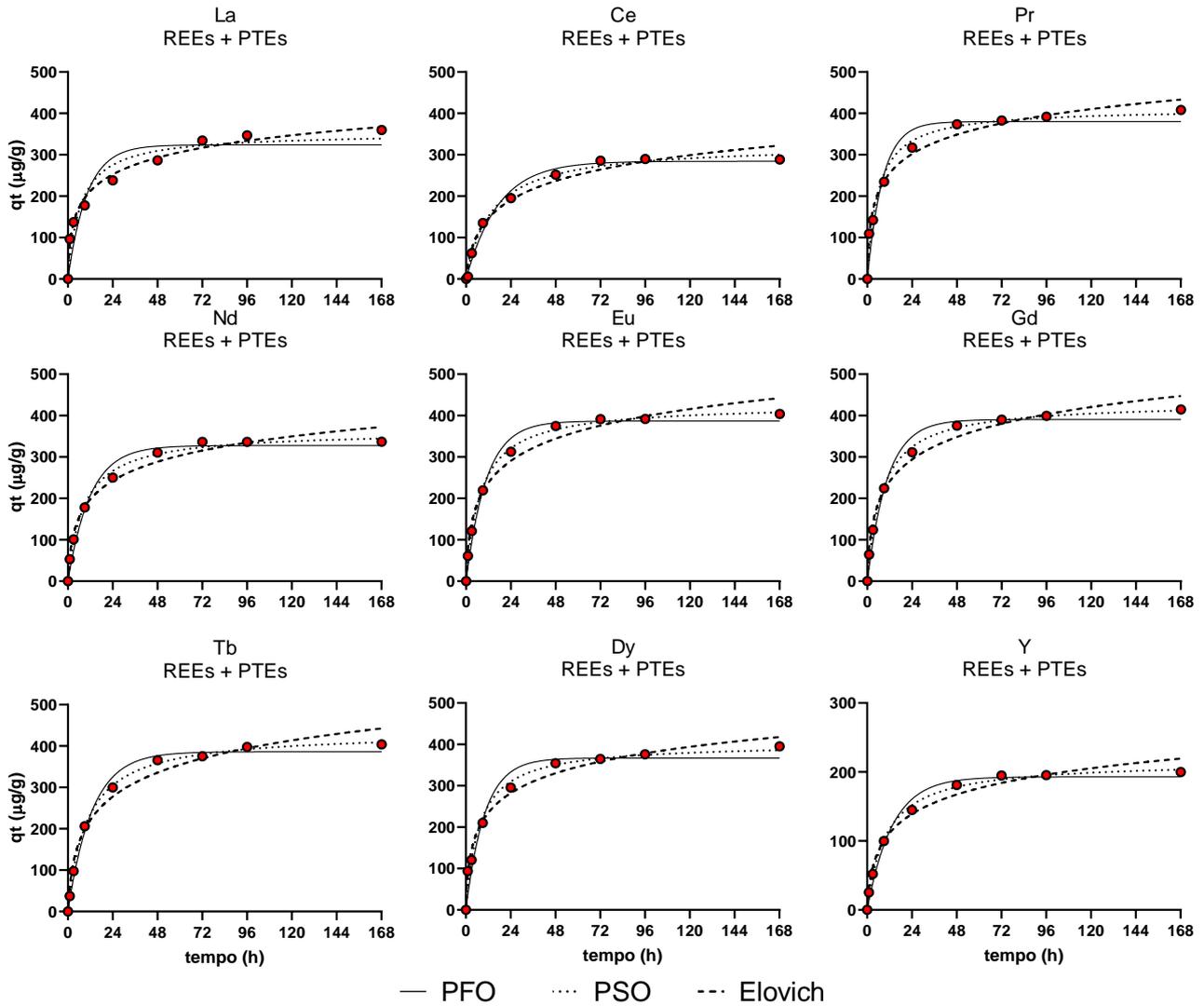


Figura 53 - Dados experimentais sobre a sorção de cada elemento terra rara (qt , $\mu\text{g g}^{-1}$) pela alga *Gracilaria sp.*, nas misturas com 9 elementos de terras raras + 6 elementos potencialmente tóxicos (REEs + PTEs), ao fim de 168 horas e a salinidade 10.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga verde *Ulva lactuca*, em mistura de REEs

