



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
2019

**João Pedro  
Dias Pinto**

**MACROALGAS MARINHAS PARA A RECUPERAÇÃO  
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS**





**João Pedro  
Dias Pinto**

## **MACROALGAS MARINHAS PARA A RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS**

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 do Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques, Investigador da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Trabalho realizado em colaboração  
com a empresa n9ve





## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor José Manuel Henriques Castanheira**  
Professor auxiliar, Departamento de física da Universidade de Aveiro

**Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale**  
Investigador Principal, Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental, Universidade do Porto

**Prof. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira**  
Professora Associada, Departamento de Química da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, Bruno Henriques e Eduarda Pereira, pelo acompanhamento constante e pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Ao Dr. José Maria pelo voto de confiança que depositou não só em mim como em toda a equipa. A toda a equipa do laboratório por proporcionar um excelente ambiente de trabalho ao longo de todo o ano.

A todos os meus amigos de curso, Marcelo, Carla, Alexandre, Madalena, obrigado pelos bons momentos que me proporcionaram ao longo de todo o meu percurso académico.

Ao Zé João e à Joana, pelo companheirismo e boa disposição.

À Mariana, pelo apoio em todos os momentos.

Finalmente, agradeço à minha família pelo apoio incondicional e pela confiança que depositaram em mim e no meu futuro.





**palavras-chave**

Bioacumulação, macroalgas marinhas, terras raras, remoção, água.

**resumo**

A capacidade de macroalgas marinhas na remoção e recuperação de elementos de elevado interesse económico, nomeadamente elementos do grupo das terras raras foi testada em ambiente controlado, através de ensaios de exposição a soluções monoelementares. As algas demonstraram capacidade de acumular nos seus tecidos estes elementos, no entanto, verificaram-se diferenças entre algas e entre elementos. As maiores percentagens de remoção foram obtidas pelas espécies *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, tendo sido verificadas remoções na ordem dos 60% para todas as concentrações testadas com *U. lactuca*. Verificaram-se diferenças na capacidade de remoção de diferentes elementos pela mesma espécie de alga (excetuando a *U. lactuca*), com uma tendência para a existência de menores remoções de elementos com maior número atómico. Devido às suas elevadas taxas de crescimento e resiliência sob condições laboratoriais, a *U. lactuca* foi considerada a melhor espécie entre as algas testadas para uma potencial aplicação na recuperação de terras raras à escala industrial.



**keywords**

Bioaccumulation, marine macroalgae, rare-earth elements, removal, water.

**abstract**

The capacity of marine macroalgae for the removal and recovery of elements with high economic value, namely the rare-earth elements, was tested in a controlled environment through bioaccumulation assays in mono-element solutions. The algae demonstrated the ability to accumulate these elements in their tissues, however, differences between algae and between elements were observed. The highest percentages of removal were obtained by the species *U. lactuca* and *Gracilaria sp.*, with removals above 60% for all concentrations tested with *U. lactuca*. Differences in the capacity of removal of different elements by the same species of algae (except for *U. lactuca*) were observed, with a tendency for smaller removals for elements with higher atomic number. Due to its high growth rates and resilience under laboratory conditions, *U. lactuca* was considered to be the best species among the tested algae for a potential application in rare earth recovery on an industrial scale.



## Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Contaminação de ecossistemas aquáticos .....</i>	<i>1</i>
1.2. <i>Lixo eletrónico como poluente emergente .....</i>	<i>2</i>
1.3. <i>Matérias primas críticas .....</i>	<i>5</i>
1.4. <i>Elementos Terras Raras.....</i>	<i>5</i>
1.4.1. <i>Propriedades químicas das terras raras .....</i>	<i>6</i>
1.4.2. <i>Ocorrência natural de terras raras .....</i>	<i>8</i>
1.4.3. <i>Criticidade das terras raras como recurso.....</i>	<i>8</i>
1.4.4. <i>Aplicações industriais das terras raras .....</i>	<i>9</i>
1.4.5. <i>Gestão e reciclagem de terras raras .....</i>	<i>10</i>
1.4.6. <i>Presença de terras raras em sistemas aquáticos .....</i>	<i>12</i>
1.5. <i>Sorção como tecnologia para a recuperação de elementos com elevado interesse económico.....</i>	<i>13</i>
1.5.1. <i>Biossorção e bioacumulação de contaminantes.....</i>	<i>14</i>
1.6. <i>Macroalgas e a sua importância ecológica.....</i>	<i>15</i>
1.6.1. <i>Macroalgas como potencial sorvente .....</i>	<i>16</i>
1.7. <i>Objetivos .....</i>	<i>17</i>
<b>2. Materiais e métodos.....</b>	<b>19</b>
2.1. <i>Materiais e reagentes.....</i>	<i>19</i>
2.2. <i>Ensaio de acumulação de elementos terras raras em macroalgas vivas.....</i>	<i>20</i>
2.2.1. <i>Recolha e manutenção de macroalgas vivas.....</i>	<i>20</i>
2.2.2. <i>Desenho experimental .....</i>	<i>21</i>
2.2.3. <i>Preparação das soluções de concentração intermédias.....</i>	<i>23</i>
2.3. <i>Procedimentos analíticos.....</i>	<i>23</i>
2.3.1. <i>Quantificação de elementos terras raras por espectrofotometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente.....</i>	<i>24</i>

2.3.2.	Quantificação de elementos terras raras por espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente.....	26
2.3.3.	Extração das terras raras das algas .....	27
2.5.	<i>Modelação cinética do processo de bioacumulação</i> .....	29
2.6.	<i>Controlo de qualidade aplicado à obtenção de resultados</i> .....	30
2.6.1.	Cartas de controlo .....	30
<b>3.</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>32</b>
3.1.	<i>Concentrações iniciais de terras raras nas algas recolhidas do campo</i> .....	32
3.2.	<i>Cartas de controlo dos ensaios de bioacumulação de nove elementos terras raras</i> 33	
3.3.	<i>Remoção de terras raras de soluções monoelementares</i> .....	35
3.3.1.	Ítrio .....	35
3.3.2.	Lantânio .....	39
3.3.3.	Cério .....	43
3.3.4.	Praseodímio .....	45
3.3.5.	Neodímio .....	48
3.3.6.	Európio .....	51
3.3.7.	Gadolínio .....	54
3.3.8.	Térbio .....	57
3.3.9.	Disprósio.....	60
3.4.	<i>Comparação da remoção de cada elemento pelas diferentes macroalgas</i> .....	63
<b>4.</b>	<b>Discussão</b> .....	<b>67</b>
4.1.	<i>Concentração base de terras raras no tecido das algas</i> .....	67
4.2.	<i>Remoção de terras raras pelas diferentes algas</i> .....	67
4.3.	<i>Macroalgas como uma biotecnologia para a recuperação de terras raras</i> .....	73
<b>5.</b>	<b>Conclusões e trabalho futuro</b> .....	<b>74</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografia</b> .....	<b>75</b>

## Índice de figuras

Figura 1 - Quantidade de E-waste gerada a nível mundial entre 2014 e 2021 (adaptado de Balde et al., 2017).....	3
Figura 4 - Elementos terras raras na tabela periódica.....	6
Figura 5 - Nível de criticidade a nível económico dos principais elementos terras raras (adaptado de Binnemans et al., 2013) .....	9
Figura 6 – Principais mecanismos de sorção (Adaptado de (Tan et al., 2015)),.....	14
Figura 7 - Local de recolha na embocadura da Ria de Aveiro .....	20
Figura 8 - Desenho experimental dos ensaios de bioacumulação de terras raras.....	22
Figura 9 - Esquematização dos principais componentes de um ICP-OES (adaptado de Boss, 1997).....	24
Figura 10 - Equipamento de ICP-OES utilizado .....	25
Figura 11 - Equipamento de ICP-MS utilizado.....	27
Figura 12 - Obtenção das massas de alga para o cálculo da % de humidade.....	28
Figura 13 - Esquematização da estrutura de uma carta de controlo .....	31
Figura 14 – Cartas de controlo. Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o elemento Ce ao longo do tempo: A – 10 $\mu\text{g/L}$ ; B – 140,1 $\mu\text{g/L}$ ; C – 500 $\mu\text{g/L}$ .....	33
Figura 15 - Cartas de controlo. Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o elemento Ce ao longo do tempo: A – 10 $\mu\text{g/L}$ ; B – 157,3 $\mu\text{g/L}$ ; C – 500 $\mu\text{g/L}$ .....	34
Figura 16 – Variação de $C_t/C_0$ para o Y ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. intestinalis; <b>B</b> - U. lactuca; <b>C</b> - F. spiralis; <b>D</b> - F. vesiculosus; <b>E</b> - Gracilaria sp.; <b>F</b> - O. pinnatifida ....	36
Figura 17 - Modelação cinética do processo de acumulação de Y na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 $\mu\text{g/L}$ e U. lactuca; <b>B</b> – 88,9 $\mu\text{g/L}$ e U. lactuca; <b>C</b> - 500 $\mu\text{g/L}$ e U. lactuca; <b>D</b> - 10 $\mu\text{g/L}$ e Gracilaria sp.; <b>E</b> – 88,9 $\mu\text{g/L}$ e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 $\mu\text{g/L}$ e Gracilaria sp. ....	38
Figura 18 – Variação de $C_t/C_0$ para o La ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	40
Figura 19 - Modelação cinética do processo de acumulação de La na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 $\mu\text{g/L}$ e U. lactuca; <b>B</b> – 138,9 $\mu\text{g/L}$ e U. lactuca; <b>C</b> - 10 $\mu\text{g/L}$ e Gracilaria sp.; <b>D</b> – 138,9 $\mu\text{g/L}$ e Gracilaria sp. ....	41
Figura 20 – Variação de $C_t/C_0$ para o Ce ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	43

Figura 21 - Modelação cinética do processo de acumulação de Ce na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 140,1 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 140,1 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. ....	44
Figura 22 – Variação de Ct/C0 para o Pr ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	46
Figura 23 - Modelação cinética do processo de acumulação de Pr na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 140,9 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 140,9 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. ....	47
Figura 24 – Variação de Ct/C0 para o Nd ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	49
Figura 25 - Modelação cinética do processo de acumulação de Nd na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 144,2 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 144,2 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. .	50
Figura 26 – Variação de Ct/C0 para o Eu ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	52
Figura 27 - Modelação cinética do processo de acumulação de Eu na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 153 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 153 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. ....	53
Figura 28 – Variação de Ct/C0 para o Gd ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	55
Figura 29 - Modelação cinética do processo de acumulação de Gd na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 157,3 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 157,3 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. .	56
Figura 30 – Variação de Ct/C0 para o Tb ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	58
Figura 31 - Modelação cinética do processo de acumulação de Tb na alga (q) ao longo do tempo. <b>A</b> - 10 µg/L e U. lactuca; <b>B</b> - 158,9 µg/L e U. lactuca; <b>C</b> - 500 µg/L e U. lactuca; <b>D</b> - 10 µg/L e Gracilaria sp.; <b>E</b> - 158,9 µg/L e Gracilaria sp.; <b>F</b> - 500 µg/L e Gracilaria sp. .	59
Figura 32 – Variação de Ct/C0 para o Dy ao longo do tempo para as algas: <b>A</b> - U. lactuca; <b>B</b> - F. vesiculosus; <b>C</b> - Gracilaria sp. ....	61



Figura 33 - Modelação cinética do processo de acumulação de Dy na alga (q) ao longo do tempo. **A** - 10 µg/L e U. lactuca; **B** – 162,5 µg/L e U. lactuca; **C** - 500 µg/L e U. lactuca; **D** - 10 µg/L e Gracilaria sp.; **E** – 162,5 µg/L e Gracilaria sp.; **F** - 500 µg/L e Gracilaria sp. . 62

Figura 34 – Variação de Ct/C0 ao longo do tempo em soluções monoelementares com 10 µg/L de cada elemento de estudo para as diferentes algas ..... 64

Figura 35 – Percentagem de remoção após 72 horas para cada elemento testado por parte de cada alga ..... 68

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Configuração eletrónica dos catiões trivalentes dos lantanídeos.....	7
Tabela 2 - Principais aplicações industriais de alguns dos elementos terras raras (Dutta et al., 2016).....	10
Tabela 3 – Principais características base dos diferentes tipos de macroalgas .....	16
Tabela 4 - Soluções padrão utilizadas na preparação das soluções de terras raras .....	19
Tabela 5 – Preparação dos padrões intermédios (PI) .....	23
Tabela 6 - Comprimentos de onda assumidos na análise de cada elemento .....	26
Tabela 7 - Massas assumidas na análise de cada elemento .....	27
Tabela 8 – Concentrações de terras raras no tecido das algas no momento da recolha .....	32
Tabela 9 - Perdas nos controlos: Ct/C0 ao fim de 24, 48 e 72 horas para todos os elementos de estudo e 3 concentrações.....	34
Tabela 10 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Y.....	39
Tabela 11 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento La .....	42
Tabela 12 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Ce .....	45
Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Pr.....	48
Tabela 14 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Nd.....	51
Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Eu .....	54
Tabela 16 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Gd.....	57
Tabela 17 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Tb .....	60
Tabela 18 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Dy.....	63
Tabela 19 - Percentagem de remoção de cada elemento para t=72 horas, para a concentração equimolar de 1 $\mu\text{mol/L}$ para as 6 algas estudadas .....	65

Tabela 20 – Percentagem de remoção de cada elemento para t=72 horas para a concentração de 500 µg/L pelas 6 algas estudadas.....	66
Tabela 21 – Modelos que apresentaram os melhores ajustes para cada concentração.....	72



## **1. Introdução**

### **1.1. Contaminação de ecossistemas aquáticos**

No seu estado mais saudável e natural, os ecossistemas são capazes de fornecer os recursos necessários ao suporte de vida em todo o planeta. No entanto, o rápido desenvolvimento industrial e tecnológico, acompanhado por um elevado aumento populacional, exerce sobre os ecossistemas uma enorme pressão, afetando profundamente não só a sua fauna e flora, como eventualmente a própria população humana. Entre estas pressões destacam-se a sobre-exploração de recursos, a desflorestação, a libertação de gases com efeito de estufa e a contaminação de sistemas aquáticos. Recentemente, os efeitos destas atividades têm sido intensificados, sendo que se verificaram mais alterações nos ecossistemas nos últimos 50 anos do que em qualquer outro período da história da humanidade (Millenium Ecosystem Assessment Report, 2005).

A contaminação de sistemas aquáticos é particularmente preocupante devido à natureza escassa da água como recurso. Embora cerca de dois terços da superfície do planeta estejam cobertos por água, apenas 2,5% da sua totalidade representam água doce. Para além disso, sendo que 70% de toda a água doce se encontra sob a forma de gelo continental e que 30% se encontra em aquíferos subterrâneos, apenas 0,3% da água doce provém de rios e lagos (Fuoco & Giannarelli, 2019). Como tal, iniciativas como a Diretiva Quadro da Água (União Europeia, 2015) surgem como resposta a uma má gestão da água como recurso com o objetivo de promover a sua gestão integrada assim como preservar a integridade dos ecossistemas aquáticos com base em diferentes parâmetros biológicos, hidromorfológicos e físico-químicos. A presença de contaminantes altera a qualidade química dos ecossistemas aquáticos e é muitas vezes resultado de atividades humanas como descargas de efluentes domésticos, agrícolas ou industriais. Anualmente, grandes quantidades de contaminantes (orgânicos ou inorgânicos) são libertados para o ambiente como consequência de atividades humanas (Gavrilescu, 2004). Entre os contaminantes mais comuns encontram-se os metais e os compostos orgânicos, provenientes principalmente de diferentes indústrias, esgotos e outros resíduos urbanos, fertilizantes, inseticidas e pesticidas (Fawell et al., 2012).

Para além dos contaminantes denominados de clássicos, uma crescente preocupação tem surgido no que toca aos contaminantes emergentes. Embora as suas concentrações no

ambiente sejam tipicamente baixas, este tipo de contaminantes tem vindo a gerar uma crescente preocupação não só porque são continuamente descarregados no ambiente, mas também devido ao facto de os seus potenciais efeitos toxicológicos serem ainda desconhecidos (Taheran et al., 2018).

## **1.2. Lixo eletrónico como poluente emergente**

Os avanços tecnológicos que se têm verificado nas últimas décadas desempenharam sem dúvidas um papel fundamental na presente sociedade. No entanto, o rápido desenvolvimento tecnológico é também acompanhado por uma rápida obsolescência dos aparelhos eletrónicos mais acessíveis à população geral. O frequente surgimento de aparelhos de nova geração (com sucessivamente menores tempos de vida) é a principal razão para a preocupante temática do lixo eletrónico (Dias et al., 2018). Considera-se lixo eletrónico ou e-waste todos os aparelhos elétricos ou eletrónicos em fim de vida que são descartados sem a intenção de serem reutilizados (Ohajinwa et al., 2018), assim como quaisquer produtos alimentados por uma corrente elétrica, incluindo todos os seus componentes individuais como fios, cabos e baterias (Balde et al., 2014). As maiores preocupações relacionadas com este tipo de resíduos passam pela falta de tecnologias capazes de os recuperar e com a potencial libertação de substâncias tóxicas capazes de alterar negativamente o ambiente e a saúde humana (Rajarao et al., 2014).

O lixo eletrónico é hoje em dia considerado um dos resíduos com maiores taxas de crescimento na União Europeia, crescendo aproximadamente 3 a 5% por ano (Eurostat, 2014). Em 2013, cerca de 8,1 milhões de toneladas de equipamento eletrónico foi colocado no mercado, mas, em contrapartida, apenas 3,6 foram tratadas e das quais 2,7 foram devidamente recuperadas (Gurgul et al., 2018). À escala global, estima-se que em 2014 terão sido geradas à volta de 40 milhões de toneladas de lixo eletrónico, sendo que se espera que este valor exceda os 52 milhões de toneladas até ao fim de 2021 (Figura 1). Per capita, estes valores equivalem a um crescimento de aproximadamente 5,8 para 6,8 kg/habitante entre 2014 e 2021. Em 2016, a Ásia foi o continente que mais contribuiu em termos de quantidade para a produção de lixo eletrónico (18,2 milhões de toneladas), seguida da Europa (12,3 milhões de toneladas), da América (11,3 milhões de toneladas), da África (2,2 milhões de toneladas) e da Oceânia (0,7 milhões de toneladas). No entanto, em termos de contribuição

per capita, a Oceânia é o continente que mais contribui para a produção de lixo eletrônico (17,3 kg/habitante), seguida da Europa (16,6 kg/habitante) (Balde et al., 2017).



Figura 1 - Quantidade de E-waste gerada a nível mundial entre 2014 e 2021 (adaptado de Balde et al., 2017)

Atualmente existe uma grande tendência para a exportação de lixo eletrônico de países desenvolvidos para países sub-desenvolvidos. A principal razão para esta exportação é a legislação rigorosa que pressiona os países mais desenvolvidos a reciclar os seus resíduos. Devido aos elevados custos que o processo de reciclagem acarreta, estes resíduos acabam por ser exportados por preços mais baixos (Rajarao et al., 2014). Na realidade, apenas 20% destes resíduos são devidamente recolhidos e reciclados (Figura 2) (Balde et al., 2017), enquanto que os restantes resíduos acabam por ser tratados em países menos desenvolvidos por métodos que prejudicam o ambiente tais como o desmantelamento, queima e armazenamento ao ar livre (Uchida et al., 2018). Estes resíduos podem então provocar a contaminação de sistemas aquáticos através, por exemplo, da descarga descontrolada de águas residuais a partir de estações de tratamento ou pela lixiviação de resíduos expostos em aterros ao ar livre (Sepúlveda et al., 2010).

### Métodos de recolha de e-waste em 2016

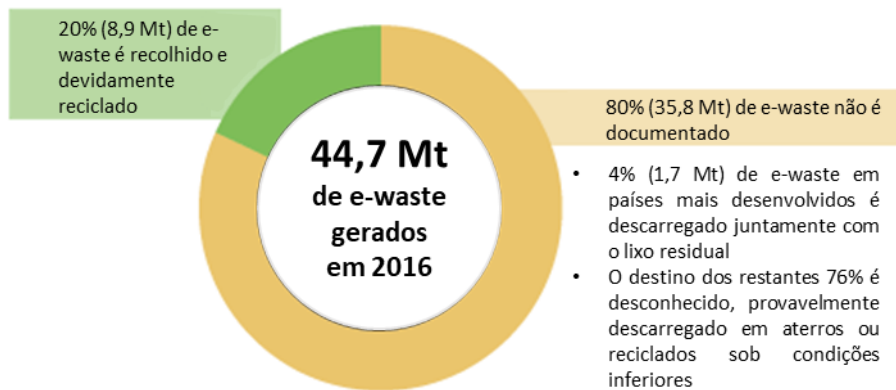


Figura 2 - Percentagens de reciclagem de E-waste no ano de 2016 (adaptado de Balde et al., 2017)

Para além de questões ambientais, a reciclagem de lixo eletrónico é relevante também pelo facto de possibilitar a recuperação de materiais de elevado interesse económico. Os principais componentes deste tipo de resíduos encontram-se esquematizado na Figura 3 (Zhang & Xu, 2016). Muitos destes resíduos são compostos por metais raros cujas concentrações são superiores àquelas que são encontradas nos seus minérios (Cayumil et al., 2016), pelo que a sua reciclagem pode levar a benefícios não só ambientais como também económicos (Zhang & Xu, 2016). Exemplos destes metais raros incluem o ouro (Au), a prata (Ag), metais raros do grupo das platinas (PGEs) ou elementos do grupo das terras raras (REEs) (Dias et al., 2018; Nelen et al., 2014).

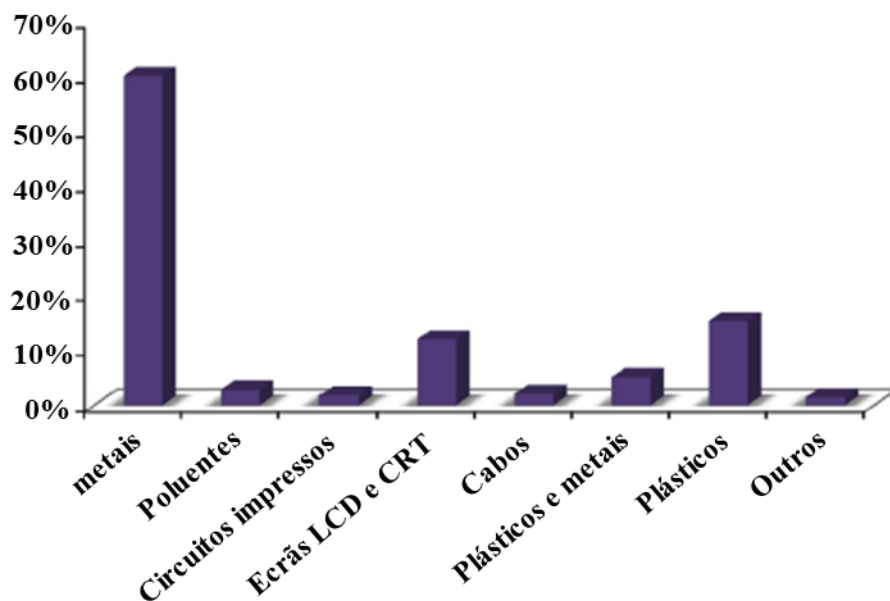


Figura 3 - Principais constituintes do E-waste mais comum (adaptado de Zhang & Xu, 2016)



### **1.3. Matérias primas críticas**

As matérias primas críticas (Critical Raw Materials, CRMs) são um grupo de matérias primas consideradas em risco, não só por serem essenciais no desenvolvimento de tecnologias emergentes, mas principalmente devido ao seu limitado fornecimento, maioritariamente controlado por um número reduzido de produtores (Ruberti & Massari, 2012). Em 2010, a Comissão Europeia classificou como matérias primas críticas 12 materiais (antimónio, berílio, cobalto, fluorite, gálio, germânio, grafite, índio, magnésio, nióbio, tântalo e tungsténio), os elementos do grupo da platina e os elementos do grupo das terras raras. A grande procura destes materiais faz com que a distribuição destes elementos seja vulnerável a tensões políticas e económicas, o que faz da reciclagem destes elementos uma solução desejável. Atualmente, as terras raras são a matéria prima em maior risco devido à grande dependência da União Europeia da sua importação, juntamente com uma baixa taxa de reciclagem destes elementos. Estes não são produzidos dentro da União Europeia, com algumas exceções mas com baixa capacidade de exploração (Chen, 2011).