Modelos	Parâmetros estatísticos	<i>Ulva lactuca</i> - REEs								
		La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
		1 µmol/L (138,9 µg/L)	1 µmol/L (140,1 µg/L)	1 µmol/L (140,9 µg/L)	1 µmol/L (144,2 µg/L)	1 µmol/L (152,0 µg/L)	1 µmol/L (157,2 µg/L)	1 µmol/L (158,9 µg/L)	1 µmol/L (162,5 µg/L)	1 µmol/L (88,9 µg/L)
PFO	<i>q_e</i> (95% CI) (µg/g)	197 (179 a 215)	170 (144 a 201)	196 (168 a 234)	170 (146 a 196)	217 (190 a 246)	243 (214 a 273)	208 (180 a 241)	237 (203 a 272)	113 (93,8 a 143)
	<i>k₁</i> (95% CI) (h ⁻¹)	1,71x10 ⁻¹ (1,06x10 ⁻¹ a 2,80x10 ⁻¹)	1,04x10 ⁻¹ (3,83x10 ⁻² a 2,66x10 ⁻¹)	5,80x10 ⁻² (2,70x10 ⁻² a 1,30x10 ⁻¹)	2,08x10 ⁻¹ (8,75x10 ⁻² a 4,83x10 ⁻¹)	1,49x10 ⁻¹ (7,29x10 ⁻² a 2,98x10 ⁻¹)	2,59x10 ⁻¹ (1,21x10 ⁻¹ a 5,69x10 ⁻¹)	8,54x10 ⁻² (3,91x10 ⁻² a 1,79x10 ⁻¹)	2,50x10 ⁻¹ (9,96x10 ⁻² a 6,64x10 ⁻¹)	8,53x10 ⁻² (2,64x10 ⁻² a 2,39x10 ⁻¹)
	R ²	0,962	0,916	0,946	0,907	0,935	0,923	0,942	0,899	0,905
	<i>S_{y.x}</i>	16,3	21,7	20,1	23,4	24,6	27,8	23,3	31,4	15,6
PSO	<i>q_e</i> (95% CI) (µg/g)	212 (194 a 232)	190 (166 a 222)	224 (198 a 258)	186 (160 a 216)	239 (212 a 271)	260 (237a 286)	238 (208 a 276)	253 (225 a 286)	130 (110 a 158)
	<i>k₂</i> (95% CI) (g/µg.h)	1,09x10 ⁻³ (6,25x10 ⁻⁴ a 1,92x10 ⁻³)	6,64x10 ⁻⁴ (2,75x10 ⁻⁴ a 1,54x10 ⁻³)	3,32x10 ⁻⁴ (1,63x10 ⁻⁴ a 6,56x10 ⁻³)	1,32x10 ⁻³ (4,94x10 ⁻⁴ a 3,45x10 ⁻³)	7,47x10 ⁻⁴ (3,47x10 ⁻⁴ a 1,58x10 ⁻³)	1,33x10 ⁻³ (6,88x10 ⁻⁴ a 2,62x10 ⁻³)	4,07x10 ⁻⁴ (1,85x10 ⁻⁴ a 8,56x10 ⁻⁴)	1,33x10 ⁻³ (5,68x10 ⁻⁴ a 3,16x10 ⁻³)	7,53x10 ⁻⁴ (2,60x10 ⁻⁴ a 2,00x10 ⁻³)
	R ²	0,974	0,961	0,978	0,933	0,961	0,965	0,969	0,946	0,951
	<i>S_{y.x}</i>	13,4	14,8	12,8	20,0	19,1	18,7	17,0	23,1	11,2
Elovich	<i>β</i> (95% CI) (g/µg)	2,92x10 ⁻² (2,24x10 ⁻² a 3,93x10 ⁻²)	2,81x10 ⁻² (2,40x10 ⁻² a 3,28x10 ⁻²)	2,15x10 ⁻² (1,88x10 ⁻² a 2,45x10 ⁻²)	3,15x10 ⁻² (2,24x10 ⁻² a 4,61x10 ⁻²)	2,36x10 ⁻² (1,84x10 ⁻² a 3,06x10 ⁻²)	2,63x10 ⁻² (2,26x10 ⁻² a 3,11x10 ⁻²)	2,03x10 ⁻² (1,57x10 ⁻² a 2,56x10 ⁻²)	2,64x10 ⁻² (2,12x10 ⁻² a 3,40x10 ⁻²)	3,89x10 ⁻² (3,08x10 ⁻² a 4,88x10 ⁻²)
	<i>α</i> (95% CI) (µg/g.h)	159 (60,0 a 645)	55,6 (34,1 a 96,4)	32,9 (23,2 a 47,8)	114 (35,8 a 672)	106 (46,8 a 307)	395 (201 a 933)	42,0 (21,6 a 91,0)	342 (135 a 1293)	26,6 (14,1 a 55,8)
	R ²	0,963	0,990	0,994	0,940	0,971	0,988	0,977	0,974	0,981
	<i>S_{y.x}</i>	16,1	7,59	6,62	18,8	16,5	11,0	14,8	16,0	6,91

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga verde *Ulva lactuca*, em mistura de REEs + PTEs

Modelos	Parâmetros estatísticos	<i>Ulva lactuca</i> - REEs + PTEs								
		La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
		1 µmol/L (138,9 µg/L)	1 µmol/L (140,1 µg/L)	1 µmol/L (140,9 µg/L)	1 µmol/L (144,2 µg/L)	1 µmol/L (152,0 µg/L)	1 µmol/L (157,2 µg/L)	1 µmol/L (158,9 µg/L)	1 µmol/L (162,5 µg/L)	1 µmol/L (88,9 µg/L)
PFO	<i>qe</i> (95% CI) (µg/g)	226 (188 a 269)	192 (166 a 223)	224 (187 a 271)	197 (177 a 219)	243 (209 a 283)	247 (212 a 286)	253 (217 a 297)	244 (204 a 294)	139 (117 a 167)
	<i>k1</i> (95% CI) (h ⁻¹)	1,48x10 ⁻¹ (4,95x10 ⁻² a 5,39x10 ⁻¹)	8,88x10 ⁻² (4,08x10 ⁻² a 2,07x10 ⁻¹)	9,45x10 ⁻² (3,34x10 ⁻² a 2,78x10 ⁻¹)	1,29x10 ⁻¹ (7,04x10 ⁻² a 2,37x10 ⁻¹)	1,09x10 ⁻¹ (4,53x10 ⁻² a 2,67x10 ⁻¹)	1,26x10 ⁻¹ (5,11x10 ⁻² a 3,10x10 ⁻¹)	8,02x10 ⁻² (3,54x10 ⁻² a 1,94x10 ⁻¹)	1,02x10 ⁻¹ (3,57x10 ⁻² a 3,17x10 ⁻¹)	5,76x10 ⁻² (2,69x10 ⁻² a 1,49x10 ⁻¹)
	R ²	0,880	0,936	0,903	0,955	0,924	0,921	0,935	0,902	0,927
	Sy.x	32,0	20,7	29,6	17,8	28,5	29,5	27,8	32,2	15,6
PSO	<i>qe</i> (95% CI) (µg/g)	242 (211 a 280)	213 (191 a 238)	249 (215 a 293)	216 (201 a 232)	268 (239 a 303)	271 (242 a 305)	282 (251 a 320)	267 (233 a 312)	154 (132 a 183)
	<i>k2</i> (95% CI) (g/µg.h)	9,46x10 ⁻⁴ (3,58x10 ⁻⁴ a 2,54x10 ⁻³)	5,81x10 ⁻⁴ (3,01x10 ⁻⁴ a 1,11x10 ⁻³)	5,10x10 ⁻⁴ (1,97x10 ⁻⁴ a 1,29x10 ⁻³)	7,91x10 ⁻⁴ (5,09x10 ⁻⁴ a 1,23x10 ⁻³)	5,47x10 ⁻⁴ (2,62x10 ⁻⁴ a 1,13x10 ⁻³)	6,17x10 ⁻⁴ (2,97x10 ⁻⁴ a 1,27x10 ⁻³)	3,87x10 ⁻⁴ (1,92x10 ⁻⁴ a 7,71x10 ⁻⁴)	5,39x10 ⁻⁴ (2,14x10 ⁻⁴ a 1,34x10 ⁻³)	5,65x10 ⁻⁴ (2,28x10 ⁻⁴ a 1,39x10 ⁻³)
	R ²	0,943	0,976	0,954	0,987	0,969	0,968	0,974	0,955	0,961
	Sy.x	22,0	12,7	20,3	9,72	18,3	18,8	17,5	21,7	11,4
Elovich	<i>β</i> (95% CI) (g/µg)	2,69x10 ⁻² (2,30x10 ⁻² a 3,17x10 ⁻²)	2,60x10 ⁻² (2,37x10 ⁻² a 2,86x10 ⁻²)	2,26x10 ⁻² (1,98x10 ⁻² a 2,58x10 ⁻²)	2,70x10 ⁻² (2,39x10 ⁻² a 3,07x10 ⁻²)	2,14x10 ⁻² (1,90x10 ⁻² a 2,41x10 ⁻²)	2,17x10 ⁻² (1,92x10 ⁻² a 2,45x10 ⁻²)	1,89x10 ⁻² (1,65x10 ⁻² a 2,17x10 ⁻²)	2,16x10 ⁻² (1,87x10 ⁻² a 2,50x10 ⁻²)	3,46x10 ⁻² (2,78x10 ⁻² a 4,27x10 ⁻²)
	<i>α</i> (95% CI) (µg/g.h)	231 (123 a 505)	69,5 (51,1 a 96,9)	88,3 (57,3 a 143)	106 (67,8 a 175)	112 (74,9 a 176)	134 (87,3 a 218)	74,3 (48,7 a 119)	114 (70,0 a 199)	34,4 (18,5 a 70,1)
	R ²	0,988	0,996	0,993	0,992	0,994	0,993	0,992	0,991	0,984
	Sy.x	10,1	4,99	7,97	7,29	8,10	8,59	9,49	9,69	7,35