### **1.4. Elementos Terras Raras**

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) considera pertencentes ao grupo das terras raras (Rare earth elements, REEs) um total de 17 elementos, que abrangem os 15 lantanídeos (Ln) dos quais fazem parte o lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), Túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (Figura 4).

**IUPAC Tabela Periódica dos Elementos**

1 H hydrogen 1.00784(7)																	2 He helium 4.002602																		
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.0122											5 B boron 10.811	6 C carbon 12.011	7 N nitrogen 14.00644	8 O oxygen 15.999	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180																		
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.304	13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.45	18 Ar argon 39.948											19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.631	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.972	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.798
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29	55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 144.91	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.967	
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson																		
																		119 Ac actinium	120 Th thorium	121 Pa protactinium	122 U uranium	123 Np neptunium	124 Pu plutonium	125 Am americium	126 Cm curium	127 Bk berkelium	128 Cf californium	129 Es einsteinium	130 Fm fermium	131 Md mendelevium	132 No nobelium	133 Lr lawrencium			

**Figura 2 - Elementos terras raras na tabela periódica**

### 1.4.1. Propriedades químicas das terras raras

Apesar de serem reconhecidos como elementos quimicamente coerentes, os lantanídeos (Ln) são geralmente divididos de acordo com o seu peso atómico. Elementos entre o La e o Eu são geralmente classificados como terras raras leves (LREE), enquanto que os elementos entre o Gd e o Lu são classificados como terras raras pesadas (HREE). Também o Y é incluído nas HREE devido às suas semelhanças químicas com os restantes elementos (Samson & Wood, 2004). Esta divisão não é universalmente aceite, com alguns autores a defender a existência de um outro grupo, as terras raras intermédias, entre as LREE e as HREE, onde se incluem normalmente os elementos entre o Eu e o Dy.

À medida que o número atómico aumenta ao longo do período das terras raras, verifica-se uma diminuição acentuada do raio atómico e iónico dos iões  $Ln^{3+}$ . Este fenómeno é denominado por contração dos lantanídeos (Moeller & Kremers, 1945). Os lantanídeos são caracterizados por um preenchimento gradual das orbitais 4f, sendo que o La assume a configuração  $[Xe] 6s^2 5d^1$  (onde [Xe] corresponde à configuração eletrónica do elemento xénon, Xe). À medida que mais prótons são adicionados ao núcleo, as orbitais 4f contraem, aproximando-se do núcleo e tornando-se mais estáveis do que as orbitais 5d. Sendo assim, o elemento seguinte, o Ce, assume a configuração  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$ , seguido do Pr, com a configuração  $[Xe] 6s^2 4f^3$ .

Devido a uma combinação de circunstâncias, os lantanídeos apresentam uma tendência à sua oxidação, assumindo preferencialmente o estado de oxidação +3. No entanto, os estados de oxidação preferidos pelos lantanídeos são aqueles em que as orbitais se encontram vazias, metade preenchidas ou totalmente preenchidas: La<sup>3+</sup> (f<sup>0</sup>), Ce<sup>4+</sup> (f<sup>0</sup>), Eu<sup>2+</sup> (f<sup>7</sup>), Gd<sup>3+</sup> (f<sup>7</sup>), Tb<sup>4+</sup> (f<sup>7</sup>), Yb<sup>2+</sup> (f<sup>14</sup>) e Lu<sup>3+</sup> (f<sup>14</sup>) (Vogel, 2011) . Na formação de iões, os primeiros eletrões a serem removidos pertencem às orbitais 6s e 5d, o que leva a que todos iões Ln<sup>3+</sup> apresentem uma configuração [Xe] 4f<sup>n</sup>, como demonstra a Tabela 1 (Cotton, 2006).

*Tabela 1 – Configuração eletrónica dos catiões trivalentes dos lantanídeos*

Elemento	Configuração Ln <sup>3+</sup>
La	[Xe]
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup>
Pr	[Xe] 4f <sup>2</sup>
Nd	[Xe] 4f <sup>3</sup>
Pm	[Xe] 4f <sup>4</sup>
Sm	[Xe] 4f <sup>5</sup>
Eu	[Xe] 4f <sup>6</sup>
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup>
Tb	[Xe] 4f <sup>8</sup>
Dy	[Xe] 4f <sup>9</sup>
Ho	[Xe] 4f <sup>10</sup>
Er	[Xe] 4f <sup>11</sup>
Tm	[Xe] 4f <sup>12</sup>
Yb	[Xe] 4f <sup>13</sup>
Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup>
Y	[Kr]

Devido ao facto das orbitais 4f penetrarem o interior da configuração [Xe], estas deixam de conseguir sobrepor-se com orbitais ligandos, pelo que não participam de maneira significativa na formação de ligações. Como resultado deste isolamento, as propriedades dos lantanídeos não são facilmente afetadas pelo meio envolvente (Cotton, 2006).

#### **1.4.2. Ocorrência natural de terras raras**

Embora sejam denominados por terras raras, estes elementos ocorrem de maneira relativamente abundante na crosta terrestre ainda que, de um modo geral, em concentrações menores comparativamente a outros metais (US-EPA, 2012). Os REEs não ocorrem naturalmente como elementos metálicos, mas sim em diversos tipos de minerais, incluindo óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos. Grande parte dos REEs encontra-se majoritariamente em minerais como a bastnasita, a monazita e o xenótimo (Ruberti & Massari, 2012).

A abundância destes elementos ronda os 9,2 ppm na crosta terrestre, embora este valor seja variável de elemento para elemento. O Ce é o mais abundante atingindo os 43 ppm, enquanto que o Tm é o menos abundante rondando os 0,28 ppm (Rudnick & Gao, 2013). Esta variabilidade entre elementos pode estar relacionada com dois fatores principais. O primeiro é a regra de Oddo-Harkins, caracterizada pela maior abundância no ambiente de elementos com número atómico par comparativamente a elementos com número atómico ímpar. O segundo passa pelo facto de REEs mais leves serem mais concentradas na crosta terrestre devido ao seu maior raio iónico (Castor & Hedrick, 2006).

#### **1.4.3. Criticidade das terras raras como recurso**

Nos últimos anos as terras raras deixaram de ser um mero grupo de matérias primas de baixo interesse económico para passar a assumir um papel crítico na sociedade devido à sua importância no desenvolvimento de diversas tecnologias (Barakos et al., 2016). Como tal, a possível escassez destes recursos é um ponto que gera preocupação. No entanto, esta preocupação surge não por uma escassez em termos de geológicos, mas sim em termos geopolíticos (Bradshaw & Hamacher, 2012).

A Comissão Europeia avalia a criticidade das matérias primas com base na combinação de dois critérios: a sua importância económica e o seu risco de fornecimento (Figura 5).

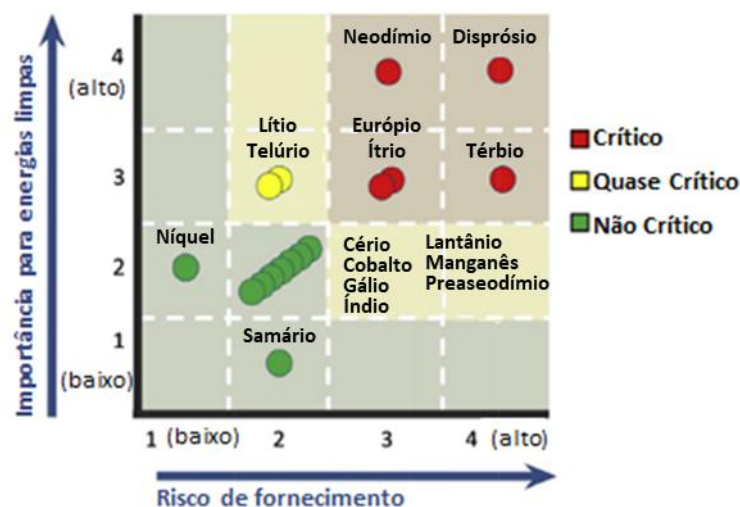


Figura 3 - Nível de criticidade a nível económico dos principais elementos terras raras (adaptado de Binnemans et al., 2013)

Dentro das terras raras, o Dy, Nd, Eu, Y e Tb são considerados em estado crítico (U.S. Department of Energy, 2011), devido ao seu papel crucial (e insubstituível) no desenvolvimento de novas tecnologias. Estas matérias primas são consideradas críticas também pelo facto do seu fornecimento ser, de momento, um monopólio (Favot & Massarutto, 2019).

Como tal, no seu relatório “*Critical Raw Materials for the European Union*”, a Comissão Europeia considera o nível de risco de fornecimento das terras raras como o mais crítico. Isto porque, embora possua apenas cerca de 40% de todas as reservas, a China é responsável atualmente pela produção de mais de 90% de toda a produção de terras raras (Binnemans et al., 2013). Adicionalmente, a China é não só especializada na extração destes elementos, mas também no seu processamento e preparação para o seu mercado alvo. A dependência global da China na distribuição de terras raras foi evidenciada por episódios como o caso da crise deste mercado em 2010, onde a redução da quantidade de terras raras exportadas pela China causou um aumento a pique dos preços de elementos como o neodímio (Sprecher et al., 2015).

#### 1.4.4. Aplicações industriais das terras raras

As características específicas das terras raras permitem a sua aplicação numa vasta gama de tecnologias. Dentro destas tecnologias destacam-se os mercados dos ímanes, da

metalurgia, dos catalisadores e dos polidores, onde as terras raras assumem um papel relevante. Já nos mercados do vidro, da cerâmica e dos fósforos (materiais luminescentes), as terras raras são praticamente insubstituíveis (Cardoso et al., 2019). Em termos de utilização, apesar de serem reconhecidos como quimicamente semelhantes, cada elemento das terras raras destaca-se de maneira diferente em cada uma destas indústrias: o La é maioritariamente utilizado na produção de baterias; o Ce em catalisadores automóveis e nas indústrias do vidro e metalurgia; o Pr na indústria dos ímanes e na produção de lasers e motores de aviões; o Nd não só é conhecido como um poderoso íman como é usado em lasers, turbinas eólicas e na produção de automóveis híbridos; o Eu é usado maioritariamente na indústria dos fósforos, em televisões, ecrãs de computadores e outro tipo de dispositivos; o Gd é usado na área da saúde em sistemas de raios-X e ressonância magnética, assim como na indústria dos fósforos; o Tb é usado em ecrãs de televisão e computadores e também na energia solar; o Dy é utilizado na iluminação e em transdutores. Outras utilizações destes elementos estão descritos na Tabela 2 (Dutta et al., 2016).

*Tabela 2 - Principais aplicações industriais de alguns dos elementos terras raras (Dutta et al., 2016)*

<b>Elemento</b>	<b>Utilizações</b>
<b>Y</b>	Ecrãs; LEDs; Tratamentos para o cancro; Ligas; Catalisadores
<b>La</b>	Lentes de câmaras; Luzes de projetores; Eléctrodos de baterias
<b>Ce</b>	Conversores em carros; Vidros colorados; Aço; Refinarias de crude
<b>Pr</b>	Ímanes; Lentes; Lasers; Motores de aviação
<b>Nd</b>	Ímanes poderosos; Microfones; Turbinas eólicas; Carros híbridos; Lasers
<b>Eu</b>	Ecrãs; Vidros fluorescentes; Testes genéticos; Reatores nucleares
<b>Gd</b>	Raios-X; Ressonância magnética; Reatores nucleares; Ligas; Ecrãs
<b>Tb</b>	Ecrãs; Células de combustíveis; Sistemas de energia solar
<b>Dy</b>	Luzes comerciais; Discos rígidos; Transdutores

#### **1.4.5. Gestão e reciclagem de terras raras**

A exploração de óxidos de terras raras está diretamente relacionada com a sua procura. Esta procura sofreu um aumento muito significativo entre os anos de 1990 e 2006 (um aumento de cerca de 7% por ano), aumentando de forma mais atenuada a partir de 2007

devido a condicionantes económicas (Goonan, 2011). Estes números traduzem-se num total de 129 milhares de toneladas de óxidos de terras raras consumidos no ano de 2008 (Cordier & Hedrick, 2010). Deste valor, 60% foram consumidos por indústrias que apresentavam maiores taxas de crescimento como as indústrias dos catalisadores, do vidro e da metalurgia, enquanto que os restantes 40% foram consumidos por indústrias de tecnologias ainda em desenvolvimento como a das baterias, da cerâmica e dos ímanes (Bade, 2010). Este aumento progressivo na demanda de terras raras, juntamente com o facto de a China ser responsável por cerca de 90% da sua produção, levou a que fossem desenvolvidas diversas técnicas para a recuperação destes elementos. No entanto, apesar da existência de estudos na literatura que revelam progressos na reciclagem de terras raras, menos de 1% do total destes elementos foi reciclado em 2011 (Binnemans et al., 2013). Isto terá sido devido principalmente a fatores como a falta de incentivos, falta de implementação de novas tecnologias de reciclagem, complexidade e especiação dos resíduos e falta de conhecimento geral da composição dos produtos mais modernos (Reck & Graedel, 2012). O principal objetivo da reciclagem de terras raras é atingir uma economia circular, onde a necessidade da sua exploração mineira é reduzida, preservando reservas naturais e diminuindo os impactos negativos desta exploração no ambiente (Bigum et al., 2012). Para além disto, a reciclagem destes elementos é geralmente mais energeticamente eficaz do que a sua extração (Chapman & Roberts, 1983).

A reciclagem de terras raras através de produtos em fim de vida passa pela sua recolha, pré-tratamento e tratamento final (Reck & Graedel, 2012). A taxa de recolha deste tipo de resíduos é tipicamente baixa. Para além disto, a recolha em massa destes resíduos com baixas quantidades de terras raras dificulta a sua recuperação (Chancerel & Rotter, 2009). A facilidade do pré-tratamento de lixo eletrónico está diretamente relacionada com a sua composição. O pré-tratamento destes resíduos passa geralmente por uma seleção e desmantelamento com posterior separação física e química, onde o principal objetivo é o isolamento das terras raras para posterior recuperação (Gutowski, 2011). Quanto mais sofisticado for um aparelho tecnológico em fim de vida, maior será a diversidade de elementos presentes na sua composição e mais complexa será a sua estrutura, dificultando a sua reciclagem. Nestes casos, a separação dos elementos de interesse é dificultada e acarreta um grande investimento económico. A eficiência desta separação está diretamente relacionada com as tecnologias disponíveis. Devido à baixa acessibilidade e elevado custo

de tecnologias mais sofisticadas, as tecnologias mais básicas como a trituração, esmagamento, corte, moagem e separação magnética ou eletrostática são as mais frequentemente aplicadas (Kaya, 2016). Após o pré-processamento, os resíduos são então fundidos ou sujeitos a outro tipo de tratamento que permita a sua reutilização (tratamento final).

Outras abordagens complementares podem facilitar uma melhor gestão das terras raras. A substituição da utilização de terras raras por outros metais considerados menos críticos, a exploração sustentável de novas minas e a reabertura de depósitos antigos podem contribuir para a mitigação da criticidade destes elementos (Gutfleisch *et al.*, 2011; Humphries, 2012).

#### **1.4.6. Presença de terras raras em sistemas aquáticos**

O transporte por cursos de água é a principal forma de dispersão e distribuição de terras raras no ambiente. Estes elementos podem ocorrer naturalmente em sistemas aquáticos, geralmente em concentrações na ordem das ng/L ou µg/L. O comportamento destes elementos é também influenciado pelas condições ambientais a que estão sujeitos, nomeadamente a variações de pH e salinidade, assim como pela presença de partículas e coloides, que devido à sua elevada área superficial facilitam a transição das terras raras da fração dissolvida para a fração particulada (Migaszewski & Gałuszka, 2015). Particularmente, a presença de óxidos de ferro e de manganês, assim como a presença de argilas, desempenham um papel importante nestas reações (Nesbitt, 1979; Zhao *et al.*, 2007).

Devido ao conhecimento limitado acerca da ecotoxicidade das terras raras, o surgimento de estudos que revelam a contaminação de sistemas aquáticos por este grupo de elementos é preocupante. Bau & Dulski (1996) foram dos primeiros autores a relacionar níveis elevados de terras raras com atividades antropogénicas, ao revelarem a existência de uma correlação positiva entre o aumento da concentração de Gd e a presença de descargas em zonas de elevada densidade populacional. A presença de concentrações elevadas de terras raras em meios aquáticos está frequentemente relacionada com atividades antropogénicas. A utilização de fertilizantes ricos em terras raras, a descarga de efluentes de hospitais ou a



lixiviação de minas artificiais pode muitas vezes estar na origem de contaminações de sistemas aquáticos por estes elementos (Liu et al., 2019).

### **1.5. Sorção como tecnologia para a recuperação de elementos com elevado interesse económico**

A sorção é um processo químico onde ocorre a ligação entre duas substâncias. Esta engloba a adsorção e a absorção, onde a adsorção se refere à aderência de uma substância à superfície de outra e a absorção à incorporação de uma dada substância por outra. Num processo mais específico, a biossorção refere-se a um processo de sorção onde está incluído um dado material biológico como sorvente (Fomina & Gadd, 2014). O processo de adsorção está diretamente relacionado com as propriedades do sorvente, tal como a sua área superficial e porosidade, ou devido a presença de certos grupos funcionais na sua superfície. Os grupos funcionais são unidades moleculares quimicamente reativas que, quando dispostos na superfície de um sorvente são capazes de interagir com iões disponíveis numa dada solução, criando ligações covalentes, ligações de hidrogénios ou complexos estáveis (Sparks, 2005). O processo de adsorção está ainda dependente de diversos fatores como a dose de sorvente, pH, força iónica e temperatura (Yang et al., 2011).

A adsorção de um elemento à superfície de um sorvente é frequentemente o resultado da ação de diversos mecanismos (Figura 6) que podem ter natureza física ou química. Os principais mecanismos físicos na adsorção de iões metálicos à superfície de um dado sorvente são a sorção física e as atrações eletrostáticas. Neste tipo de interações não existe a formação de ligações químicas, sendo que na sorção física atuam as forças de van der Waals, enquanto que na atração eletrostática atuam forças eletrostáticas. Na sorção química existe formação de ligações, sendo que a troca iónica e as reações de complexação e de precipitação são os mecanismos mais comuns (Tan et al., 2015).

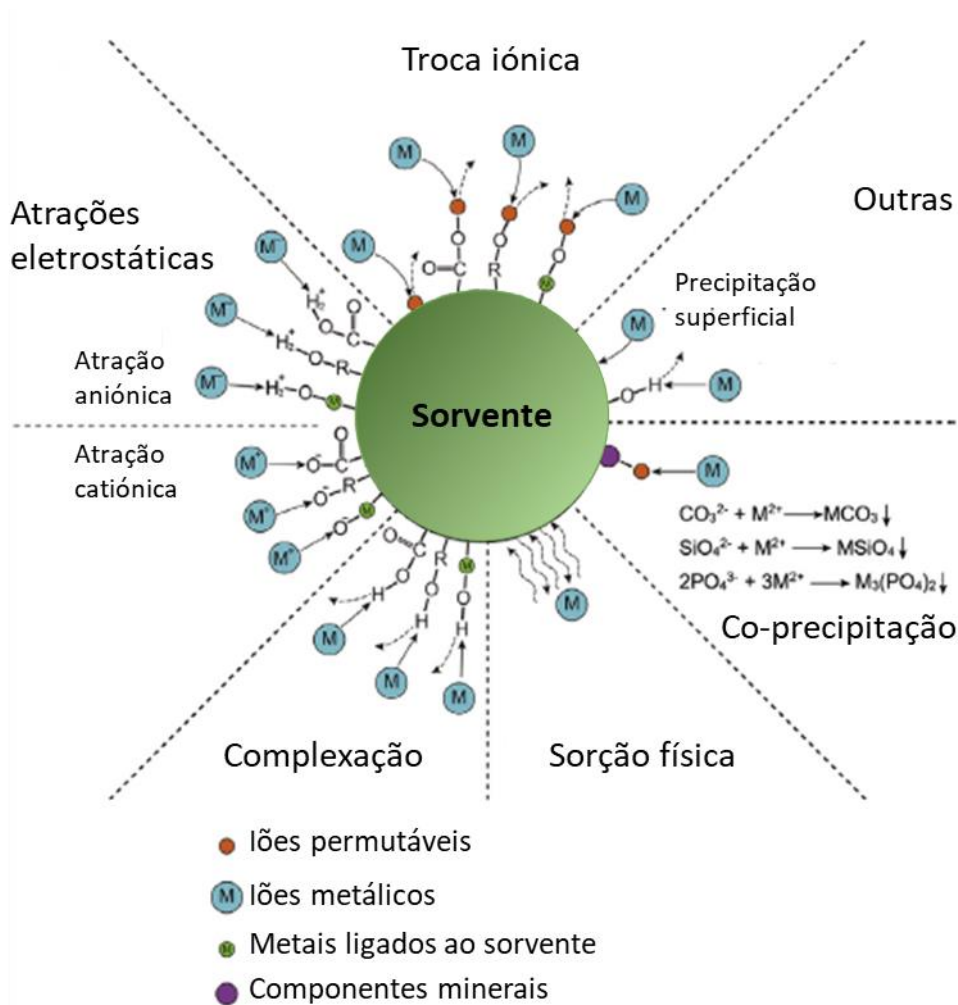


Figura 4 – Principais mecanismos de sorção (Adaptado de (Tan et al., 2015)),

### 1.5.1. Biossorção e bioacumulação de contaminantes

A biossorção assemelha-se ao processo de adsorção, diferenciando-se pela natureza do sorvente, que é de origem biológica. Este sorvente consiste geralmente em biomassa inativa ou não-viva (Chojnacka, 2010). Os biossorventes são conhecidos pela presença de diversos grupos funcionais na sua superfície com elevada afinidade para íons metálicos. A sua aplicação na remoção de metais de efluentes é facilitada pelo baixo custo de operação destes sorventes, muitas vezes provenientes do ambiente ou de resíduos de indústrias como a indústria alimentar. Outra vantagem é o facto dos biossorventes serem seletivos e regeneráveis (Orhan et al., 2006). A eficácia dos diferentes biossorventes pode ser afetada por parâmetros como o tipo de biomassa utilizado, o pH, a temperatura e a força iónica da solução (presença de outros íons que podem competir por locais de ligação na superfície do

sorvente) (Naja et al., 2010). O pH em particular influencia a reversibilidade do processo. Este parâmetro influencia não só as propriedades dos íons em solução (espeiação, solubilidade...) como também as propriedades do próprio bioissorvente tais como a carga dos locais de ligação na sua superfície (através de protonação ou desprotonação). Sendo que os locais de ligação apenas se encontram disponíveis para captar íons metálicos quando estão desprotonados (Ofomaja & Ho, 2007), a diminuição do pH permite a reversibilidade do processo e a reutilização do bioissorvente (Naja et al., 2010).