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga vermelha *Gracilaria sp.*, em mistura de REEs

Modelos	Parâmetros estatísticos	<i>Gracilaria sp. - REEs</i>								
		La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
		1 µmol/L (138,9 µg/L)	1 µmol/L (140,1 µg/L)	1 µmol/L (140,9 µg/L)	1 µmol/L (144,2 µg/L)	1 µmol/L (152,0 µg/L)	1 µmol/L (157,2 µg/L)	1 µmol/L (158,9 µg/L)	1 µmol/L (162,5 µg/L)	1 µmol/L (88,9 µg/L)
PFO	<i>qe</i> (95% CI) (µg/g)	281 (238 a 338)	265 (234 a 307)	306 (265 a 363)	275 (236 a 327)	345 (296 a 409)	338 (288 a 400)	333 (295 a 381)	301 (263 a 341)	137 (130 a 144)
	<i>k1</i> (95% CI) (h ⁻¹)	6,96x10 ⁻² (2,92x10 ⁻² a 1,80x10 ⁻¹)	3,17x10 ⁻² (2,04x10 ⁻² a 5,08x10 ⁻²)	2,87x10 ⁻² (1,78x10 ⁻² a 4,80x10 ⁻²)	5,41x10 ⁻² (2,62x10 ⁻² a 1,13x10 ⁻¹)	4,10x10 ⁻² (2,25x10 ⁻² a 8,01x10 ⁻²)	8,84x10 ⁻² (3,63x10 ⁻² a 2,33x10 ⁻¹)	3,42x10 ⁻² (2,21x10 ⁻² a 5,43x10 ⁻²)	2,74x10 ⁻¹ (1,23x10 ⁻¹ a 6,15x10 ⁻¹)	4,53x10 ⁻² (3,69x10 ⁻² a 5,57x10 ⁻²)
	R ²	0,931	0,978	0,975	0,955	0,959	0,923	0,979	0,917	0,994
	<i>Sy.x</i>	31,9	16,7	20,6	26,8	29,7	39,9	21,2	36,2	4,545
PSO	<i>qe</i> (95% CI) (µg/g)	315 (277 a 365)	317 (287 a 354)	369 (323 a 429)	319 (281 a 370)	399 (351 a 462)	375 (332 a 428)	396 (359 a 442)	323 (291 a 358)	160 (154 a 167)
	<i>k2</i> (95% CI) (g/µg.h)	2,98x10 ⁻⁴ (1,37x10 ⁻⁴ a 6,31x10 ⁻⁴)	1,16x10 ⁻⁴ (7,41x10 ⁻⁵ a 1,79x10 ⁻⁴)	8,94x10 ⁻⁵ (4,97x10 ⁻⁵ a 1,57x10 ⁻⁴)	2,03x10 ⁻⁴ (1,01x10 ⁻⁴ a 3,91x10 ⁻⁴)	1,33x10 ⁻⁴ (6,85x10 ⁻⁵ a 2,52x10 ⁻⁴)	3,28x10 ⁻⁴ (1,52x10 ⁻⁴ a 6,98x10 ⁻⁴)	1,01x10 ⁻⁴ (6,37x10 ⁻⁵ a 1,58x10 ⁻⁴)	1,10x10 ⁻³ (5,30x10 ⁻⁴ a 2,31x10 ⁻³)	3,34x10 ⁻⁴ (2,78x10 ⁻⁴ a 4,00x10 ⁻⁴)
	R ²	0,972	0,993	0,989	0,980	0,982	0,969	0,992	0,957	0,998
	<i>Sy.x</i>	20,4	9,771	13,9	18,0	19,6	25,3	13,0	25,9	2,526
Elovich	<i>β</i> (95% CI) (g/µg)	1,64x10 ⁻² (1,45x10 ⁻² a 1,85x10 ⁻²)	1,30x10 ⁻² (1,15x10 ⁻² a 1,46x10 ⁻²)	1,11x10 ⁻² (9,43x10 ⁻³ a 1,29x10 ⁻²)	1,42x10 ⁻² (1,13x10 ⁻² a 1,75x10 ⁻²)	1,15x10 ⁻² (9,81x10 ⁻³ a 1,33x10 ⁻²)	1,47x10 ⁻² (1,36x10 ⁻² a 1,59x10 ⁻²)	1,05x10 ⁻² (8,99x10 ⁻³ a 1,23x10 ⁻²)	2,09x10 ⁻² (1,73x10 ⁻² a 2,59x10 ⁻²)	2,74x10 ⁻² (2,20x10 ⁻² a 3,37x10 ⁻²)
	<i>α</i> (95% CI) (µg/g.h)	67,8 (47,4 a 99,9)	18,4 (14,6 a 23,6)	19,1 (14,3 a 26,3)	35,5 (21,1 a 63,2)	39,3 (27,5 a 58,0)	121 (93,0 a 159)	25,1 (18,5 a 35,0)	468 (204 a 1454)	14,2 (8,90 a 23,9)
	R ²	0,994	0,997	0,995	0,985	0,994	0,997	0,994	0,980	0,987
	<i>Sy.x</i>	9,01	6,33	9,09	15,3	11,8	7,38	10,8	17,7	7,02

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos da absorção de cada elemento de terra rara, pela macroalga vermelha *Gracilaria sp.*, em mistura de REEs + PTEs