A bioacumulação diferencia-se da bioissorção pela incorporação intracelular do sorbato por um organismo vivo através de processos metabólicos. O processo de bioacumulação pode ser separado em duas fases distintas. Numa primeira fase o sorbato liga-se à superfície das células num processo que se assemelha à bioissorção. Numa segunda fase ocorre o transporte do sorbato para o interior das células através de processos metabólicos em que ocorre o consumo de energia (Chojnacka, 2010). Este processo é mais complexo do que a bioissorção e depende também de diversos fatores como o pH, a temperatura, a matriz da solução e da concentração dos contaminantes (Kujan et al., 1995). Enquanto que a primeira fase é rápida e reversível, a acumulação intracelular é mais lenta e por vezes irreversível. A bioacumulação tem como principal vantagem o crescimento da biomassa, pois leva à criação de novos locais de ligação onde se pode ligar o sorbato. No entanto, este crescimento requer frequentemente a presença de nutrientes (Aksu & Donmez, 2005).

## **1.6. Macroalgas e a sua importância ecológica**

As algas são geralmente definidas como organismos fotossintéticos com ausência de um tecido estéril a envolver as suas estruturas reprodutivas (Bold, 1973). Embora sejam mais frequentemente encontradas em ambientes aquáticos de água doce, salina ou salobra, as algas não se encontram limitadas a estes ambientes. Podem também ser encontradas em ambientes extremos como gelo ou fontes hidrotermais, ou em simbiose com fungos, sob a forma de líquenes em superfícies de rochas ou plantas (Lee, 2008). Podem ser organismos unicelulares ou coloniais (microalgas) até plantas de grandes dimensões (macroalgas) (Kastovsky et al., 2019). As macroalgas são talófitas, pelo que não apresentam diferenciação entre caule, raiz e folhas (possuem um único tecido, o talo) e contêm clorofila *a* como o seu

pigmento fotossintético primário. A presença de outros pigmentos fotossintéticos para além da clorofila *a*, o tipo de reservas resultantes da fotossíntese, a composição da parede celular e a presença de flagelos permitem a classificação das macroalgas em três grandes grupos: as algas verdes (Chlorophyta), as algas castanhas (Phaeophyta) e as algas vermelhas (Rhodophyta). As principais características que permitem esta diferenciação estão indicadas na Tabela 3 (Davis et al., 2003).

*Tabela 3 – Principais características base dos diferentes tipos de macroalgas*

<b>Divisão</b>	<b>Nome comum</b>	<b>Pigmentos</b>	<b>Reservas</b>	<b>Parede celular</b>	<b>Flagelo</b>
Chlorophyta	Algas verdes	Clorofila <i>a,b</i> ; $\alpha$ -, $\beta$ - and $\gamma$ -carotenos e xantofilas	Amido (amilose e amilopectinas)	Celulose, glucosídeos, xilanos e manoproteínas	Presente
Phaeophyta	Algas castanhas	Clorofila <i>a,c</i> ; $\beta$ -caroteno, fucoxantinas e xantofilas	Laminarina	Celulose, alginato e polissacarídeos sulfatados	Presente
Rhodophyta	Algas vermelhas	Clorofila <i>a,d</i> ; ficocianinas, aloficocianinas, ficoeritrinas. $\alpha$ - e $\beta$ -caroteno e xantofilas	Amido floridiano	Celulose, xilanos, polissacarídeos sulfatados	Ausente

Enquanto que as algas castanhas e vermelhas são maioritariamente marinhas, as algas verdes são encontradas num grande leque de habitats (Bold & Wynne, 1985). Mesmo com uma grande diversidade de espécies, todas as algas assumem um papel ecológico vital, a fotossíntese, sendo responsáveis por cerca de metade da produção primária em todo o planeta (Field et al., 1998). O papel desempenhado pelas algas nos ecossistemas marinhos é também um papel de suporte, pelo que estas representam a base da cadeia trófica na maioria destes sistemas (Andersen, 1992).

### **1.6.1. Macroalgas como potencial sorvente**

Diversos estudos já demonstraram a elevada capacidade de sorção de biomassa de algas para vários metais, sendo esta uma alternativa ecologicamente viável para a

biorremediação de sistemas contaminados por estes elementos (Zeraatkar et al., 2016). Esta eficiência no processo de sorção é devida a diversos fatores como a presença de diversos grupos funcionais (carboxilo, hidroxilo, aminas...) na parede celular das algas e o elevado número de locais de ligação disponíveis (Lacher & Smith, 2002). A sorção de metais por biomassa de algas é dominada principalmente por processos de troca iónica, complexação e interações eletrostáticas (Michalak & Chojnacka, 2010). No entanto, estes processos podem variar devido a fatores como o tipo de biomassa, a sua origem ou o seu pré-tratamento (Murphy et al., 2008). Maior parte dos estudos de biossorção com biomassa de algas utiliza algas castanhas. A presença de alginato e de outros polissacarídeos na matriz da parede celular destas algas faz com que estas se revelem excelentes biossorbentes (Davis et al., 2003). Para as algas vermelhas, a capacidade de biossorção é atribuída principalmente à presença de polissacarídeos sulfatados na composição das paredes celulares. Para as algas verdes, esta capacidade é provavelmente devida à presença um elevado número de diferentes grupos funcionais na parede celular (Romera et al., 2008).

Poucos estudos testaram a capacidade de sorção de algas vivas. Isto deve-se principalmente ao facto dos elementos a que estas são normalmente expostas serem tóxicos para as células, podendo causar a sua morte (Zeraatkar et al., 2016). A acumulação de elementos depende ainda de fatores como a taxa de crescimento das algas, assim como de fatores ambientais como a salinidade, o pH e a temperatura (Kamala-kannan et al., 2008).

Para além da sua utilidade na remediação de sistemas contaminados, ou no tratamento de águas residuais, a capacidade das algas para a recuperação de elementos com elevado potencial económico tem sido alvo de interesse. A capacidade de captação de elementos de interesse como ouro (Mata et al., 2009), prata (Cordery et al., 1994) ou elementos do grupo da platina, como a platina e o paládio (Dziwulska et al., 2007) já foi comprovada para microalgas ou biomassa de algas.

## **1.7. Objetivos**

Este trabalho pretende propor uma solução ecologicamente e economicamente sustentável para a recuperação de “Elementos Terras Raras” através da sua acumulação por parte de macroalgas vivas.

Pretendeu-se avaliar a capacidade de diferentes espécies de macroalgas de acumular estes elementos quando expostas a soluções monoelementares de diferentes concentrações iniciais, identificando diferenças entre algas de modo a obter informação acerca das condições ideais para uma potencial aplicação desta biotecnologia a uma escala industrial.

## 2. Materiais e métodos

Nesta secção serão descritas as metodologias, assim como as técnicas analíticas utilizadas no decorrer do trabalho laboratorial.

### 2.1. Materiais e reagentes

No decorrer do trabalho laboratorial foi necessária a utilização de diversos materiais e reagentes. Todos os reagentes utilizados são classificados como pró-análise (p.a.), pelo que apresentam um grau de pureza suficiente para garantir a qualidade analítica dos resultados. Todas as soluções utilizadas no decorrer dos ensaios foram obtidas através da diluição de soluções padrão comerciais, sem que fosse necessário recorrer a qualquer processo adicional de purificação.

As soluções monoelementares de REEs em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  1,4-7%) foram adquiridas através dos fornecedores certificados Alfa Aesar (Specpure®, plasma standard solutions), Inorganic Ventures<sup>TM</sup> (certified reference materials for ICP), Plasma Cal e Sigma Aldrich. As especificações de cada solução padrão estão descritas na Tabela 4.

*Tabela 4 - Soluções padrão utilizadas na preparação das soluções de terras raras*

<b>Alfa Aesar</b>	<b>Inorganic Ventures<sup>TM</sup></b>		<b>Plasma Cal</b>	<b>Sigma Aldrich</b>
Matriz de $\text{HNO}_3$ 5%	Matriz de $\text{HNO}_3$ 1,4%	Matriz de $\text{HNO}_3$ 7%	Matriz de $\text{HNO}_3$ 4%	Matriz de $\text{HNO}_3$ 5%
1000 mg/L	1000 mg/L	1000 mg/L	1000 mg/L	1000 mg/L
Ítrio (Y) Praseodímio (Pr) Térbio (Tb) Disprósio (Dy)	Neodímio (Nd)	Cério (Ce)	Lantânio (La) Európio (Eu)	Gadolínio (Gd)

Todo o material utilizado no laboratório foi previamente lavado com água ultra-pura (Milli-Q 18 M $\Omega$ /cm), mantido em  $\text{HNO}_3$  25% por 24 horas e novamente lavado com água

ultra-pura. A solução original de HNO<sub>3</sub> utilizada em todas as lavagens e acidificação de amostras foi obtida da Merck (Suprapur®, 65 % v/v).

O sal utilizado na preparação de água do mar sintética artificial foi obtido da Tropic Marine Center (Tropic Marin®), sendo um sal com uma composição que mimetiza um ambiente de recife de coral, descrita por Atkinson & Bingman, (2010).

## **2.2. Ensaio de acumulação de elementos terras raras em macroalgas vivas**

### **2.2.1. Recolha e manutenção de macroalgas vivas**

As seis algas marinhas utilizadas nos ensaios de bioacumulação foram recolhidas na Ria de Aveiro, que se localiza na costa noroeste de Portugal (40°38'N, 8°45'W), com 45 km de comprimento e 10 km de largura e é caracterizada por canais estreitos e extensas áreas de sapal (Lopes *et al.*, 2013). A entrada de água proveniente do mar na maré enchente causa um aumento da salinidade, enquanto que quando a maré vaza, esta água é substituída por água menos salina proveniente das cabeceiras dos canais onde desaguam os principais rios. Também em situações de chuva intensa, quando os caudais dos rios Vouga e Antuã são significativamente superiores ao normal, a salinidade na Ria sofre alterações, podendo ser registadas salinidades inesperadamente baixas de 2 a 5 em zonas como o Largo do Laranjo (Lopes *et al.*, 2001). As algas *U. lactuca*, *F. spiralis* e *O. Pinnatifida* foram recolhidas perto da embocadura da Ria de Aveiro (Figura 7), onde as oscilações de salinidade são baixas, enquanto que as restantes algas *U. intestinalis*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria* sp. foram recolhidas num dos canais da Ria (Canal de Mira), a montante da embocadura.



Figura 5 - Local de recolha na embocadura da Ria de Aveiro



Após serem recolhidas, todas as algas foram transportadas para o laboratório em sacos de plástico com alguma água do local. No laboratório as algas foram lavadas com água corrente para remover detritos e organismos que pudessem influenciar os resultados obtidos e colocadas a aclimatar por 48 horas em aquários com água do mar sintética (salinidade 30), arejados com o auxílio de uma bomba. Uma pequena parte de cada espécie foi também separada, colocada num congelador a -80 °C por 24 horas e liofilizada para posterior análise, de modo a ser possível quantificar as concentrações base dos elementos de interesse para o estudo em cada tipo de alga.

### 2.2.2. Desenho experimental

A capacidade de remoção de REEs de solução utilizando macroalgas vivas foi avaliada através de ensaios de exposição da alga a soluções monoelementares destes elementos por um período de 72 horas. Os ensaios de bioacumulação foram efetuados em garrafas de plástico transparentes de 1,5 L contendo 1 L de solução contaminada, juntamente com uma massa de alga correspondente a uma concentração de 3 g/L (peso fresco). As soluções foram preparadas numa matriz de água do mar sintética (salinidade de 30).

Os ensaios de bioacumulação foram efetuados para um conjunto de 6 macroalgas marinhas: *Ulva intestinalis* e *Ulva lactuca* (*Chlorophyta*), *Fucus spiralis* e *Fucus vesiculosus* (*Phaeophyta*), *Gracilaria sp.* e *Osmundea pinnatifida* (*Rhodophyta*). Estas espécies foram selecionadas tendo em conta não só a sua disponibilidade e acessibilidade, mas também de modo a estudar duas algas de cada grupo (algas verdes, castanhas e vermelhas). Todas estas algas foram expostas a 3 concentrações de soluções monoelementares de 9 REEs: Ítrio (Y), Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Tébrio (Tb) e Disprósio (Dy). As 3 concentrações de elementos testadas correspondem a 10 µg/L, 500 µg/L e a uma concentração equimolar de 1 µmol/L. A concentração equimolar testada equivale a 88,9, 138,9, 140,1, 140,9, 144,2, 153,0, 157,3, 158,9 e 162,5 µg/L de Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb e Dy, respetivamente. As concentrações escolhidas são ambientalmente relevantes, sendo que 10 µg/L corresponde a uma concentração próxima daquelas encontradas no ambiente e 500 µg/L representa a concentração de um efluente contaminado.

Todo o procedimento experimental foi desenvolvido no Laboratório para a Inovação e Sustentabilidade dos Recursos Biológicos Marinhos da Universidade de Aveiro – ECOMARE. O desenho experimental passou por contaminar 1 L de água do mar sintética com um determinado elemento, através da adição de 10 mL de padrões intermédios preparados a partir das respetivas soluções stock. Nas garrafas contendo soluções com concentrações de 500 µg/L o pH teve de ser ajustado a 8,5 com uma solução de NaOH 1 mol/L. Após a contaminação deixaram-se as soluções atingir o equilíbrio durante 24 horas antes de iniciarem os ensaios de bioacumulação. Posteriormente, foram adicionadas a cada garrafa 3 g de uma única espécie de alga, em pedaços uniformemente cortados. Os ensaios de bioacumulação decorreram ao longo de 72 horas, em garrafas dispostas em prateleiras próximas de uma janela sob luz natural, numa sala com temperatura controlada de  $20 \pm 2$  °C (Figura 8).



*Figura 6 - Desenho experimental dos ensaios de bioacumulação de terras raras*

Os ensaios foram realizados em duplicado e foram também efetuados brancos (solução contaminada sem alga) para avaliar se existiriam perdas naturais através de processos para além da bioacumulação. Amostras com um volume entre 5 e 10 mL foram retiradas das soluções após períodos de tempo pré-definidos de 0h, 1h, 3h, 6h, 9h, 24h, 48h e 72h, imediatamente acidificadas a  $\text{pH} < 2$  com 25 µL de  $\text{HNO}_3$  (Suprapur®, 65 % v/v) e mantidos a 4 °C até a análise. Antes de cada recolha, cada garrafa foi agitada de modo a garantir a homogeneidade da amostra. Por fim, após 72 horas, as algas foram recolhidas, congeladas a -80 °C e posteriormente liofilizadas para ser possível proceder à sua análise após o fim do ensaio.

### 2.2.3. Preparação das soluções de concentração intermédias

Todas as garrafas utilizadas nos ensaios de bioacumulação foram contaminadas com 10 mL de padrões intermédios (PI) monoelementares. Estes padrões foram preparados em balões volumétricos de 50 mL, a partir da diluição de soluções stock com uma concentração inicial de 1000 mg/L. As concentrações das soluções intermédias para cada elemento e cada concentração estão indicadas na Tabela 5:

Tabela 5 – Preparação dos padrões intermédios (PI)

Elemento	Conc. solução Stock mg/L	Conc. final de 10 $\mu\text{g/L}$		Conc. final de 1 $\mu\text{mol/L}$		Conc. final de 500 $\mu\text{g/L}$	
		Vol. de PI a adicionar mL	[PI] mg/L	Vol. de PI a adicionar mL	[PI] mg/L	Vol. de PI a adicionar mL	[PI] mg/L
Y	1000	10	1	10	8,89	10	50
La	1000	10	1	10	13,89	10	50
Ce	1000	10	1	10	14,01	10	50
Pr	1000	10	1	10	14,09	10	50
Nd	1000	10	1	10	14,42	10	50
Eu	1000	10	1	10	15,30	10	50
Gd	1000	10	1	10	15,73	10	50
Tb	1000	10	1	10	15,89	10	50
Dy	1000	10	1	10	16,25	10	50

### 2.3. Procedimentos analíticos

A quantificação de elementos terras raras, quer em solução quer no tecido da alga, foi efetuada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (LCA-UA), acreditado para análise de águas e solos por espectrometria de massa com fonte de plasma

acoplado indutivamente (ICP-MS) e por espectrofotometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Das amostras líquidas, as amostras referentes às concentrações de 10 µg/L foram analisadas por ICP-MS. As restantes concentrações foram analisadas por ICP-OES. O tecido das algas foi também analisado por ICP-OES após digestão ácida assistida com um microondas.

### 2.3.1. Quantificação de elementos terras raras por espectrofotometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente

O ICP-OES é uma técnica espectrofotométrica utilizada para a quantificação de metais num variado leque de amostras, para gamas de concentração que variam da percentagem (%) às mg/L ou mesmo µg/L. Baseia-se na medição da quantidade de radiação emitida pela amostra num determinado comprimento de onda. Esta radiação é própria do elemento analisado aquando os eletrões regressam ao seu estado fundamental, após terem sido previamente excitados a um nível de maior energia (Murray et al., 2000). O ICP-OES é constituído por um gerador de radiofrequências, um indutor para a formação do plasma, uma tocha, um sistema de introdução da amostra, um colimador, um sistema de dispersão e um detetor. Alguns destes constituintes encontram-se esquematizados na Figura 9.

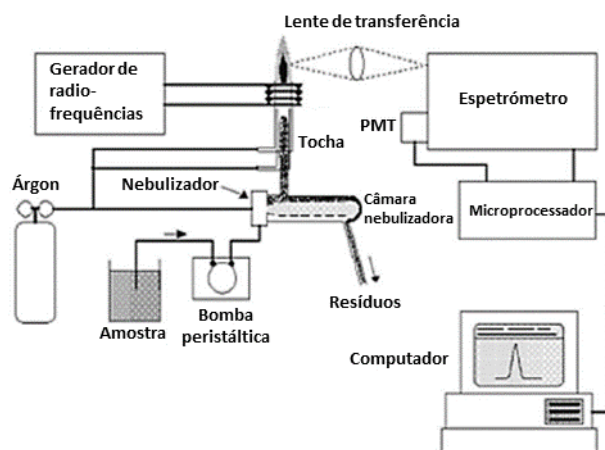


Figura 7 - Esquematização dos principais componentes de um ICP-OES (adaptado de Boss, 1997)

O plasma utilizado é de árgon (Ar), um gás nobre com elevada energia de ionização (15,6 eV) que lhe permite ionizar grande parte dos elementos da tabela periódica. Nesta técnica as amostras são transportadas no plasma em forma de aerossol e sofrem uma sequência de processos (desolvatação, vaporização, dissociação e atomização) que garantem as condições ótimas à realização da análise. De seguida, também a luz emitida é sujeita a uma separação em comprimentos de onda referentes a determinadas regiões do espectro de luz através da rede de difração. A cada uma destas regiões está associada uma transição eletrónica, sendo que é nesta transição que ocorre a libertação de luz que é por sua vez separada em linhas espectrais pelo espectrómetro (Skoog *et al.*, 2000). De acordo com a intensidade destas linhas espectrais, é possível efetuar uma análise não só qualitativa como quantitativa da amostra (Boumans *et al.*, 1987).

O aparelho utilizado na análise foi o ICP-OES Jobin Yvon Activa M (Figura 10). A qualidade da análise das amostras neste equipamento foi garantida pela sua calibração através de curvas de calibração com um mínimo de 5 padrões entre 10 e 1000 µg/L. Os padrões da reta de calibração são preparados por diluições sucessivas de um padrão inicial multielementar (IV-ICPMS-71A Inorganic Ventures<sup>TM</sup>) numa matriz de HNO<sub>3</sub> 1%. O erro de cada padrão não excedeu os 10% e apenas foram aceites retas de calibração com um coeficiente de correlação mínimo de 0,999. Para além dos padrões de calibração, foram também analisados outros padrões para o controlo de qualidade em intervalos de tempo regulares, de modo a garantir que o aparelho continuava a cumprir os critérios de precisão considerados aceitáveis. O limite de quantificação (menor concentração de analito que pode ser quantificado com boa exatidão e precisão) para os elementos analisados foi de e 10 µg/L, sendo que este valor corresponde ao padrão menos concentrado da reta de calibração.



Figura 8 - Equipamento de ICP-OES utilizado

Os comprimentos de onda associados a cada elemento analisado estão especificados na Tabela 6. Estes valores correspondem àqueles que apresentam um melhor limite de quantificação e menor quantidade de interferentes.

*Tabela 6 - Comprimentos de onda assumidos na análise de cada elemento*

<b>Elemento</b>	Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	360,1	398,9	413,4	414,3	415,6	413,0	310,1	332,4	394,5

### **2.3.2. Quantificação de elementos terras raras por espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente**

A análise por ICP-MS segue um processo semelhante àquele do ICP-OES, sendo que ocorre a ionização da amostra através do plasma (também ele de argônio) e os iões são posteriormente separados e quantificados utilizando um espectrômetro de massa (Seiler et al., 1994). A principal diferença entre estas duas técnicas verifica-se no processo de quantificação. Enquanto que o ICP-OES mede a radiação emitida por uma dada amostra quando os seus átomos são excitados por um dado comprimento de onda, o ICP-MS analisa os elementos na amostra através da sua razão massa/carga (sendo que ocorre a ejeção de elétrons e posterior formação de iões mono-positivos), sendo a informação quantitativa obtida através de um espectrômetro de massa (Ewing, 1997).

O aparelho utilizado na análise foi um Quadrupole Thermo Scientific X Series (Figura 11). Este aparelho permite quantificar menores concentrações do que aquelas que são possíveis de quantificar por ICP-OES, sendo que apenas foram analisadas neste aparelho as soluções com uma concentração inicial de 10  $\mu\text{g/L}$ . Todas as amostras analisadas por este equipamento foram diluídas 20 vezes. O controlo de qualidade da análise seguiu os mesmos critérios da análise por ICP-OES. O aparelho foi calibrado através de retas de calibração com um mínimo de 5 padrões entre 0,1 e 10  $\mu\text{g/L}$  através de diluições sucessivas de um padrão multi-elementar (IV-ICPMS-71A Inorganic Ventures<sup>TM</sup>) numa matriz de  $\text{HNO}_3$  1%. O erro de cada padrão não excedeu os 10% e apenas foram aceites retas de calibração com um coeficiente de correlação mínimo de 0,999. O limite de quantificação de cada elemento foi de 0,1  $\mu\text{g/L}$ , sendo que este valor corresponde ao padrão menos concentrado da reta de calibração.



*Figura 9 - Equipamento de ICP-MS utilizado*

As massas atômicas associadas a cada elemento analisado estão especificadas na Tabela 7. Estes valores correspondem àqueles que apresentam um melhor limite de quantificação e menor quantidade de interferentes.

*Tabela 7 - Massas assumidas na análise de cada elemento*

<b>Elemento</b>	Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy
<b>Massa (u.m.a)</b>	89	139	140	141	146	153	157	159	163

### **2.3.3. Extração das terras raras das algas**

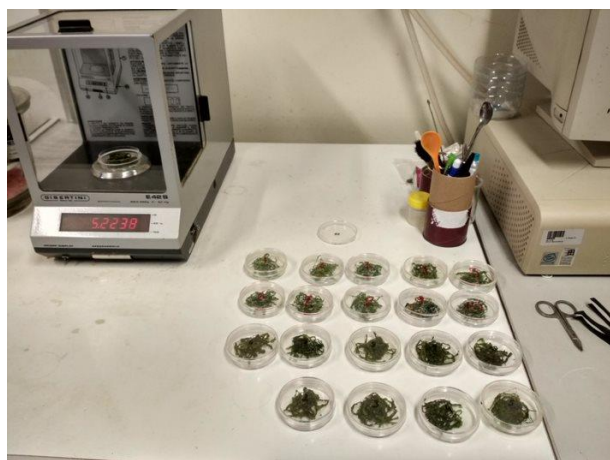
A quantificação de REEs no tecido das algas recolhidas no campo e após os ensaios de bioacumulação foi também efetuado por ICP-OES. No entanto, sendo estas amostras sólidas foi necessário proceder a um tratamento prévio baseado numa extração em meio ácido sob elevada pressão e temperatura de modo a possibilitar a análise. Todas as algas foram recolhidas após os ensaios de bioacumulação, mantidas num congelador a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posteriormente liofilizadas e maceradas. A extração foi feita em tubos de teflon num micro-ondas (modelo CEM Mars 5). Como primeiro passo para o processo de extração ácida, foram pesadas 0,2 g de alga nos tubos de teflon. De seguida pipetaram-se para dentro de cada tubo 1 mL de  $\text{HNO}_3$  65%, 2 mL de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 1 mL de água Milli-Q. Os tubos foram então fechados e levados ao micro-ondas onde foram sujeitos a uma rampa de temperatura (5 minutos) até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura foi mantida por 5 minutos e de seguida

os tubos foram deixados a arrefecer. As amostras já digeridas foram então recolhidas para frascos de 25 mL e o volume foi perfeito com água Milli-Q.

Juntamente com as amostras, foi também aplicado o mesmo procedimento para materiais de referência (NCSDC73348), brancos e duplicados de modo a garantir a qualidade dos resultados. Caso as taxas de recuperação do material de referência não correspondessem aos requisitos de qualidade impostos ou caso se verificasse a contaminação dos brancos, o ciclo de extração em questão seria repetido. Após todos os ciclos de digestão de amostras, foi efetuado um ciclo de lavagem de modo a descontaminar os tubos de teflon. Para este efeito, tubos com ácido de lavagem ( $\text{HNO}_3$  40% + HF 20%) eram colocados no micro-ondas e sujeitos a uma temperatura de 150 °C por 5 minutos.

#### **2.4. Determinação da relação peso seco/peso fresco na alga**

A caracterização das algas utilizadas passou pela determinação da sua % de humidade, através da relação entre o peso seco e o peso fresco. A determinação da % de humidade em cada espécie de alga permite obter a relação entre o peso seco e o peso fresco de cada alga. Para este efeito, para cada espécie de alga, foram pesadas 10 réplicas de 3 g de alga numa caixa de Petri com o auxílio de uma balança analítica (Gibertini modelo E 42 S, com 4 casas decimais) (Figura 12); estas foram mantidas numa estufa a 35 °C até peso constante e pesaram-se de novo.



*Figura 10 - Obtenção das massas de alga para o cálculo da % de humidade*



## 2.5. Modelação cinética do processo de bioacumulação

A velocidade do processo de bioacumulação é um parâmetro de interesse para uma potencial aplicação a um nível industrial. Como tal, a cinética da bioacumulação observada nos ensaios foi interpretada através do ajuste de modelos cinéticos às curvas de acumulação de REEs no tecido das algas. Os modelos utilizados foram o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Lagergren, 1898), o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho (Y. S. Ho & McKay, 1998) e o modelo de Elovich (Ho, 2006).

O modelo de pseudo-primeira ordem utilizado é expresso pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

onde  $q_t$  corresponde à concentração esperada do elemento no tecido da alga após um determinado tempo  $t$ ,  $q_e$  corresponde à concentração esperada do elemento no tecido da alga no equilíbrio e  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem (expressa em  $h^{-1}$ ). Após integração da equação para a condição fronteira de  $q_t = 0$  para o tempo inicial  $t_0$ , obtém-se a forma não linear da equação:

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

No modelo de pseudo-segunda ordem, a cinética do processo é dada pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

onde  $k_2$  é a constante de pseudo-segunda ordem (expressa em  $g/\mu g h$ ). Após integração para as condições fronteira de  $q_t = 0$  para o tempo inicial  $t_0$ , e de  $q_t = q_e$  para o momento  $t$ , obtém-se a equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Outro modelo também utilizado na modelação cinética de sorção de elementos em soluções aquosas é o modelo de Elovich. Este define a cinética do processo de sorção através da equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

onde  $\alpha$  é a taxa inicial de sorção de Elovich (expressa em  $\mu\text{g/g h}$ ) e  $\beta$  é a constante de desorção de Elovich (expressa em  $\text{g}/\mu\text{g}$ ). Após integração para as condições fronteira de  $q_t = 0$  para o tempo inicial  $t_0$ , e de  $q_t = q_e$  para o momento  $t$  e assumindo que  $\alpha\beta t \gg 1$ , obtemos a forma simplificada deste modelo expressa pela equação:

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

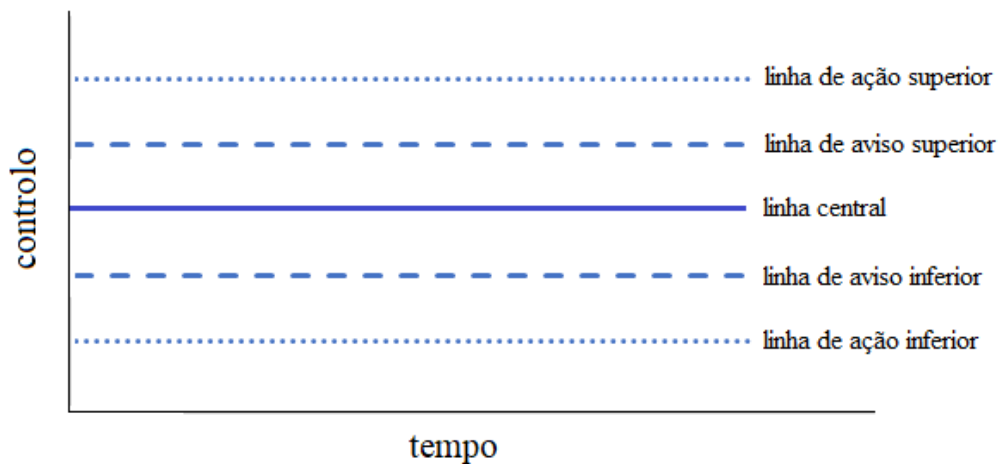
O software utilizado para efetuar os ajustes dos modelos cinéticos foi o GraphPad Prism (versão 8.0.1).

## **2.6. Controlo de qualidade aplicado à obtenção de resultados**

Todas as diferentes fases do trabalho laboratorial requerem um cuidadoso controlo de qualidade, sendo que cada uma pode ser considerada uma potencial fonte de erros. As maiores contribuições em termos de erros são geralmente a amostragem, o armazenamento das amostras, o seu tratamento e a análise instrumental (Pato, 2007). No entanto, mesmo após a obtenção dos resultados, é necessário dar continuidade a este controlo de qualidade através de um tratamento cuidadoso dos resultados.

### **2.6.1. Cartas de controlo**

Um método utilizado para garantir o cumprimento dos requisitos de qualidade impostos é a elaboração de cartas de controlo. Estas cartas de controlo permitem verificar a variação de um determinado parâmetro ao longo do tempo e o seu objetivo é representar graficamente os valores de forma a que medidas corretivas possam ser tomadas aquando o não cumprimento dos requisitos de qualidade considerados. Este tratamento é facilitado pela existência de linhas de aviso e de ação (ou rejeição) (Figura 13).



*Figura 11 - Esquematização da estrutura de uma carta de controlo*

Neste trabalho foram utilizadas cartas de controlo para avaliar a variação da concentração dos diferentes controlos (água do mar sintética + terra rara) ao longo do tempo para cada elemento e cada concentração. Os valores utilizados corresponderam a uma média de 6 controlos ( $n=6$ ). Os valores foram expressos em concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) e as linhas de aviso e de ação traçadas considerando desvios de 10 e 20% do valor inicial. Tendo em conta a natureza dos ensaios realizados, seria de esperar que os valores de controlo se mantivessem constantes ao longo do ensaio. No entanto, na eventualidade de se verificarem perdas ou contaminações dos controlos, e que estas se traduzissem em valores fora das linhas de ação, estes valores não seriam considerados para os ensaios de bioacumulação.

### 3. Resultados

Seguidamente serão apresentados os resultados obtidos no decorrer das experiências laboratoriais: cartas de controlo para as soluções monoelementares de terras raras, ensaios de bioacumulação com diferentes macroalgas e caracterização das macroalgas.

#### 3.1. Concentrações iniciais de terras raras nas algas recolhidas do campo

De modo a obter as concentrações base de terras raras nas algas utilizadas nos ensaios de bioacumulação, foram analisadas para os elementos em estudo amostras de cada alga imediatamente após a sua recolha. Na tabela 8 estão representadas as concentrações de terras raras obtidas em  $\mu\text{g/g}$ . Células a sombreado indicam valores inferiores ao limite de quantificação do aparelho.

Tabela 8 – Concentrações de terras raras no tecido das algas no momento da recolha

	Tb $\mu\text{g/g}$	Y $\mu\text{g/g}$	Ce $\mu\text{g/g}$	Dy $\mu\text{g/g}$	Eu $\mu\text{g/g}$	Gd $\mu\text{g/g}$	La $\mu\text{g/g}$	Nd $\mu\text{g/g}$	Pr $\mu\text{g/g}$
<i>U. intestinalis</i>	<1,3	1.3	9.0	3.7	<1,3	<1,3	4.32	3.56	<1,3
<i>U. lactuca</i>	<1,3	0.4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3
<i>F. spiralis</i>	<1,3	<0,4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3
<i>F. vesiculosus</i>	<1,3	<0,4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3
<i>Gracilaria sp.</i>	<1,3	0.6	2.4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3
<i>O. pinnatifida</i>	<1,3	<0,4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3

Esta tabela permite verificar que para todas as algas, os elementos Tb, Eu, Gd e Pr têm concentrações inferiores ao limite de deteção do aparelho. Foi possível quantificar Y em ambas as algas verdes, assim como na *Gracilaria sp.* e Ce nas algas *U. intestinalis* e *Gracilaria sp.*. Apenas se verificou a presença de Dy, La e Nd na alga *U. intestinalis*.

### 3.2. Cartas de controlo dos ensaios de bioacumulação de nove elementos terras raras

Os resultados obtidos foram tratados com recurso a cartas de controlo com o objetivo de avaliar potenciais perdas ou contaminações nas soluções de controlo. De entre todos os elementos estudados, o Ce foi o elemento onde se verificaram maiores perdas nos controlos (Figura 14), tendo alguns valores ficado situados fora das linhas de rejeição, pelo que a interpretação dos resultados nos ensaios de bioacumulação com este elemento deve ser efetuada tendo estas perdas em conta.

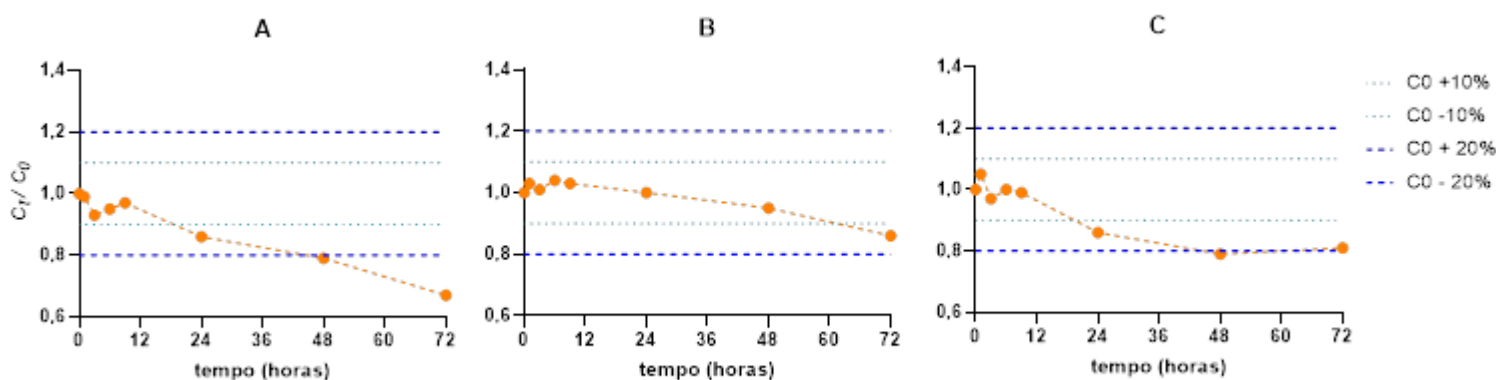


Figura 12 – Cartas de controlo. Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o elemento Ce ao longo do tempo: A – 10 µg/L; B – 140,1 µg/L; C – 500 µg/L

Na figura 14 verifica-se que a concentração normalizada de Ce ultrapassa o limite da linha de rejeição inferior ( $C_0 - 20\%$ ) para a concentração de 10 µg/L ao fim de 72 horas. No entanto, este limite é cumprido nas restantes concentrações.

Os restantes elementos (Y, La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb e Y) comportaram-se de maneira semelhante, não tendo sido verificados valores que ultrapassassem as linhas de rejeição. A título de exemplo estão representadas na Figura 15 as cartas de controlo para o Gd..

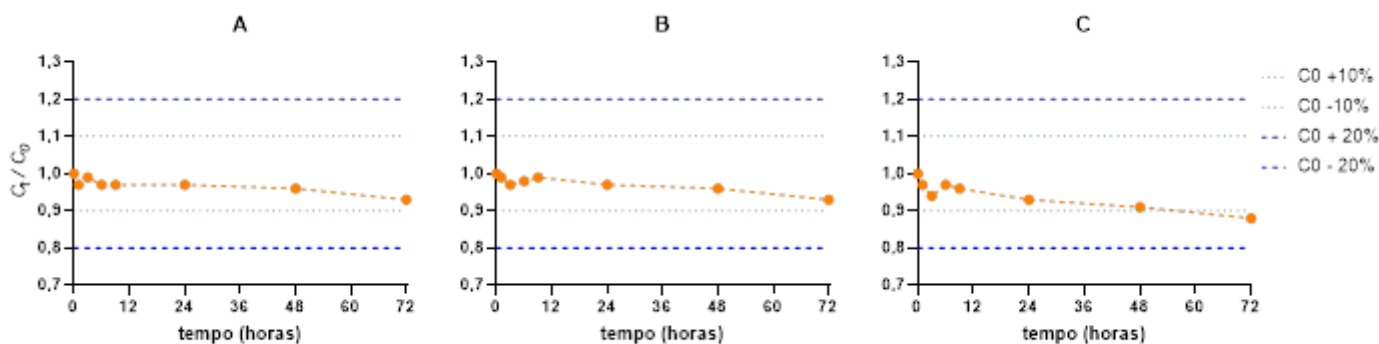


Figura 13 - Cartas de controle. Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o elemento Ce ao longo do tempo: A – 10 µg/L; B – 157,3 µg/L; C – 500 µg/L

A figura 15 evidencia que existe também uma tendência para o decréscimo da concentração ao longo do tempo, o que se aplica a todos os elementos. No entanto, todos os valores se situam dentro das linhas de aviso, à exceção do tempo das 72 horas para a maior concentração e para a maior parte dos elementos. As perdas para os tempos  $t = 24\text{h}$ ,  $48\text{h}$  e  $72\text{h}$  para todos os elementos são apresentadas na Tabela 9 usando a concentração normalizada.

Tabela 9 - Perdas nos controlos:  $C_t/C_0$  ao fim de 24, 48 e 72 horas para todos os elementos de estudo e 3 concentrações

10 µg/L									
Ct/C0	Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy
24 h	0,98	0,99	0,86	1,00	0,98	1,00	0,97	0,99	1,00
48 h	0,91	0,93	0,79	0,99	0,93	0,95	0,96	0,98	1,00
72 h	0,91	0,90	0,67	0,86	0,85	0,97	0,93	0,91	0,95
1 µmol/L									
Ct/C0	Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy
24 h	0,89	0,95	1,00	0,91	0,90	1,00	0,97	0,94	0,93
48 h	0,87	0,91	0,95	0,92	0,89	0,96	0,96	0,93	0,93
72 h	0,91	0,84	0,86	0,92	0,90	0,96	0,93	0,92	0,90
500 µg/L									
Ct/C0	Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy
24 h	0,90		0,86	0,90	0,95	0,90	0,93	0,94	0,95
48 h	0,87		0,79	0,88	0,98	0,87	0,91	0,93	0,90
72 h	0,94		0,81	0,85	0,84	0,91	0,88	0,90	0,91

Aviso

Rejeição

### **3.3. Remoção de terras raras de soluções monoelementares**

Para cada elemento foram representados os perfis de concentração normalizada  $C_t/C_0$  ao longo do tempo. Adicionalmente, foram também incluídos os ajustes dos modelos cinéticos considerados. Como exemplo apresentam-se os resultados das 6 algas testadas para o elemento Ítrio. Para os restantes elementos apenas serão apresentados os valores obtidos para a alga que removeu maior quantidade dos elementos em estudo de cada um dos grupos de algas: verdes (*U. lactuca*), castanhas (*F. vesiculosus*) e vermelhas (*Gracilaria sp.*). Os resultados obtidos para as restantes algas (*U. intestinalis*, *F. spiralis* e *O. Pinnatifida*) estão representados no Anexo I.

Todos os ensaios foram realizados em duplicado. As diferenças entre ensaios não excederem os 20%; no entanto, apenas foram considerados os melhores valores de remoção ao fim de 72 horas entre os dois ensaios.

#### **3.3.1. Ítrio**

A Figura 16 representa a capacidade de remoção de cada alga em termos de concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) ao longo do tempo para as 3 concentrações.

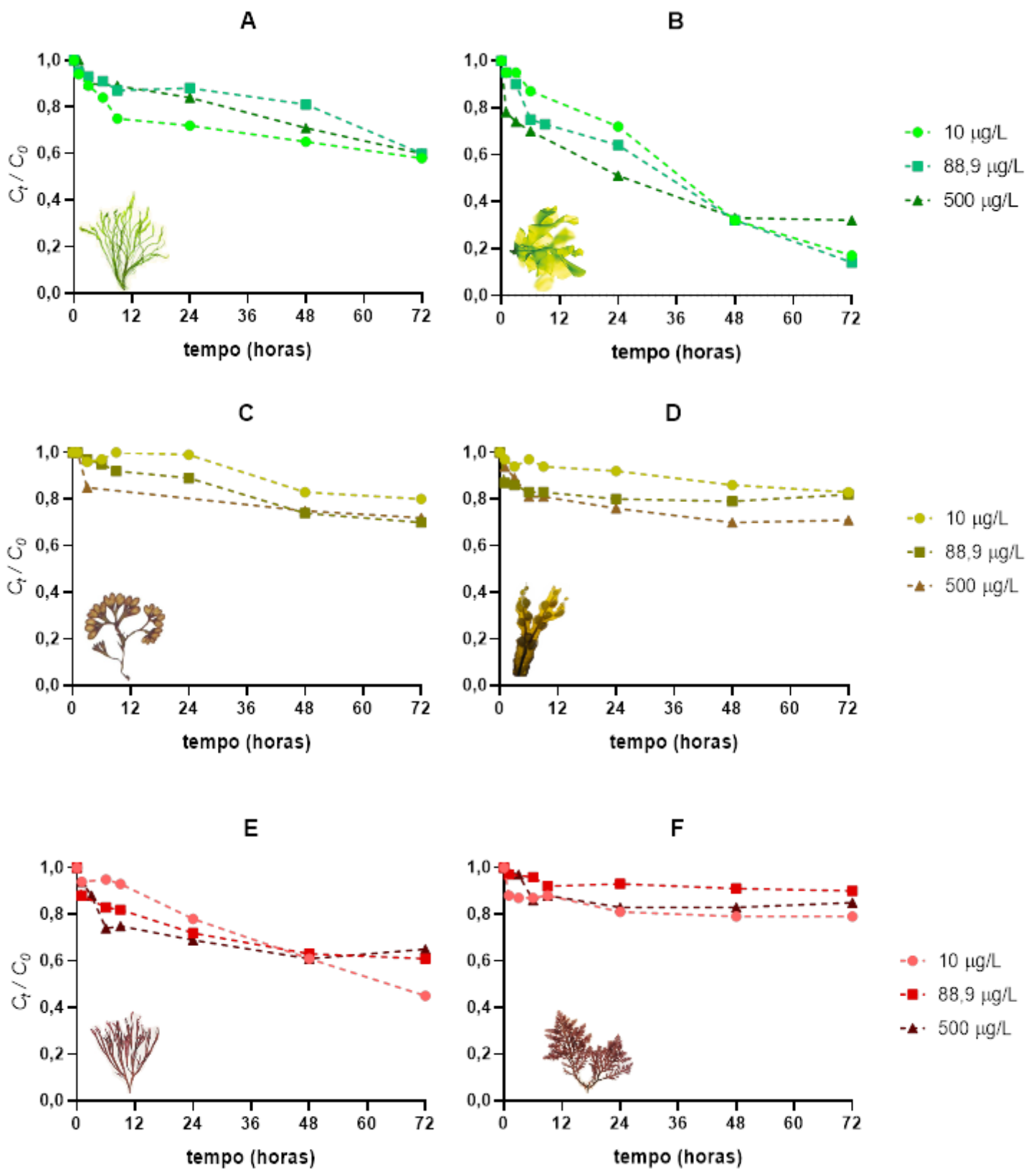


Figura 14 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Y ao longo do tempo para as algas: A - *U. intestinalis*; B - *U. lactuca*; C - *F. spiralis*; D - *F. vesiculosus*; E - *Gracilaria* sp.; F - *O. pinnatifida*



A figura anterior permite verificar diferentes comportamentos para diferentes algas. Ao fim de 72 horas observa-se a existência de algas com melhores capacidades de remoção. A macroalga verde *U. lactuca* revelou-se a alga que consegue melhor remoção de Y da solução atingindo valores de  $C_t/C_0$  inferiores a 0,2 (correspondendo a remoções superiores a 80%) para as concentrações iniciais de 10 e 88,9  $\mu\text{g/L}$ . Também para a concentração mais elevada de 500  $\mu\text{g/L}$  foram verificadas remoções superiores a 60%. As macroalgas *U. intestinalis* e *Gracilaria sp.* foram capazes de atingir valores de  $C_t/C_0$  de aproximadamente 0,6. Ambas as algas castanhas *F. spiralis* e *F. vesiculosus*, juntamente com a alga vermelha *O. pinnatifida* revelaram-se as piores algas para a remoção deste elemento, não tendo sido capazes de exceder valores de  $C_t/C_0$  abaixo de 0,7, um comportamento que se tende a repetir para a maioria dos restantes elementos.

A variação da concentração não influencia o comportamento de  $C_t/C_0$  ao fim de 72 horas, sendo que a diferença na percentagem de remoção para as 3 concentrações testadas para todas as algas apenas foi superior a 20% para a maior concentração no ensaio com *U. lactuca* e para a menor concentração no ensaio com *Gracilaria sp.*. Para as restantes algas, as diferenças entre concentrações ao fim de 72 horas não excederam os 10%. É possível verificar assim que as algas removem tanto mais Y quanto este está disponível em solução.

Na Figura 17 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de acumulação de Y, expressos em massa do elemento por g de alga ( $q$ ) ao longo do tempo. São representados os ajustes de 3 modelos cinéticos: o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e o modelo de Elovich. Apenas foram feitos ajustes para os perfis de remoção de *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*. Estas foram as algas que globalmente se demonstraram capazes de remover mais eficazmente todos os elementos.