Modelos	Parâmetros estatísticos	<i>Gracilaria sp.</i> - REEs + PTEs								
		La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
		1 µmol/L (138,9 µg/L)	1 µmol/L (140,1 µg/L)	1 µmol/L (140,9 µg/L)	1 µmol/L (144,2 µg/L)	1 µmol/L (152,0 µg/L)	1 µmol/L (157,2 µg/L)	1 µmol/L (158,9 µg/L)	1 µmol/L (162,5 µg/L)	1 µmol/L (88,9 µg/L)
PFO	<i>q_e</i> (95% CI) (µg/g)	324 (269 a 392)	284 (265 a 305)	380 (341 a 422)	328 (302 a 355)	387 (362 a 412)	391 (362 a 420)	386 (365 a 407)	367 (330 a 406)	193 (180 a 206)
	<i>k₁</i> (95% CI) (h ⁻¹)	9,75x10 ⁻² (3,45x10 ⁻² a 3,32x10 ⁻¹)	5,77x10 ⁻² (4,25x10 ⁻² a 7,91x10 ⁻²)	1,22x10 ⁻¹ (6,83x10 ⁻² a 2,28x10 ⁻¹)	8,32x10 ⁻² (5,58x10 ⁻² a 1,27x10 ⁻¹)	9,28x10 ⁻² (6,71x10 ⁻² a 1,30x10 ⁻¹)	9,33x10 ⁻² (6,39x10 ⁻² a 1,38x10 ⁻¹)	7,69x10 ⁻² (5,94x10 ⁻² a 1,00x10 ⁻¹)	9,93x10 ⁻² (5,82x10 ⁻² a 1,75x10 ⁻¹)	7,43x10 ⁻² (5,40x10 ⁻² a 1,04x10 ⁻¹)
	R ²	0,891	0,988	0,954	0,978	0,985	0,981	0,991	0,961	0,986
	<i>S_{y.x}</i>	44,2	14,2	34,0	20,9	20,4	23,5	16,4	30,6	10,0
PSO	<i>q_e</i> (95% CI) (µg/g)	353 (303 a 418)	324 (303 a 348)	412 (381 a 446)	362 (343 a 383)	427 (414 a 441)	432 (417 a 447)	433 (425 a 443)	402 (372 a 436)	216 (207 a 225)
	<i>k₂</i> (95% CI) (g/µg.h)	4,19x10 ⁻⁴ (1,52x10 ⁻⁴ a 1,16x10 ⁻³)	2,25x10 ⁻⁴ (1,58x10 ⁻⁴ a 3,17x10 ⁻⁴)	4,31x10 ⁻⁴ (2,64x10 ⁻⁴ a 7,09x10 ⁻⁴)	3,18x10 ⁻⁴ (2,33x10 ⁻⁴ a 4,33x10 ⁻⁴)	2,95x10 ⁻⁴ (2,46x10 ⁻⁴ a 3,55x10 ⁻⁴)	2,92x10 ⁻⁴ (2,40x10 ⁻⁴ a 3,55x10 ⁻⁴)	2,27x10 ⁻⁴ (2,03x10 ⁻⁴ a 2,54x10 ⁻⁴)	3,47x10 ⁻⁴ (2,17x10 ⁻⁴ a 5,57x10 ⁻⁴)	4,59x10 ⁻⁴ (3,69x10 ⁻⁴ a 5,71x10 ⁻⁴)
	R ²	0,946	0,993	0,983	0,994	0,998	0,997	0,999	0,985	0,997
	<i>S_{y.x}</i>	31,1	10,6	20,6	11,2	8,03	8,58	4,94	18,7	4,63
Elovich	<i>β</i> (95% CI) (g/µg)	1,69x10 ⁻² (1,44x10 ⁻² a 1,98x10 ⁻²)	1,44x10 ⁻² (1,10x10 ⁻² a 1,86x10 ⁻²)	1,47x10 ⁻² (1,26x10 ⁻² a 1,74x10 ⁻²)	1,48x10 ⁻² (1,21x10 ⁻² a 1,82x10 ⁻²)	1,27x10 ⁻² (1,03x10 ⁻³ a 1,56x10 ⁻²)	1,26x10 ⁻² (1,05x10 ⁻² a 1,50x10 ⁻²)	1,16x10 ⁻² (9,30x10 ⁻³ a 1,44x10 ⁻²)	1,42x10 ⁻² (1,21x10 ⁻² a 1,68x10 ⁻²)	2,38x10 ⁻² (1,93x10 ⁻² a 2,92x10 ⁻²)
	<i>α</i> (95% CI) (µg/g.h)	172 (98,8 a 328)	42,2 (22,5 a 88,1)	240 (134 a 483)	99,1 (53,8 a 204)	128 (68,4 a 272)	130 (75,9 a 243)	86,1 (47,5 a 173)	160 (92,5 a 302)	45,9 (25,8 a 89,8)
	R ²	0,989	0,977	0,987	0,982	0,981	0,987	0,981	0,988	0,983
	<i>S_{y.x}</i>	14,0	19,8	17,7	18,9	23,1	19,7	23,8	17,0	11,0

ANEXO VI

Influência das misturas na remoção de terras raras: comparação com ensaio monoelementar

Tabela 22 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Fucus spiralis*.