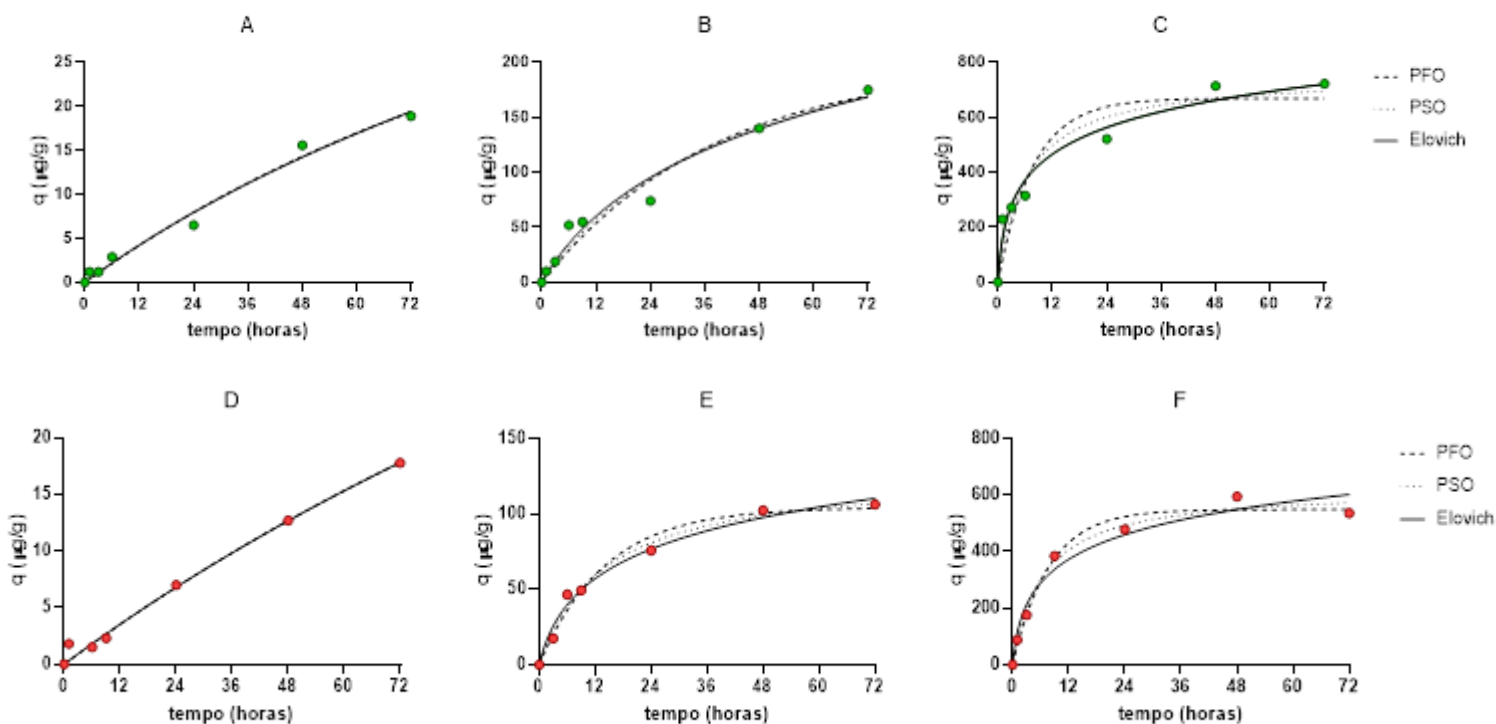


Figura 15 - Modelação cinética do processo de acumulação de Y na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 88,9  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 88,9  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos são apresentados na Tabela 10. Entre estes parâmetros,  $q_e$  corresponde ao valor de  $q$  no equilíbrio previsto pelos modelos (expresso em  $\mu\text{g/L}$ ),  $k_1$  e  $k_2$  correspondem às constantes de pseudo primeira e segunda ordem (expressas em  $\mu\text{g/g}$  e  $\mu\text{g/g h}$  respetivamente),  $\beta$  e  $\alpha$  são os parâmetros devolvidos pelo modelo cinético de Elovich (expressos em  $\mu\text{g/g}$  e  $\mu\text{g/g h}$  respetivamente),  $R^2$  é o coeficiente de correlação e  $Sy.x$  é o desvio padrão mínimo dos resíduos.

Para a concentração de 10  $\mu\text{g/L}$ , todos os modelos apresentaram bons ajustes à curva cinética de ambas as algas ( $0,9844 < R^2 < 0,9908$ ), no entanto, verificaram-se melhores ajustes para a alga *Gracilaria sp.* É possível verificar que com o aumento da concentração verificam-se maiores diferenças entre os ajustes dos diferentes modelos. Para a concentração intermédia, o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta piores ajustes relativamente aos restantes modelos. Para a concentração mais elevada são verificadas diferenças entre algas, tendo o modelo de Elovich apresentado o melhor ajuste e menor desvio de resíduos para a *U. lactuca* ( $R^2 = 0,9706$ ,  $Sy.x = 50,27$ ). Segundo o Critério de informação de Akaine (AIC), este modelo apresenta 94,37% de probabilidade de representar corretamente a remoção de

Y nesta concentração por *U. lactuca*. O modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste para a *Gracilaria sp.* ( $R^2 = 0,9863$ ,  $Sy.x = 29,98$ ) para a concentração mais elevada (58,46% de probabilidade pelo AIC).

Tabela 10 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Y

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	88,9 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	88,9 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	$q_e$	38,9	200	668	51,2	104	549
	$k_1$	$9,540 \times 10^{-3}$	$2,599 \times 10^{-2}$	0,1289	$5,934 \times 10^{-3}$	$7,068 \times 10^{-2}$	0,1285
	$R^2$	0,9849	0,9583	0,8927	0,9908	0,9781	0,9849
	$Sy.x$	1,026	13,81	96,02	0,7069	6,554	31,48
<b>PSO</b>	$q_e$	68,8	277	755	93,9	127	624
	$k_2$	$7,909 \times 10^{-5}$	$7,821 \times 10^{-5}$	$2,142 \times 10^{-4}$	$3,468 \times 10^{-5}$	$5,709 \times 10^{-4}$	$2,506 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0,9846	0,9638	0,9342	0,9908	0,9867	0,9863
	$Sy.x$	1,035	12,87	75,19	0,7076	5,107	29,98
<b>Elovich</b>	$\beta$	$3,323 \times 10^{-2}$	$1,155 \times 10^{-2}$	$6,891 \times 10^{-3}$	$2,332 \times 10^{-2}$	$3,076 \times 10^{-2}$	$7,600 \times 10^{-3}$
	$\alpha$	0,3788	7,242	286,7	0,3071	13,00	175,4
	$R^2$	0,9844	0,9699	0,9706	0,9908	0,9845	0,9669
	$Sy.x$	1,043	11,74	50,27	0,7084	5,512	46,66

Os resultados apresentados seguidamente correspondem a valores obtidos para uma das algas de cada um dos grupos avaliados (algas verdes, castanhas e vermelhas), com o objetivo de simplificar a exposição dos resultados.

### 3.3.2. Lantânio

A figura 18 apresenta a remoção de La em duas concentrações (10 e 138,9 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*. A figura representa esta capacidade de remoção em termos de concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) ao longo do tempo.

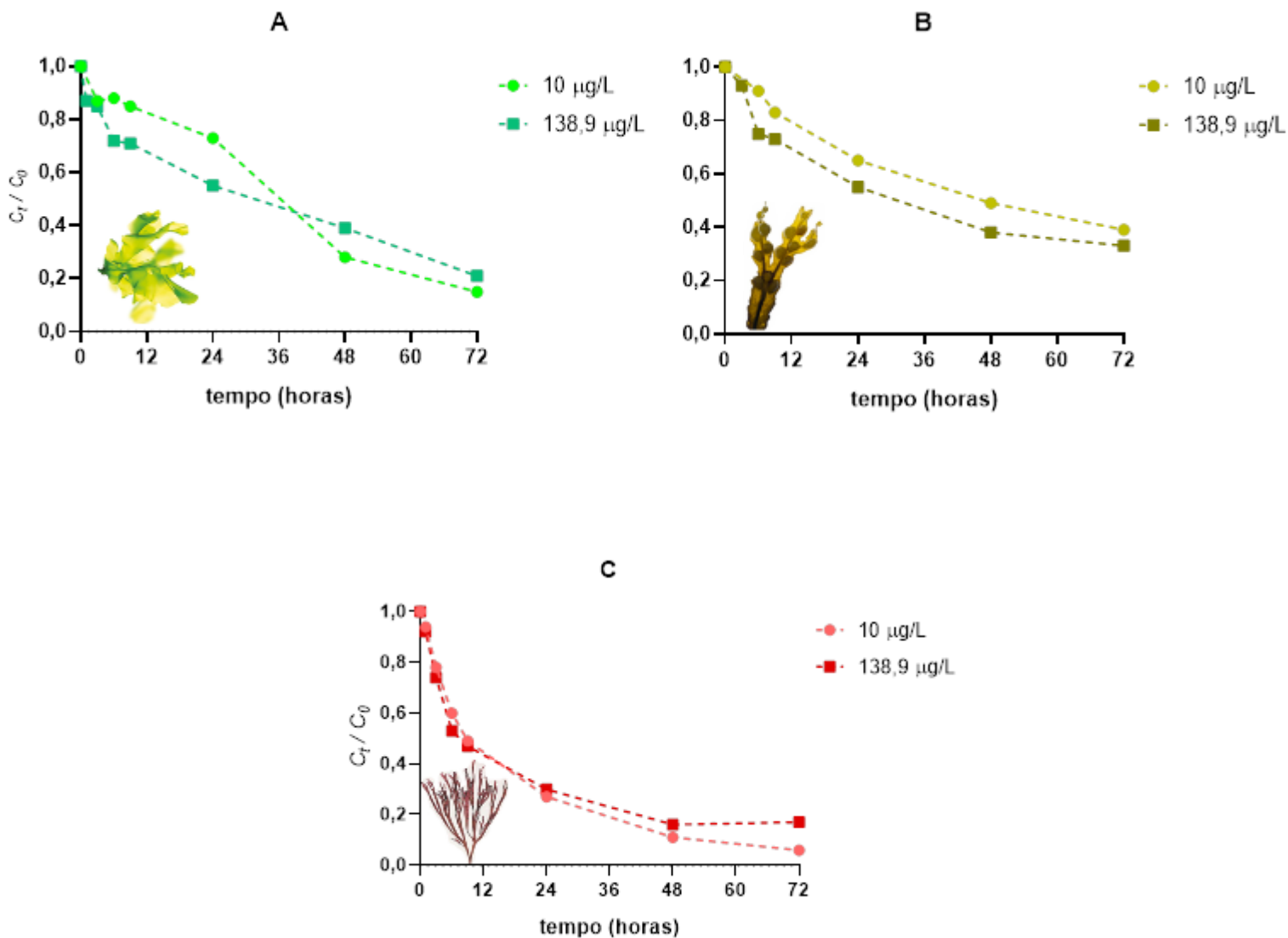


Figura 16 – Variação de  $C_t/C_0$  para o La ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Todas as algas apresentaram capacidade de remover La em solução para ambas as concentrações testadas, sem que existissem variações de  $C_t/C_0$  entre concentrações que fossem superiores a 10% na mesma alga. A alga vermelha *Gracilaria sp.* apresentou maior remoção, atingindo valores de  $C_t/C_0$  inferiores a 0,1 (remoções de 90%) para a menor concentração e 0,2 (remoções de 80%) para a concentração equimolar, apresentado perfis de remoção com comportamento muito semelhante. Também a alga verde *U. lactuca* atingiu valores de  $C_t/C_0$  na mesma ordem de 0,2 (remoções de 80%) para ambas as concentrações.

Para esta alga a remoção foi mais rápida nas primeiras 24 horas para a maior concentração, no entanto, após 48 horas, o perfil de concentração normalizada é invertido, passando a concentração mais baixa a ser a mais removida. A alga castanha *F. vesiculosus* foi a alga que apresentou menor remoção entre as algas representadas, atingindo valores de  $C_t/C_0$  de 0,4 (remoção na ordem dos 60%) para ambas as concentrações.

Na Figura 19 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de remoção do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

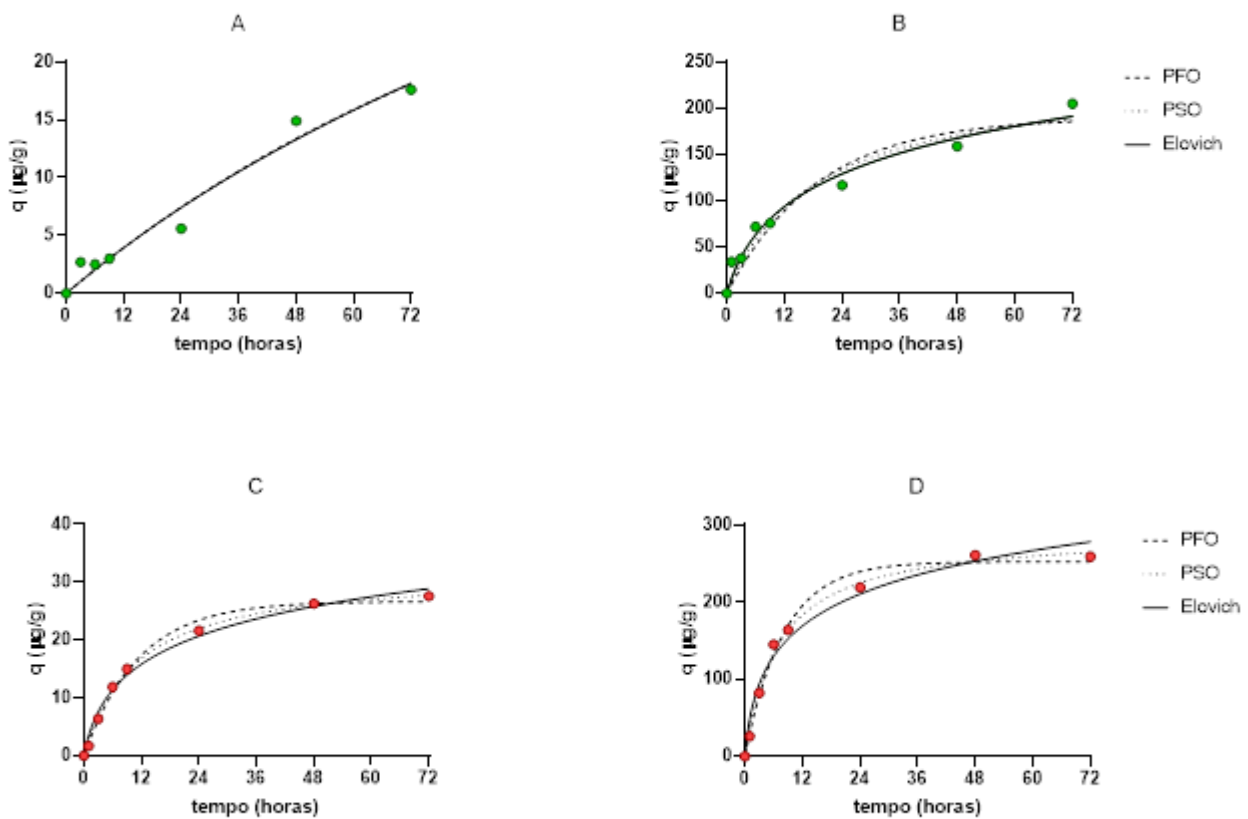


Figura 17 - Modelação cinética do processo de acumulação de La na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 138,9  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **D** - 138,9  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão expressos na Tabela 11. Todos os modelos se ajustaram de forma semelhante à curva A, correspondente ao ensaio com a mais baixa concentração de La e *U. lactuca* ( $0,9672 < R^2 < 0,9678$ ). Com a mesma alga numa maior concentração do elemento (curva B), foram obtidos menores valores de

coeficientes de correlação ( $0,9358 < R^2 < 0,9750$ ), tendo o modelo de Elovich obtido os melhores ajustes ( $R^2 = 0,9750$ ,  $Sy.x = 11,76$ ). Segundo o AIC, o modelo de Elovich apresenta uma probabilidade de 88,97% de representar corretamente a acumulação do elemento no tecido da alga nestas condições. Nos ensaios com *Gracilaria sp.* foram obtidos coeficientes de correlação superiores a 0,97 em todas as condições ( $0,9792 < R^2 < 0,9975$ ), tendo-se o modelo de pseudo-segunda ordem revelado como a melhor na representação do processo de acumulação de La nesta alga ( $R^2 = 0,9975$  e  $Sy.x = 0,5840$  para a concentração mais baixa,  $R^2 = 0,9947$  e  $Sy.x = 7,915$  para a concentração mais elevada), com 98,46% e 94,51% de probabilidade de representar corretamente o processo para a concentração de 10 e 138,9  $\mu\text{g/L}$  pelo AIC.

Tabela 11 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento La

		<i>U. lactuca</i>		<i>Gracilaria sp.</i>	
		10 $\mu\text{g/L}$	138,9 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	138,9 $\mu\text{g/L}$
<b>PFO</b>	$q_e$	54,0	190	26,7	252
	$k_1$	$9,413 \times 10^{-3}$	$5,280 \times 10^{-2}$	$8,776 \times 10^{-2}$	0,1239
	$R^2$	0,9678	0,9358	0,9928	0,9893
	$Sy.x$	1,342	18,83	0,9818	11,30
<b>PSO</b>	$q_e$	63,3	235	31,9	299
	$k_2$	$8,184 \times 10^{-5}$	$2,337 \times 10^{-4}$	$2,907 \times 10^{-3}$	$4,959 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0,9675	0,9578	0,9975	0,9947
	$Sy.x$	1,348	15,26	0,5840	7,915
<b>Elovich</b>	$\beta$	$3,490 \times 10^{-2}$	$1,633 \times 10^{-2}$	0,1282	$1,588 \times 10^{-2}$
	$\alpha$	0,3525	18,49	4,287	71,80
	$R^2$	0,9672	0,9750	0,9893	0,9792
	$Sy.x$	1,354	11,76	1,195	15,74

### 3.3.3. Cério

A figura 20 representa a remoção de Ce obtida para três concentrações (10, 140,1 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*. A figura expressa esta capacidade de remoção em termos de concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) ao longo do tempo.

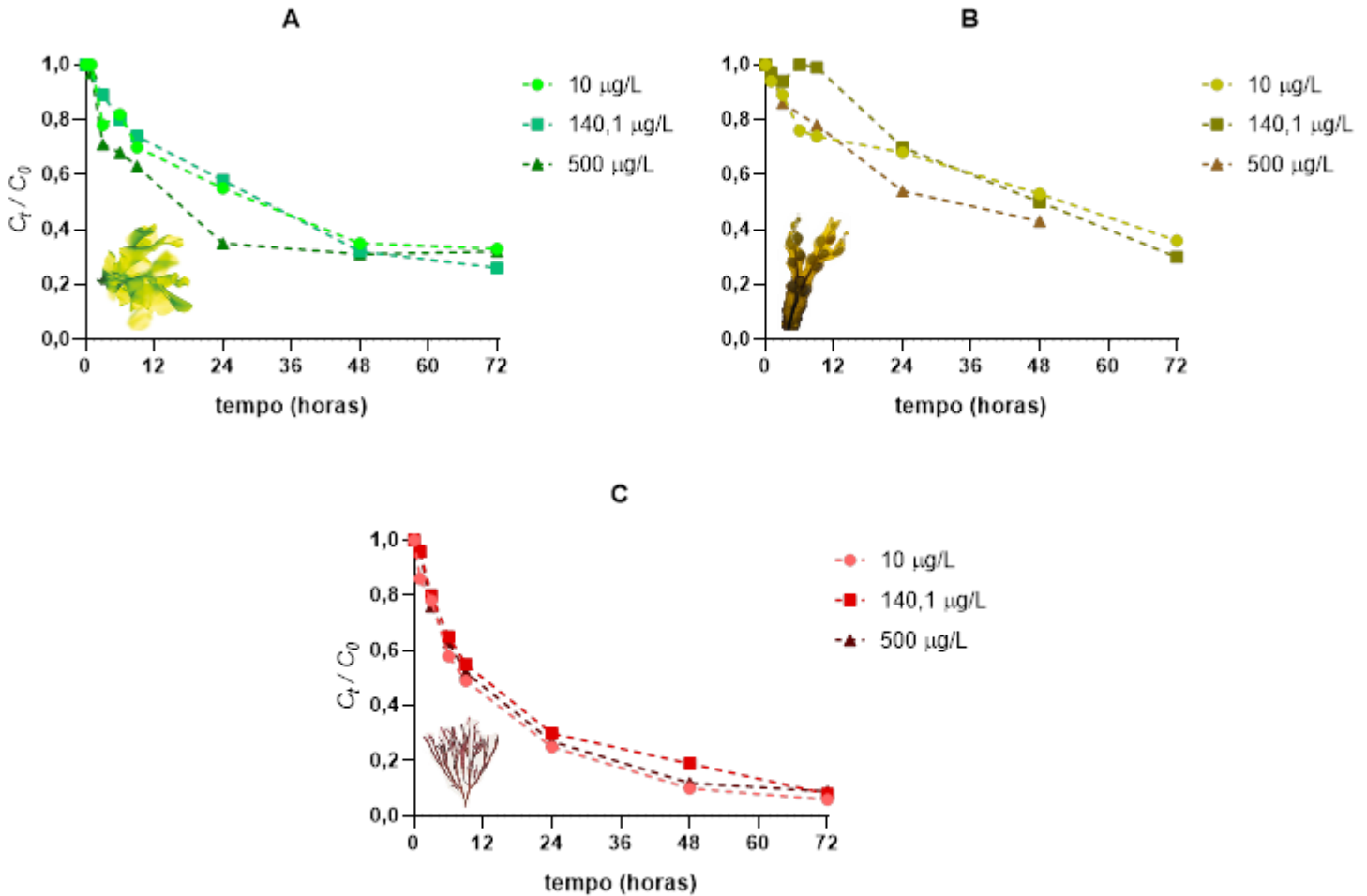


Figura 18 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Ce ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Todas as algas apresentaram capacidade de remover Ce da solução para todas as concentrações, sendo que a partir das 48 horas a diferença entre  $C_t/C_0$  para as três concentrações foi inferior a 10%. Não foi possível quantificar o tempo das 72 horas para a maior concentração com *F. vesiculosus*. A alga vermelha *Gracilaria sp.* obteve valores de remoção superiores, com valores de  $C_t/C_0$  inferiores a 0,1 (remoções de 90%) para todas as

concentrações, apresentando perfis semelhantes de  $C_t/C_0$  entre condições. As restantes algas obtiveram valores de  $C_t/C_0$  de 0,3 (remoções de 70%) ao fim de 72 horas. A remoção por *U. lactuca*, foi mais rápida para a maior concentração nas primeiras 24 horas, tendo depois estabilizado a partir das 48 horas. A remoção inicial foi mais lenta para a alga castanha *F. vesiculosus* comparativamente às restantes.

Na Figura 21 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de remoção do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

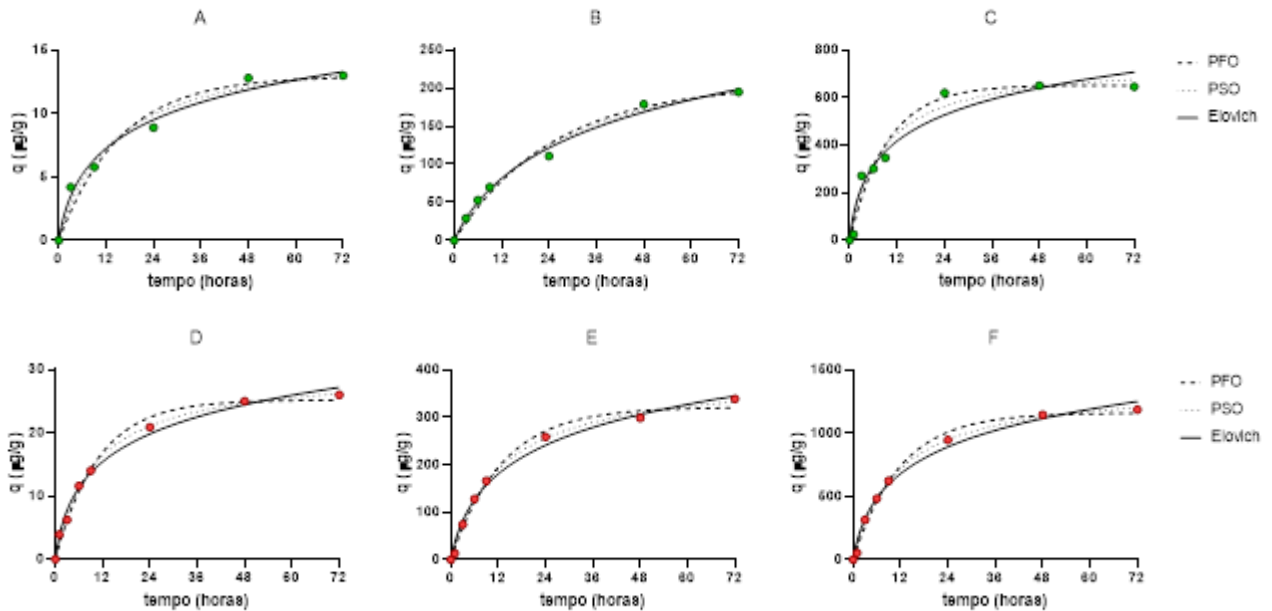


Figura 19 - Modelação cinética do processo de acumulação de Ce na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 140,1  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 140,1  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 12. Existem diferentes ajustes entre modelos para as duas algas. Os modelos que melhor se ajustam à remoção por *U. lactuca* variam entre concentrações: o modelo de Elovich obteve melhores ajustes para as concentrações de 10 e 140,1  $\mu\text{g/L}$  com valores de  $R^2$  superiores a 0,98, enquanto que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor representou a acumulação na maior concentração de exposição, com um valor de  $R^2$  de 0,97. Para a alga vermelha *Gracilaria sp.*, todos os modelos apresentaram valores de  $R^2$  superiores a 0,8 para



as três concentrações ( $0,9888 < R^2 < 0,9969$ ). O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que consistentemente obteve melhores ajustes para a representação da acumulação de  $C_e$  no tecido da alga ( $R^2 = 0,9967$  e  $Sy.x = 0,6078$  para a concentração mais baixa,  $R^2 = 0,9964$  e  $Sy.x = 8,382$  para a concentração intermédia,  $R^2 = 0,9969$  e  $Sy.x = 28,19$  para a concentração mais elevada).

Tabela 12 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Ce

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	140,1 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	140,1 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	$q_e$	13,0	205	652	25,2	321	1160
	$k_1$	$6,407 \times 10^{-2}$	$3,985 \times 10^{-2}$	0,1058	$9,246 \times 10^{-2}$	$7,763 \times 10^{-2}$	$8,471 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0,9570	0,9866	0,9717	0,9900	0,9915	0,9935
	$Sy.x$	1,183	9,413	47,95	1,062	12,83	40,38
<b>PSO</b>	$q_e$	15,4	274	753	29,7	392	1390
	$k_2$	$4,827 \times 10^{-3}$	$1,272 \times 10^{-4}$	$1,632 \times 10^{-4}$	$3,405 \times 10^{-3}$	$2,010 \times 10^{-4}$	$6,430 \times 10^{-5}$
	$R^2$	0,9723	0,9906	0,9691	0,9967	0,9964	0,9969
	$Sy.x$	0,9492	7,868	50,10	0,6078	8,382	28,19
<b>Elovich</b>	$\beta$	0,2769	$1,209 \times 10^{-2}$	$5,923 \times 10^{-3}$	0,1442	$9,988 \times 10^{-3}$	$2,923 \times 10^{-3}$
	$\alpha$	1,944	11,55	152,6	4,754	42,34	179,2
	$R^2$	0,9834	0,9926	0,9528	0,9918	0,9911	0,9888
	$Sy.x$	0,7364	6,985	61,96	0,9595	13,18	53,28

### 3.3.4. Praseodímio

Na figura 22 estão representados os resultados obtidos para a remoção de Pr em três concentrações (10, 140,9 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*. A figura expressa a capacidade de remoção em termos de concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) ao longo do tempo.

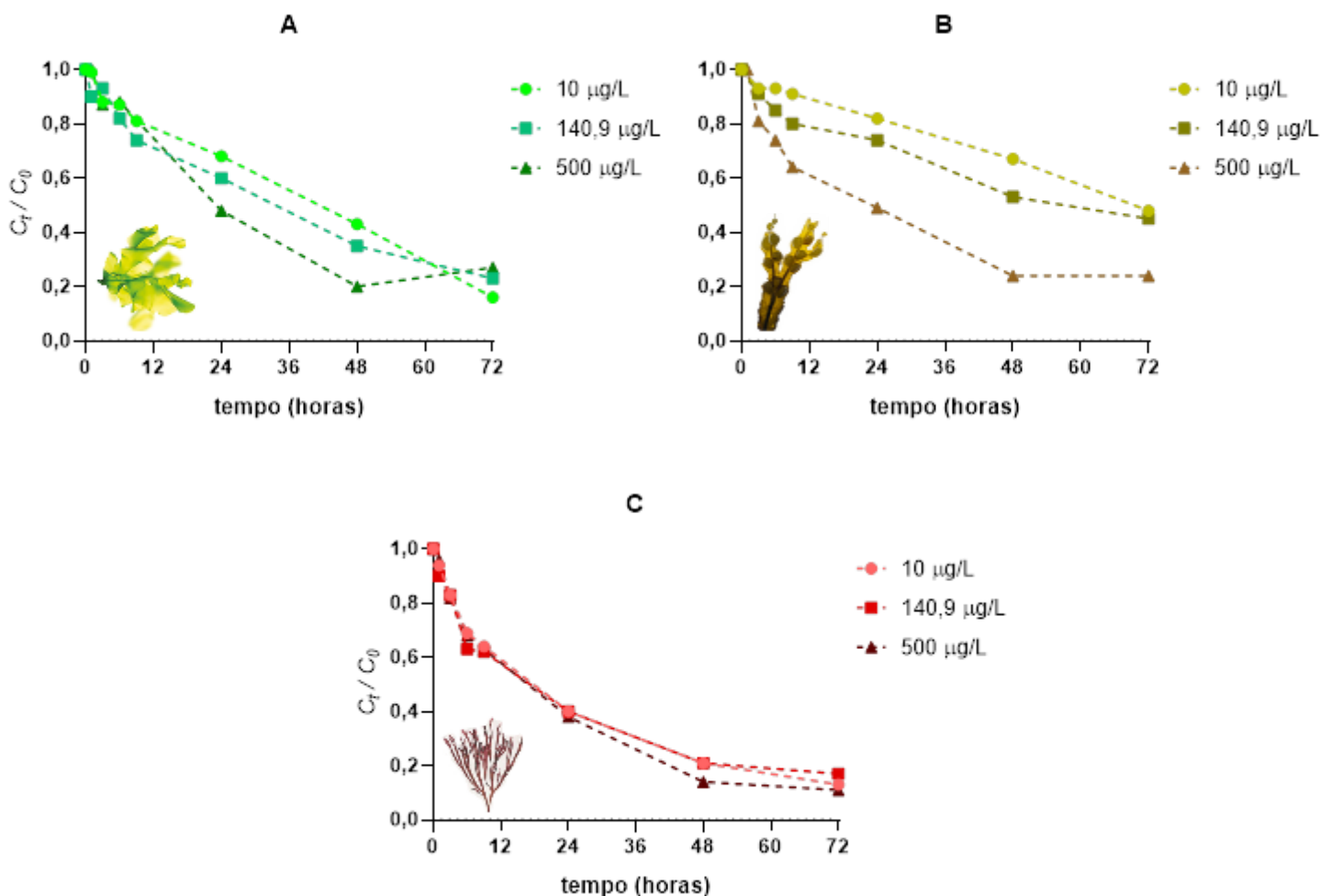


Figura 20 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Pr ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Os perfis de concentração normalizada obtidos para o Pr apresentam um comportamento semelhante aos verificados para o Ce, com maiores remoções do elemento pela alga verde *U. lactuca*. A alga vermelha *Gracilaria sp.* é a mais eficaz na remoção de Pr da solução, apresentando valores de  $C_t/C_0$  de cerca de 0,1 ao fim de 72 horas (remoções na ordem dos 90%) para todas as concentrações. As restantes algas apresentam valores de  $C_t/C_0$  de 0,2 (remoções na ordem dos 80%). Enquanto que para as restantes algas não se verificaram diferenças entre  $C_t/C_0$  superiores a 10%, para a alga castanha *F. vesiculosus* foram verificadas diferenças entre condições na ordem dos 20%.

Na Figura 23 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de acumulação do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

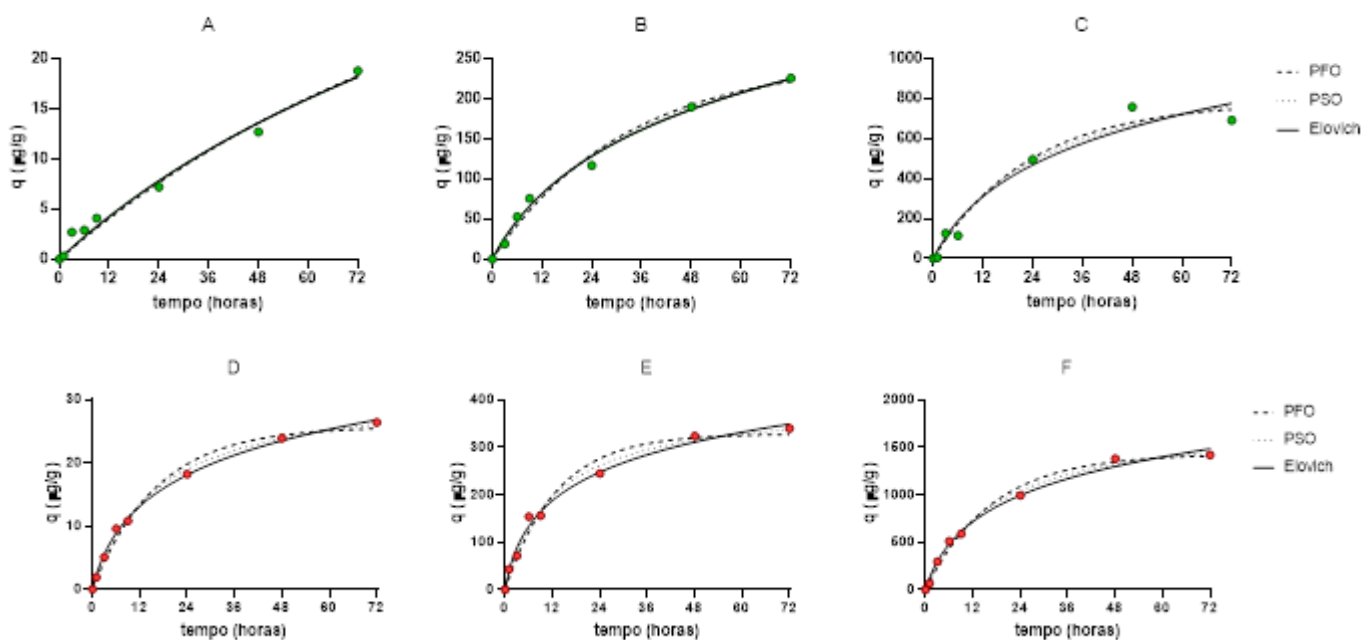


Figura 21 - Modelação cinética do processo de acumulação de Pr na alga (q) ao longo do tempo. **A** - 10 µg/L e *U. lactuca*; **B** - 140,9 µg/L e *U. lactuca*; **C** - 500 µg/L e *U. lactuca*; **D** - 10 µg/L e *Gracilaria sp.*; **E** - 140,9 µg/L e *Gracilaria sp.*; **F** - 500 µg/L e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 13. Os resultados obtidos com *U. lactuca* apresentam valores de  $R^2$  semelhantes entre os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich para a concentração mais baixa ( $0,9820 < R^2 < 0,9829$ ) e intermédia ( $0,9904 < R^2 < 0,9926$ ). Pelo AIC, verifica-se que, nos dois casos, o modelo de Elovich é o modelo que apresenta maior probabilidade de representar corretamente o processo de acumulação (55,06% e 71,60% respetivamente). O comportamento não uniforme do perfil de acumulação por *U. lactuca* na maior concentração resultou em valores de  $R^2$  inferiores ( $0,9603 < R^2 < 0,9774$ ). No geral, foram obtidos melhores ajustes nos ensaios realizados com *Gracilaria sp.*, especialmente para os modelos de pseudo-segunda ordem ( $0,9886 < R^2 < 0,9969$ ) e de Elovich ( $0,9907 < R^2 < 0,9980$ ).

Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Pr

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	140,9 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	140,9 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	35,2	248	781	25,7	328	1430
	k <sub>1</sub>	1,017 x10 <sup>-2</sup>	3,116 x10 <sup>-2</sup>	4,307 x10 <sup>-2</sup>	6,114 x10 <sup>-2</sup>	7,700 x10 <sup>-2</sup>	5,966 x10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9813	0,9869	0,9774	0,9893	0,9765	0,9904
	Sy.x	0,9718	10,67	53,97	1,110	21,07	58,68
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	57,1	346	1059	32,1	395	1790
	k <sub>2</sub>	6,958 x10 <sup>-4</sup>	7,274 x10 <sup>-5</sup>	3,354 x10 <sup>-5</sup>	1,883 x10 <sup>-3</sup>	2,081 x10 <sup>-4</sup>	3,260 x10 <sup>-5</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9820	0,9904	0,9691	0,9969	0,9886	0,9944
	Sy.x	0,9517	9,151	63,02	0,5972	14,68	44,88
<b>Elovich</b>	β	4,503 x10 <sup>-2</sup>	8,894 x10 <sup>-3</sup>	2,981 x10 <sup>-3</sup>	0,1164	1,030 x10 <sup>-2</sup>	2,062 x10 <sup>-3</sup>
	α	0,3910	10,00	42,57	2,579	47,92	137,1
	R <sup>2</sup>	0,9829	0,9926	0,9603	0,9980	0,9907	0,9928
	Sy.x	0,9278	8,018	71,41	0,4816	13,26	51,07

### 3.3.5. Neodímio

Na figura 24 estão representados os resultados obtidos para a remoção de Nd em três concentrações (10, 144,2 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*.

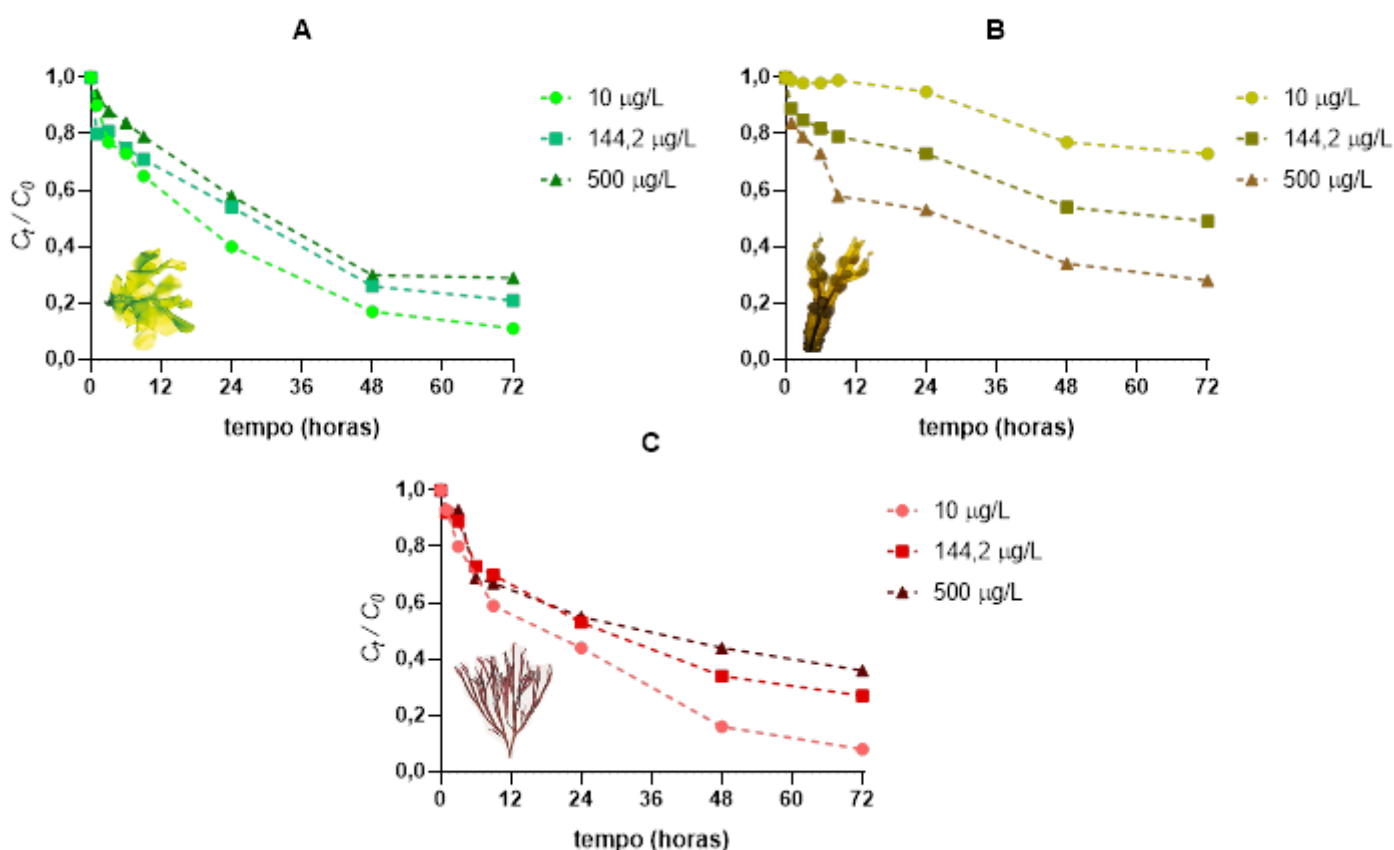


Figura 22 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Nd ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Pode-se verificar que a alga castanha *F. vesiculosus* foi a que apresentou menor capacidade de remoção do elemento da solução, para além de apresentar grandes diferenças de  $C_t/C_0$  para as 3 concentrações. Verifica-se uma maior aptidão para a remoção por *F. vesiculosus* quando esta é exposta a maiores concentrações de Nd, apresentando aumentos sucessivos na ordem dos 20% de  $C_t/C_0$  entre concentrações. Esta alga atingiu valores de  $C_t/C_0$  de 0,8 para a menor concentração (remoção de 20%), 0,6 para a concentração intermédia (remoção de 40%) e 0,4 para a concentração mais elevada (remoção de 60%). O perfil de remoção é semelhante para as três concentrações, diferenciando-se apenas por uma remoção mais eficaz nas primeiras nove horas para concentrações iniciais mais elevadas.

As restantes algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* apresentam comportamentos semelhantes, com remoções mais eficazes para concentrações iniciais mais baixas, atingindo valores de  $C_t/C_0$  de 0,1. Verificam-se também diferenças entre  $C_t/C_0$  para diferentes concentrações, embora inferiores às verificadas para a *F. vesiculosus*.

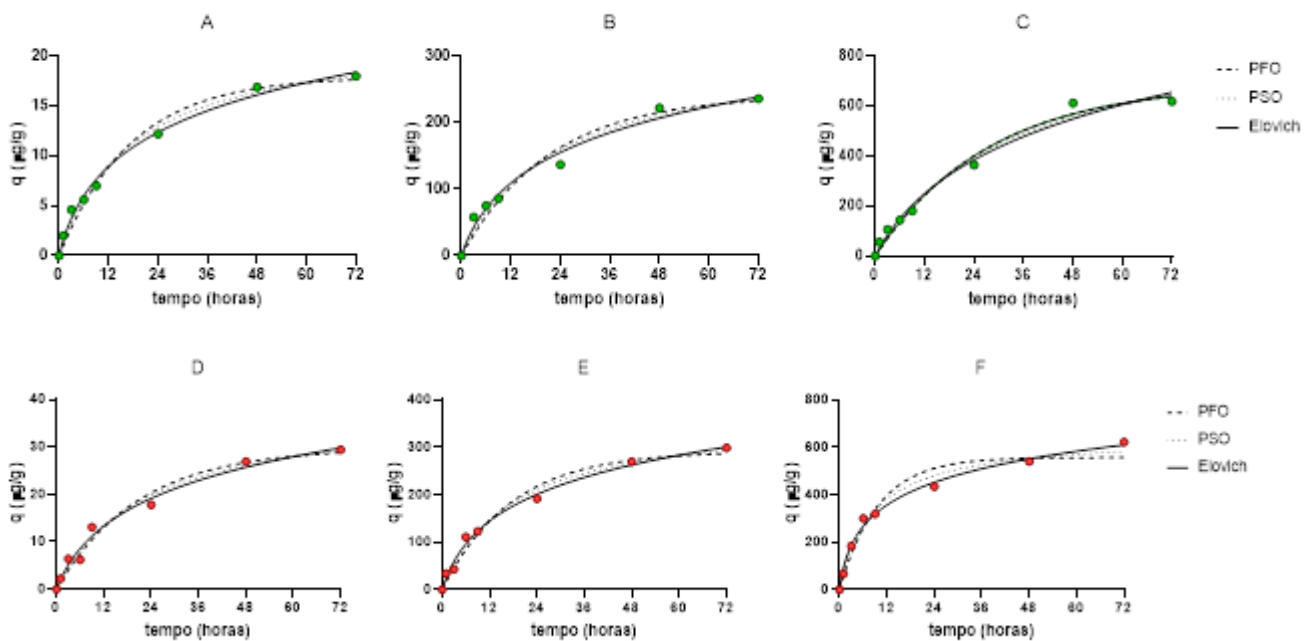


Figura 23 - Modelação cinética do processo de acumulação de Nd na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 144,2  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 144,2  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Na Figura 25 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de acumulação do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 14. O modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou aos perfis cinéticos em todas as condições, com valores de  $R^2$  superiores ( $0,9825 < R^2 < 0,9931$ ), à exceção do ensaio com *U. lactuca* exposta a 500  $\mu\text{g/L}$  de Nd, onde o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou ( $R^2 = 0,9857$  e  $Sy.x = 31,55$ ), com uma probabilidade de 59,74% representar corretamente o processo pelo AIC.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Nd

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	144,2 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	144,2 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	18,0	241	690	29,7	292	558
	k <sub>1</sub>	5,687 x10 <sup>-2</sup>	4,681 x10 <sup>-2</sup>	3,621 x10 <sup>-2</sup>	4,807 x10 <sup>-2</sup>	5,705 x10 <sup>-2</sup>	0,1037
	R <sup>2</sup>	0,9812	0,9632	0,9857	0,9745	0,9783	0,9590
	Sy.x	0,9916	18,30	31,55	1,913	17,63	48,07
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	22,5	307	953	38,3	366	653
	k <sub>2</sub>	2,509 x10 <sup>-3</sup>	1,475 x10 <sup>-4</sup>	3,081 x10 <sup>-5</sup>	1,171 x10 <sup>-3</sup>	1,535 x10 <sup>-4</sup>	1,785 x10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9887	0,9733	0,9842	0,9807	0,9881	0,9842
	Sy.x	0,7690	15,57	33,14	1,664	13,08	29,85
<b>Elovich</b>	β	0,1678	1,183 x10 <sup>-2</sup>	3,303 x10 <sup>-3</sup>	9,162 x10 <sup>-2</sup>	1,008 x10 <sup>-2</sup>	6,766 x10 <sup>-3</sup>
	α	1,729	26,98	32,40	2,174	27,24	125,6
	R <sup>2</sup>	0,9924	0,9812	0,9824	0,9834	0,9917	0,9932
	Sy.x	0,6304	13,08	34,95	1,544	10,93	19,62

### 3.3.6. Európio

Na figura 26 estão representados os resultados obtidos para a remoção de Eu para três concentrações (10, 153 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*.