<i>Fucus spiralis</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,975	0,616	0,795
	Exponencial negativa	0,989	0,905	0,936
Ce	Linear	0,965	0,966	0,927
	Exponencial negativa	0,970	0,970	0,988
Pr	Linear	0,920	0,765	0,660
	Exponencial negativa	0,980	0,880	0,909
Nd	Linear	0,951	0,708	0,861
	Exponencial negativa	0,958	0,988	0,984
Eu	Linear	0,906	0,887	0,754
	Exponencial negativa	0,965	0,943	0,922
Gd	Linear	0,915	0,811	0,799
	Exponencial negativa	0,968	0,880	0,934
Tb	Linear	0,982	0,848	0,919
	Exponencial negativa	0,986	0,917	0,982
Dy	Linear	0,828	0,517	0,696
	Exponencial negativa	0,837	0,963	0,875
Y	Linear	0,962	0,796	0,910
	Exponencial negativa	0,978	0,920	0,973

Tabela 23 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Ulva intestinalis*.

<i>Ulva intestinalis</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,844	0,677	0,728
	Exponencial negativa	0,955	0,934	0,922
Ce	Linear	0,756	0,816	0,821
	Exponencial negativa	0,984	0,977	0,953
Pr	Linear	0,801	0,810	0,579
	Exponencial negativa	0,981	0,978	0,944
Nd	Linear	0,882	0,617	0,788
	Exponencial negativa	0,978	0,976	0,934
Eu	Linear	0,752	0,743	0,741
	Exponencial negativa	0,890	0,982	0,929
Gd	Linear	0,863	0,659	0,728
	Exponencial negativa	0,907	0,935	0,943
Tb	Linear	0,903	0,727	0,813
	Exponencial negativa	0,980	0,977	0,960
Dy	Linear	0,898	0,577	0,654
	Exponencial negativa	0,934	0,976	0,972
Y	Linear	0,896	0,460	0,716
	Exponencial negativa	0,896	0,963	0,953

Tabela 24 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Fucus vesiculosus*.

<i>Fucus vesiculosus</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,868	0,836	0,779
	Exponencial negativa	0,996	0,977	0,895
Ce	Linear	0,974	0,967	0,873
	Exponencial negativa	0,977	0,994	0,990
Pr	Linear	0,940	0,855	0,747
	Exponencial negativa	0,975	0,982	0,920
Nd	Linear	0,906	0,874	0,816
	Exponencial negativa	0,950	0,979	0,978
Eu	Linear	0,924	0,887	0,736
	Exponencial negativa	0,984	0,983	0,980
Gd	Linear	0,902	0,805	0,802
	Exponencial negativa	0,901	0,985	0,950
Tb	Linear	0,948	0,915	0,874
	Exponencial negativa	0,986	0,985	0,973
Dy	Linear	0,736	0,957	0,734
	Exponencial negativa	0,916	0,961	0,928
Y	Linear	0,331	0,819	0,878
	Exponencial negativa	0,917	0,973	0,988

Tabela 25 – Coeficientes de determinação de modelos linear e de exponencial negativa aplicados às 3 soluções de contaminação, na presença da alga *Osmundea pinnatifida*.

<i>Osmundea pinnatifida</i>	Modelo de ajuste	Coeficiente de determinação (R ²)		
		Elemento	Elemento + REES	Elemento + REEs + PTEs
La	Linear	0,834	0,896	0,827
	Exponencial negativa	0,990	0,911	0,978
Ce	Linear	0,973	0,860	0,940
	Exponencial negativa	0,996	0,977	0,984
Pr	Linear	0,815	0,747	0,841
	Exponencial negativa	0,967	0,962	0,950
Nd	Linear	0,909	0,884	0,831
	Exponencial negativa	0,980	0,966	0,979
Eu	Linear	0,947	0,917	0,863
	Exponencial negativa	0,950	0,968	0,964
Gd	Linear	0,845	0,809	0,825
	Exponencial negativa	0,883	0,933	0,941
Tb	Linear	0,922	0,812	0,915
	Exponencial negativa	0,930	0,924	0,980
Dy	Linear	0,897	0,542	0,778
	Exponencial negativa	0,948	0,921	0,902
Y	Linear	0,632	0,839	0,827
	Exponencial negativa	0,935	0,940	0,977