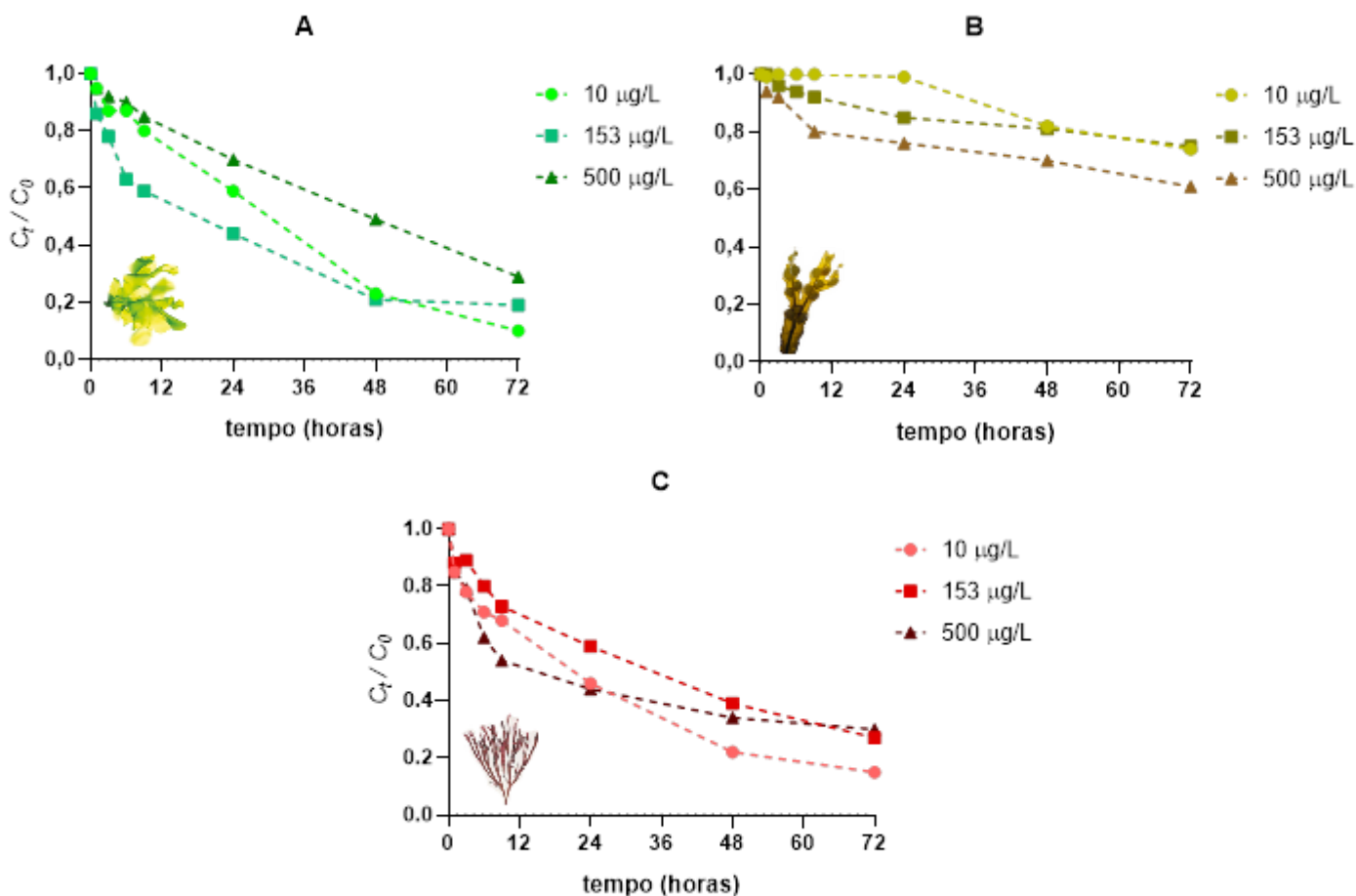


Figura 24 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Eu ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Verifica-se que as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* são capazes de remover mais eficazmente Eu da solução, atingindo valores de  $C_t/C_0$  de 0,1 para as concentrações iniciais mais baixas e de 0,3 para as restantes concentrações. A cinética de remoção é mais rápida nos tempos iniciais, à exceção da maior concentração de Eu com *U. lactuca*, onde o comportamento de remoção é linear ao longo das 72 horas. A alga castanha *F. vesiculosus* apresentou menor capacidade de remoção para todas as concentrações, apresentando valores de  $C_t/C_0$  de 0,75 para as duas menores concentrações e de 0,6 para a maior concentração.

Na Figura 27 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de acumulação do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.



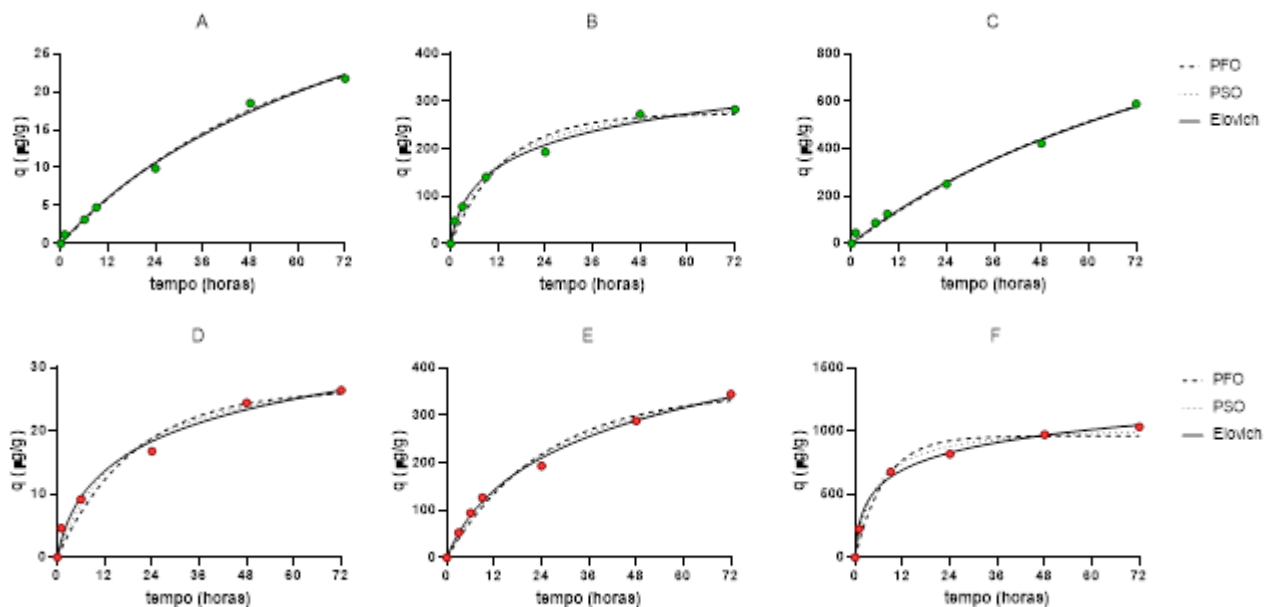


Figura 25 - Modelação cinética do processo de acumulação de Eu na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 153  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 153  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 15. À exceção do ensaio com 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*, onde todos os modelos apresentaram valores de  $R^2$  superiores a 0,99 ( $0,9943 < R^2 < 0,9955$ ), o modelo de Elovich é o que melhor se ajusta às curvas dos restantes ensaios, apresentando valores de  $R^2$  sucessivamente maiores com o aumento da concentração inicial.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Eu

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	153 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	153 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	30,1	274	958	26,6	350	961
	k <sub>1</sub>	1,840 x10 <sup>-2</sup>	7,319 x10 <sup>-2</sup>	1,286 x10 <sup>-2</sup>	5,149 x10 <sup>-2</sup>	4,072 x10 <sup>-2</sup>	0,1345
	R <sup>2</sup>	0,9955	0,9620	0,9924	0,9662	0,9808	0,9686
	Sy.x	0,6326	23,51	20,74	2,211	19,04	82,96
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	47,9	323	1551	32,2	460	1063
	k <sub>2</sub>	2,514 x10 <sup>-4</sup>	2,718 x10 <sup>-4</sup>	5,322 x10 <sup>-6</sup>	1,816 x10 <sup>-3</sup>	8,021 x10 <sup>-5</sup>	1,877 x10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9949	0,9804	0,9931	0,9770	0,9897	0,9910
	Sy.x	0,6729	16,90	19,77	1,822	13,93	44,47
<b>Elovich</b>	β	5,409 x10 <sup>-2</sup>	1,342 x10 <sup>-2</sup>	1,641 x10 <sup>-3</sup>	0,1283	7,363 x10 <sup>-3</sup>	4,957 x10 <sup>-3</sup>
	α	0,6014	47,67	13,38	3,088	20,96	503,8
	R <sup>2</sup>	0,9943	0,9917	0,9938	0,9868	0,9955	0,9970
	Sy.x	0,7115	11,01	18,75	1,382	9,231	25,87

### 3.3.7. Gadolínio

A figura 28 representa os resultados obtidos para a remoção de Gd para três concentrações (10, 157,3 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*.

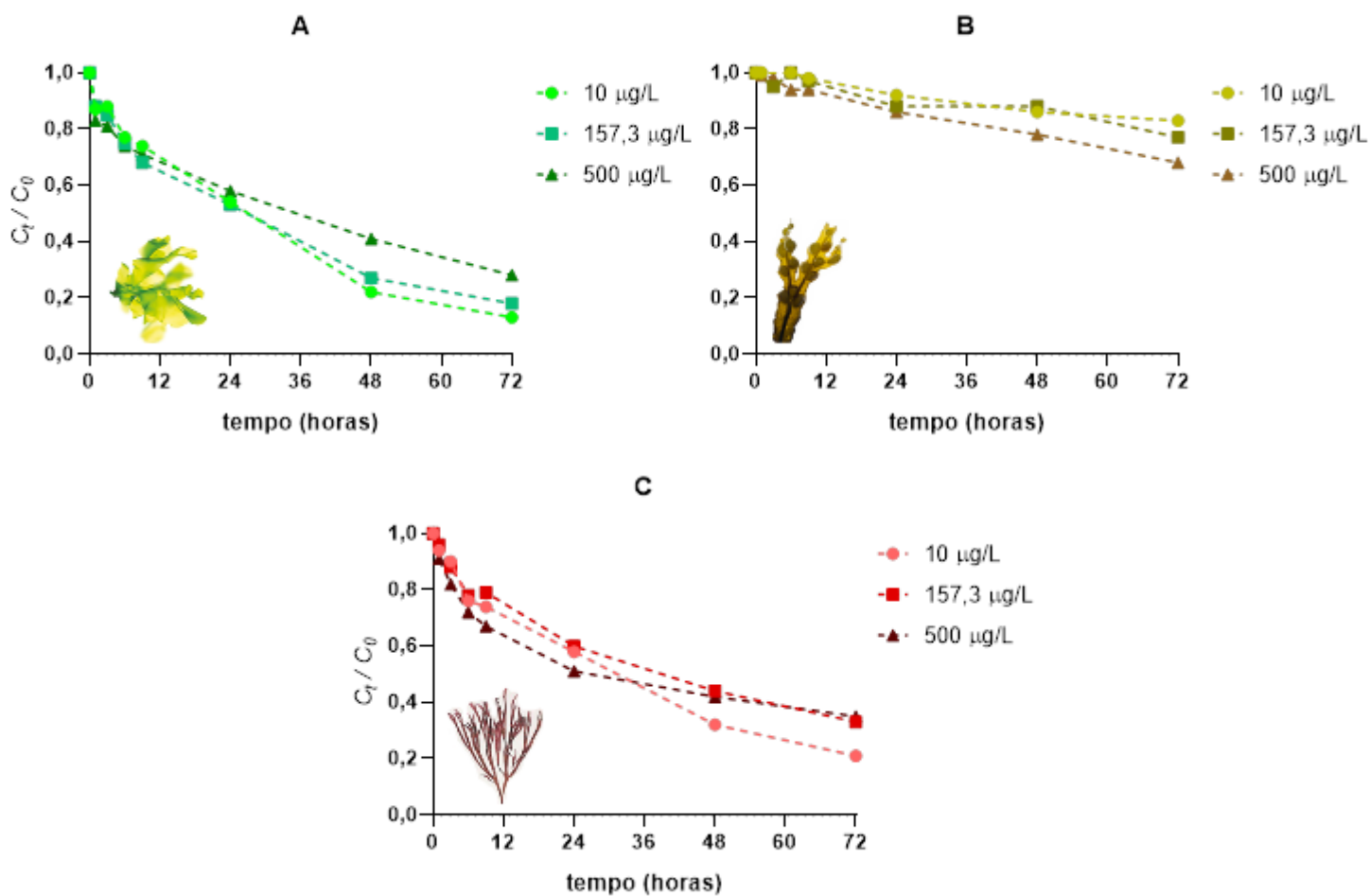


Figura 26 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Gd ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Os resultados obtidos para este elemento seguem o mesmo padrão dos verificados para o Eu. No entanto, as remoções máximas obtidas são ligeiramente inferiores para a alga vermelha *Gracilaria sp.*. Para as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* os menores valores de concentração normalizada ao fim de 72 horas são verificados para as menores concentrações; no entanto, isto não se verifica para a alga castanha *F. vesiculosus*, onde apesar das remoções serem menores em comparação às restantes algas (cerca de 30% para a maior concentração), as maiores remoções são verificadas para as maiores concentrações. A cinética de remoção aparenta ser mais rápida nos tempos iniciais para as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* e linear para a alga *F. vesiculosus*.

Na Figura 29 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de remoção do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

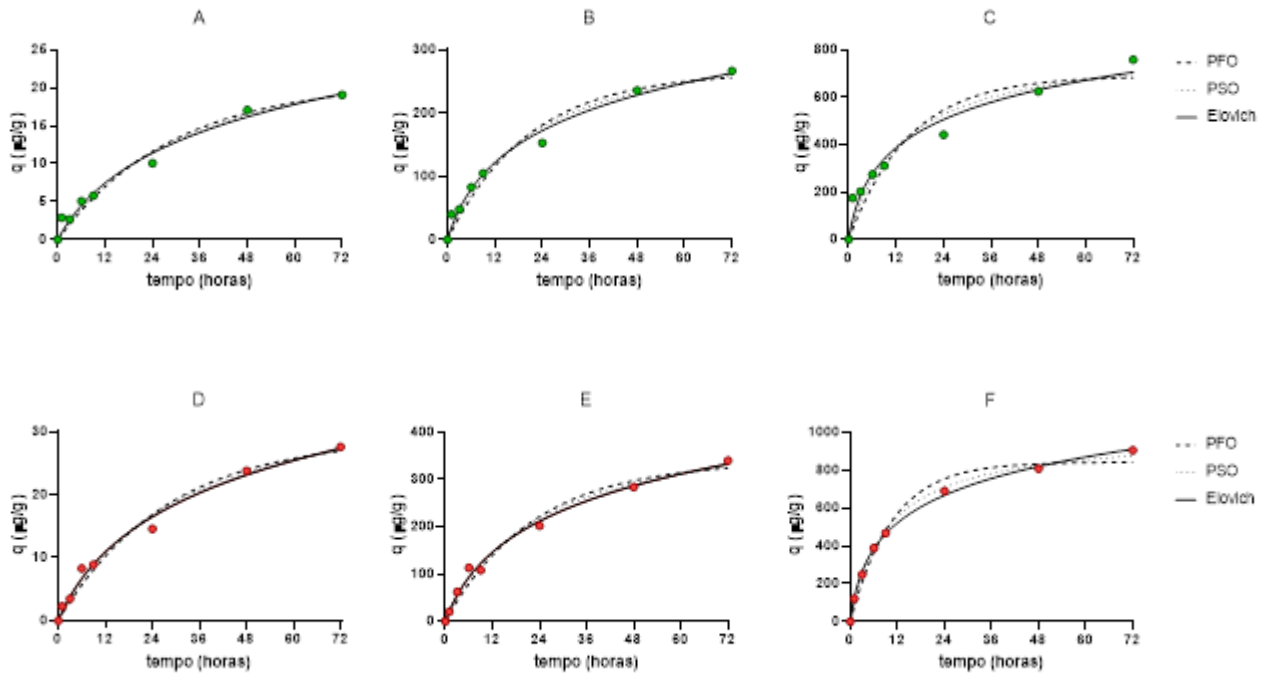


Figura 27 - Modelação cinética do processo de acumulação de Gd na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** -  $10 \mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** -  $157,3 \mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** -  $500 \mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** -  $10 \mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** -  $157,3 \mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** -  $500 \mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 16. Para todas as concentrações testadas, o modelo de Elovich é o que melhor se ajusta às curvas cinéticas de acumulação. Foram obtidos valores de  $R^2$  superiores para a *Gracilaria sp.* ( $0,9893 < R^2 < 0,9987$ ) comparativamente à *U. lactuca* ( $0,9622 < R^2 < 0,9797$ ). Nos ensaios com *Gracilaria sp.*, os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich apresentaram melhores ajustes. Pelo AIC, o modelo de Elovich é o que apresenta maior probabilidade de representar corretamente o processo de acumulação (80,73% de probabilidade para a concentração de  $10 \mu\text{g/L}$ , 91,43% para a concentração de  $157,3 \mu\text{g/L}$  e 98,19% para a concentração de  $500 \mu\text{g/L}$ ).

Tabela 16 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Gd

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	157,3 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	157,3 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	20,7	265	690	29,1	338	842
	k <sub>1</sub>	3,429 x10 <sup>-2</sup>	4,823 x10 <sup>-2</sup>	6,540 x10 <sup>-2</sup>	3,606 x10 <sup>-2</sup>	4,449 x10 <sup>-2</sup>	9,433 x10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9724	0,9646	0,8990	0,9790	0,9773	0,9821
	Sy.x	1,253	19,37	85,45	1,585	20,05	47,26
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	28,2	335	823	39,1	437	922
	k <sub>2</sub>	1,029 x10 <sup>-3</sup>	1,413 x10 <sup>-4</sup>	9,105 x10 <sup>-5</sup>	8,067 x10 <sup>-4</sup>	9,489 x10 <sup>-5</sup>	1,050 x10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9762	0,9769	0,9324	0,9848	0,9864	0,9965
	Sy.x	1,163	15,65	69,88	1,350	15,51	21,03
<b>Elovich</b>	β	0,1154	1,091 x10 <sup>-2</sup>	5,248 x10 <sup>-3</sup>	8,446 x10 <sup>-2</sup>	7,981 x10 <sup>-3</sup>	4,369 x10 <sup>-3</sup>
	α	0,9877	21,28	105,1	1,495	23,07	166,7
	R <sup>2</sup>	0,9797	0,9860	0,9622	0,9893	0,9925	0,9987
	Sy.x	1,075	12,21	52,27	1,128	11,54	12,77

### 3.3.8. Tórbio

Na figura 30 estão representados os resultados obtidos para a remoção de Tb para três concentrações (10, 158,9 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*.

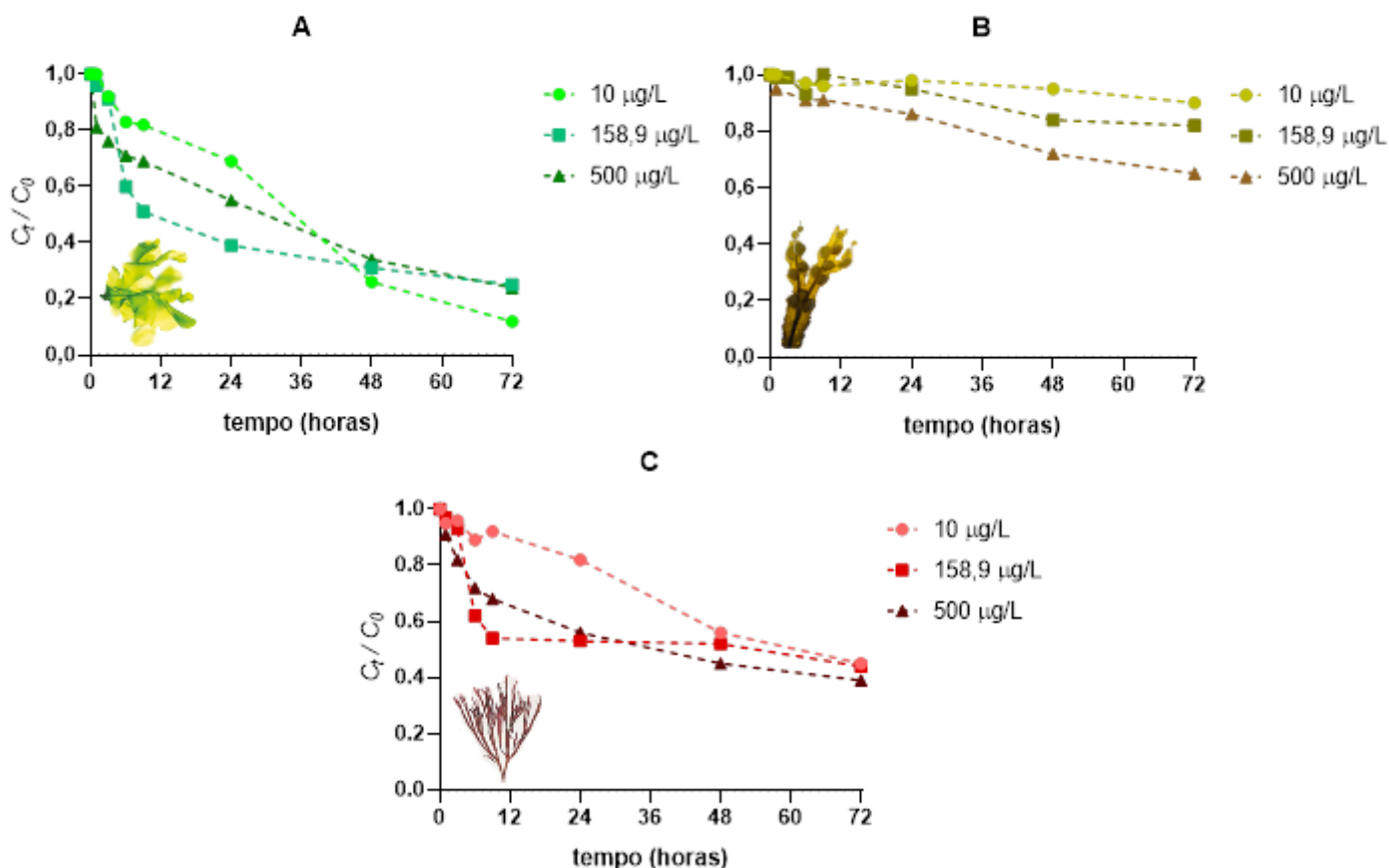


Figura 28 – Variação de  $C_t/C_0$  para o  $Tb$  ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Pode verificar-se a existência de diferenças na eficiência de remoção entre diferentes algas. A alga verde *U. lactuca* atingiu menores valores de  $C_t/C_0$ , com valores de 0,1 para a concentração inicial mais baixa e de 0,2 para as restantes concentrações. A alga vermelha *Gracilaria sp.* teve valores de  $C_t/C_0$  de 0,4 para todas as concentrações. Para estas duas algas, a cinética de remoção é mais rápida nas primeiras 3 horas para a concentração mais elevada. A alga castanha *F. vesiculosus* obteve maiores valores de concentração normalizada ao fim de 72 horas (inferiores a 0,8 apenas para a concentração mais elevada), revelando uma menor capacidade de remoção.

Na Figura 31 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de remoção do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

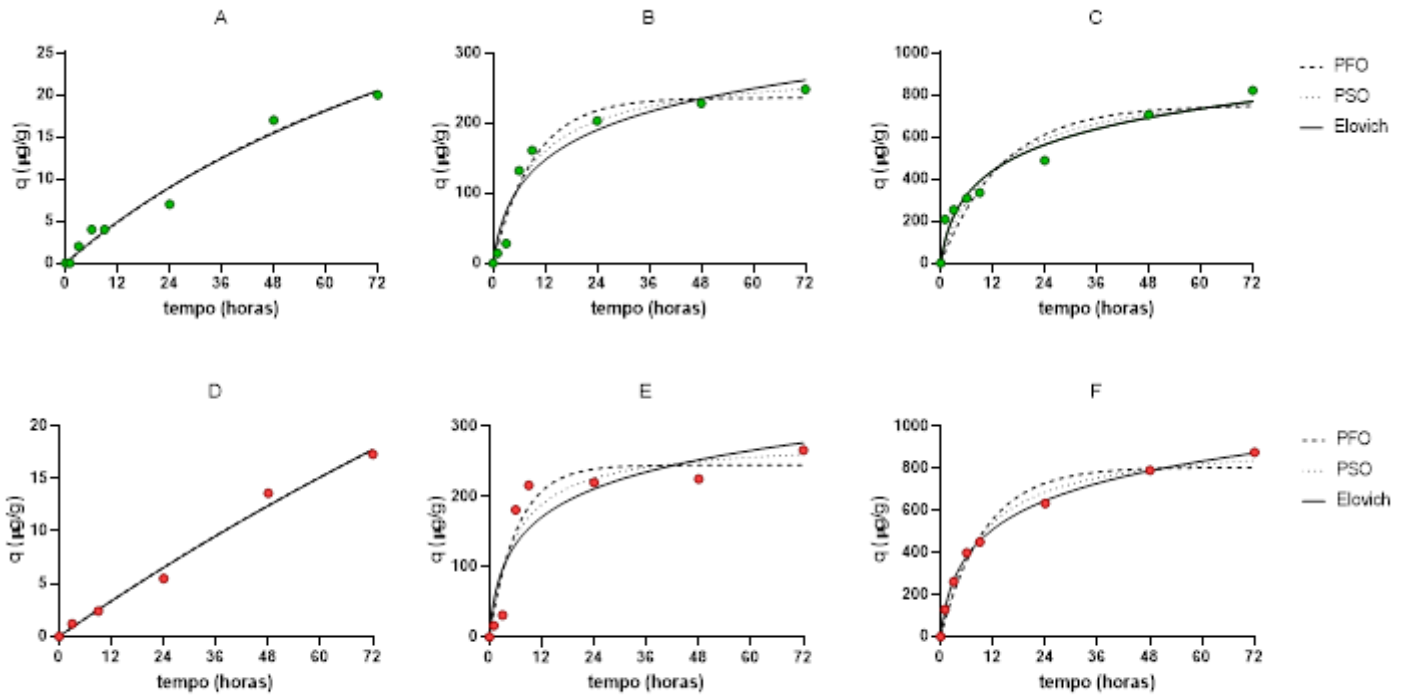


Figura 29 - Modelação cinética do processo de acumulação de Tb na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 158,9  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 158,9  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 17. Para a concentração mais baixa e em ambas as algas, o perfil de acumulação apresenta um comportamento quase linear, tendo os modelos apresentado ajustes semelhantes entre si ( $0,9774 < R^2 < 0,9777$  para *U. lactuca* e  $0,9889 < R^2 < 0,9891$  para *Gracilaria sp.*). Na concentração intermédia, o modelo de pseudo-primeira ordem é aquele que melhor se ajusta à curva cinética de ambas as algas, apresentando pelo AIC uma probabilidade de representar corretamente o processo de acumulação de 63,18% para a *U. lactuca* ( $R^2 = 0,9645$ ) e de 70,96% para a *Gracilaria sp.* ( $R^2 = 0,9133$ ). Para os ensaios com a concentração mais elevada, o modelo que melhor se ajusta é o modelo de Elovich, com uma probabilidade de representar corretamente o processo de acumulação nesta concentração de 91,14% para a *U. lactuca* ( $R^2 = 0,9538$ ) e de 99,99% para a *Gracilaria sp.* ( $R^2 = 0,9992$ ).

Tabela 17 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Tb

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	158,9 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	158,9 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	33,7	236	751	63,1	245	805
	k <sub>1</sub>	1,296 x10 <sup>-2</sup>	0,1067	7,014 x10 <sup>-2</sup>	4,578 x10 <sup>-3</sup>	0,1569	9,865 x10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9777	0,9645	0,8796	0,9891	0,9133	0,9668
	Sy.x	1,234	20,42	101,2	0,8328	34,76	61,09
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	56,5	280	823	121	281	941
	k <sub>2</sub>	1,401 x10 <sup>-4</sup>	3,968 x10 <sup>-4</sup>	9,505 x10 <sup>-5</sup>	1,963 x10 <sup>-5</sup>	6,102 x10 <sup>-4</sup>	1,192 x10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9775	0,9594	0,9173	0,9890	0,8917	0,9897
	Sy.x	1,240	21,84	83,83	0,8365	38,87	34,02
<b>Elovich</b>	β	4,333 x10 <sup>-2</sup>	1,486 x10 <sup>-2</sup>	5,154 x10 <sup>-3</sup>	1,717 x10 <sup>-2</sup>	1,642 x10 <sup>-2</sup>	4,733 x10 <sup>-3</sup>
	α	0,4592	44,45	139,4	0,2882	78,60	179,1
	R <sup>2</sup>	0,9774	0,9378	0,9538	0,9889	0,8494	0,9992
	Sy.x	1,243	27,04	62,64	0,8400	45,83	9,529

### 3.3.9. Disprósio

Na figura 32 estão representados os resultados obtidos para a remoção de Dy para três concentrações (10, 162,5 e 500 µg/L) ao longo de 72 horas com *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *Gracilaria sp.*.



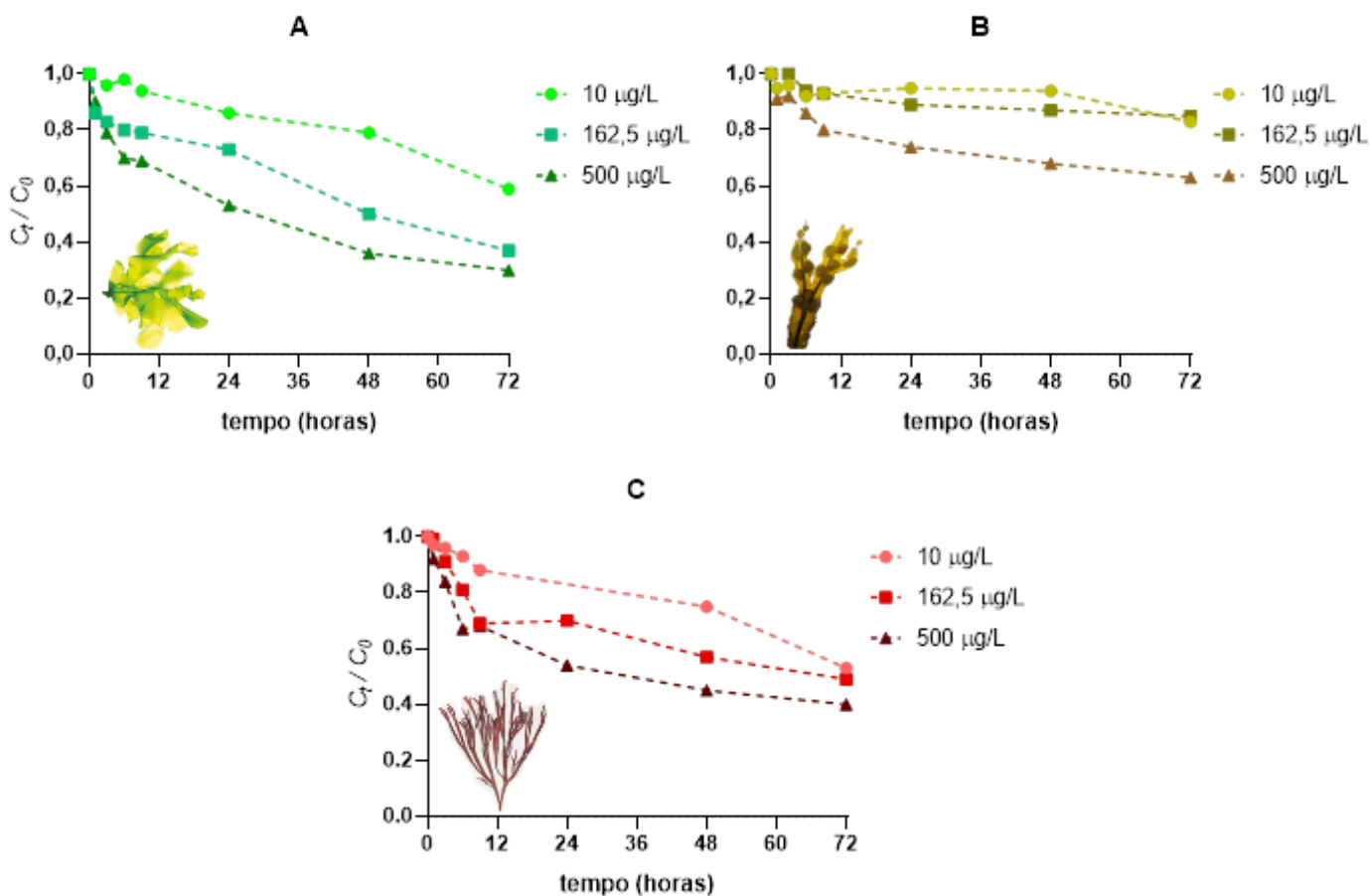


Figura 30 – Variação de  $C_t/C_0$  para o Dy ao longo do tempo para as algas: **A** - *U. lactuca*; **B** - *F. vesiculosus*; **C** - *Gracilaria sp.*

Verifica-se que, para as três algas, o valor de  $C_t/C_0$  ao fim de 72 horas é menor para a concentração de 500 µg/L, revelando uma maior capacidade de remoção na presença de mais elemento em solução. A maior remoção foi obtida com *U. lactuca*, tendo sido atingidos valores de  $C_t/C_0$  de 0,3 para a maior concentração, comparativamente aos 0,4 e 0,6 obtidos para a mesma concentração com as algas *Gracilaria sp.* e *F. vesiculosus*. Para as três algas, a cinética de remoção é mais rápida nas primeiras 12 horas nos ensaios com maior concentração do elemento.

Na Figura 33 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos aos perfis de remoção do elemento pelas algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, expressos em massa do elemento na alga ( $q$ ) ao longo do tempo.

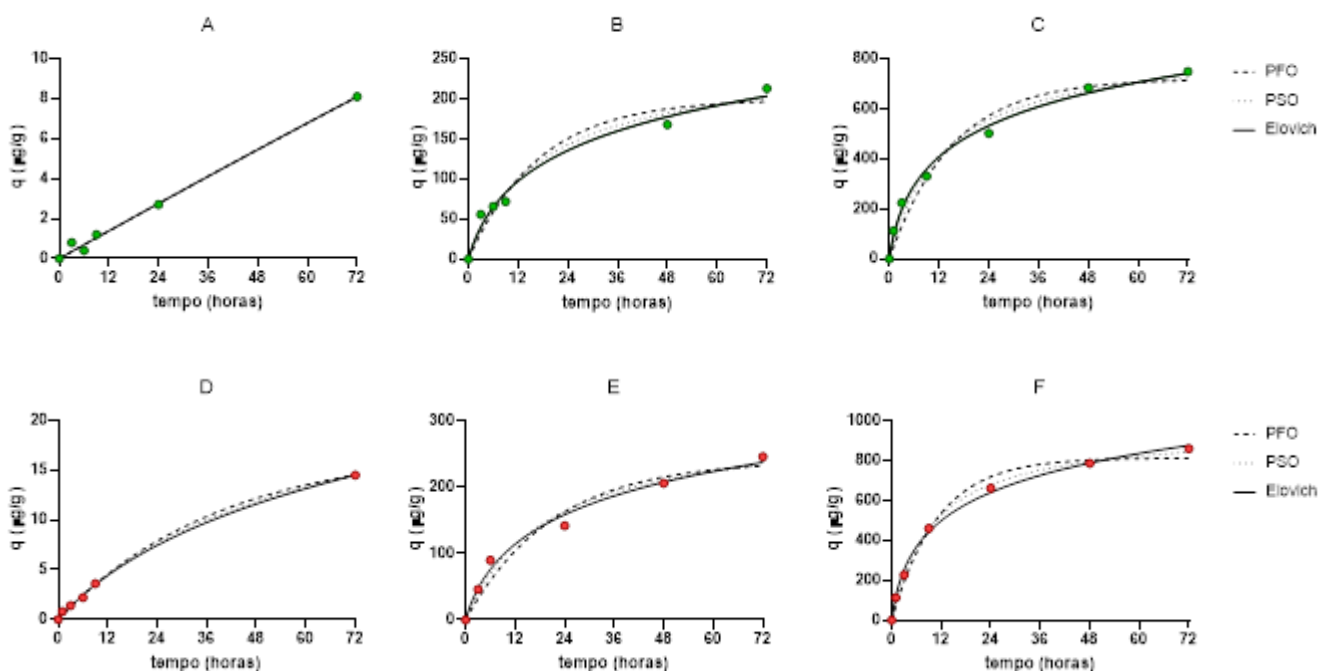


Figura 31 - Modelação cinética do processo de acumulação de Dy na alga ( $q$ ) ao longo do tempo. **A** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **B** - 162,5  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **C** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *U. lactuca*; **D** - 10  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **E** - 162,5  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*; **F** - 500  $\mu\text{g/L}$  e *Gracilaria sp.*

Os parâmetros detalhados dos ajustes cinéticos estão na Tabela 18. Para a concentração de 10  $\mu\text{g/L}$  com *U. lactuca*, o comportamento linear do processo de acumulação nestas condições não permitiu obter um modelo para a cinética de acumulação. Para as restantes concentrações, o modelo de Elovich é o que melhor representa o processo de acumulação para a *U. lactuca* ( $R^2 = 0,9818$  para a concentração de 158,9  $\mu\text{g/L}$  e  $R^2 = 0,9928$  para a concentração de 500  $\mu\text{g/L}$ ). Pelo AIC, este modelo apresenta uma probabilidade de 80,65% e de 97,92% de representar corretamente o processo de acumulação de Dy em *U. lactuca* para as concentrações de 158,9  $\mu\text{g/L}$  e 500  $\mu\text{g/L}$ . Para a acumulação em *Gracilaria sp.* foram obtidos valores de  $R^2$  superiores a 0,95 em todos os modelos para todas as condições ( $0,9582 < R^2 < 0,9986$ ). Para a concentração de 158,9  $\mu\text{g/L}$ , o modelo que melhor se ajusta ao processo é o de Elovich ( $R^2 = 0,9878$ ,  $Sy.x = 11,66$ ), com uma probabilidade de o representar corretamente de 89,24% pelo critério de AIC. Já para a concentração de 500  $\mu\text{g/L}$ , o modelo que melhor se ajusta ao processo é o de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,9981$ ,  $Sy.x = 16,28$ ), com uma probabilidade de o representar corretamente de 69,11% pelo critério de AIC.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de PFO, PSO e de Elovich para o elemento Dy

		<i>U. lactuca</i>			<i>Gracilaria sp.</i>		
		10 µg/L	158,9 µg/L	500 µg/L	10 µg/L	158,9 µg/L	500 µg/L
<b>PFO</b>	q <sub>e</sub>	126	200	719	17,3	240	815
	k <sub>1</sub>	9,250 x10 <sup>-4</sup>	5,846 x10 <sup>-2</sup>	6,616 x10 <sup>-2</sup>	2,539 x10 <sup>-2</sup>	4,718 x10 <sup>-2</sup>	8,962 x10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9931	0,9563	0,9597	0,9985	0,9582	0,9869
	Sy.x	0,2828	18,45	62,59	0,2321	21,57	42,63
<b>PSO</b>	q <sub>e</sub>	243	252	852	26,2	295	957
	k <sub>2</sub>	1,966 x10 <sup>-6</sup>	2,173 x10 <sup>-4</sup>	9,196 x10 <sup>-5</sup>	6,571 x10 <sup>-4</sup>	1,765 x10 <sup>-4</sup>	1,072 x10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9931	0,9708	0,9783	0,9986	0,9753	0,9981
	Sy.x	0,2828	15,10	45,90	0,2298	16,59	16,28
<b>Elovich</b>	β	8,261 x10 <sup>-3</sup>	1,483 x10 <sup>-2</sup>	5,026 x10 <sup>-3</sup>	0,1036	1,278 x10 <sup>-2</sup>	4,507 x10 <sup>-3</sup>
	α	0,1163	18,20	112,1	0,4680	21,54	157,2
	R <sup>2</sup>	0,9931	0,9818	0,9928	0,9986	0,9878	0,9976
	Sy.x	0,2828	11,90	26,47	0,2273	11,66	18,27

### 3.4. Comparação da remoção de cada elemento pelas diferentes macroalgas

Com o objetivo de comparar o processo de bioacumulação de terras raras para as diferentes macroalgas, avaliou-se a variação da concentração normalizada de cada elemento ao longo do tempo para as 6 algas testadas e para a concentração de exposição de 10 µg/L. Os resultados obtidos para as restantes concentrações serão apresentados sob a forma de tabelas onde serão incluídos os valores de % de remoção ao fim de 72 horas e identificadas as melhores algas para a remoção de cada elemento.

A Figura 34 apresenta, para a menor concentração de cada elemento estudado, a variação da concentração normalizada (Ct/C0) ao longo do tempo para 6 algas: *U. instestinalis*, *U. lactuca*, *F. spiralis*, *F. vesiculosus*, *Gracilaria sp.* e *O. pinnatifida*.

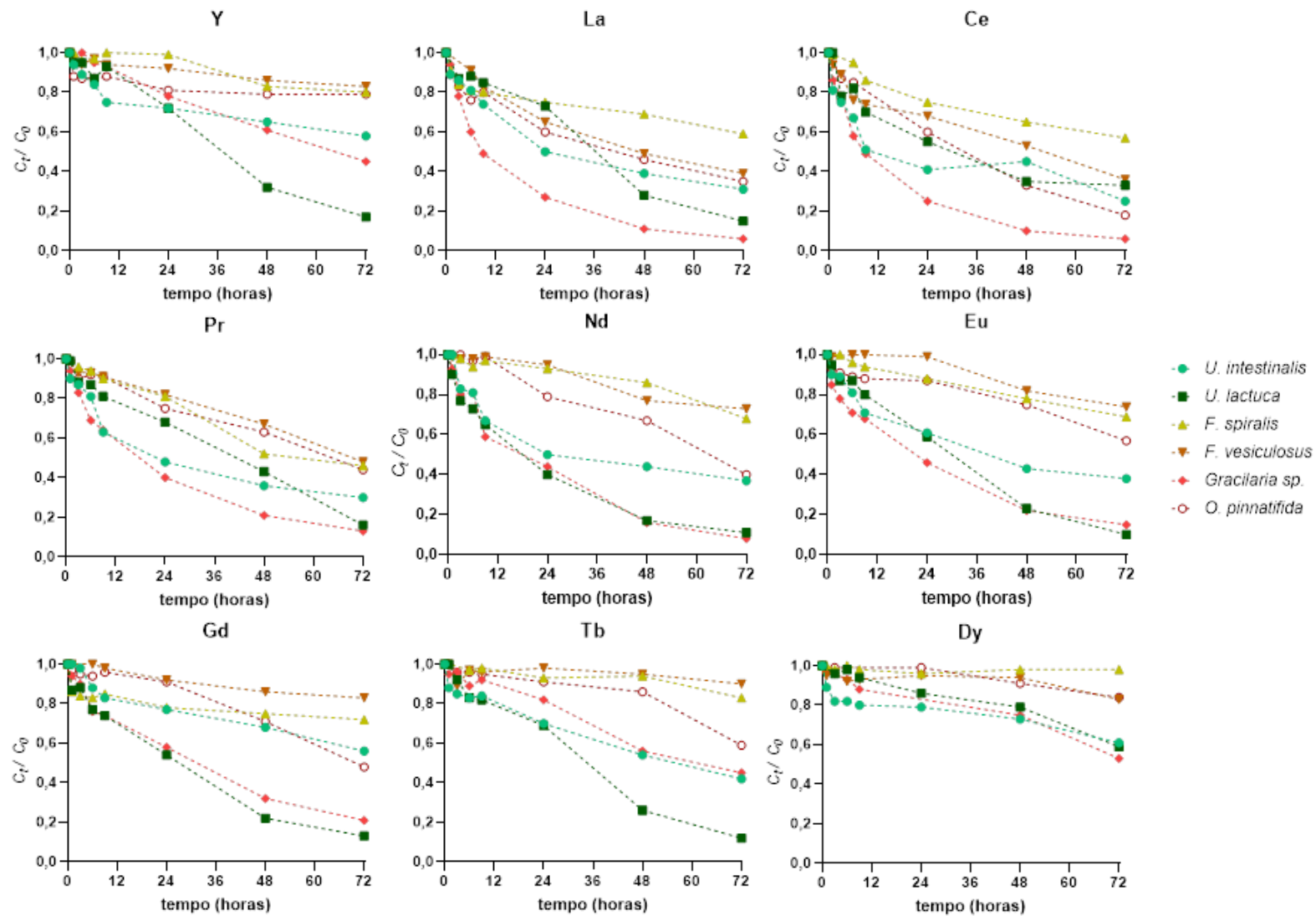


Figura 32 – Variação de  $C_t/C_0$  ao longo do tempo em soluções monoelementares com  $10 \mu\text{g/L}$  de cada elemento de estudo para as diferentes algas

Para a maior parte dos elementos, as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* são as que atingem menores valores de Ct/C0. A exceção a este comportamento é a remoção de Ce por *U. lactuca*, que estabiliza após 48 horas, obtendo remoções menores ao fim de 72 horas comparativamente a outras algas.

As algas castanhas *F. spiralis* e *F. vesiculosus* apresentam comportamentos semelhantes, sendo que as diferenças obtidas entre elas ao fim de 72 horas nunca foram superiores a 25%. Geralmente, a *U. lactuca* apresenta remoções superiores às verificadas na *U. intestinalis*, enquanto a que *Gracilaria sp.* apresenta também remoções superiores às da *O. Pinnatifida*.

Para todos os elementos (com a exceção do Ce), é possível subdividir as remoções verificadas entre grupos distintos de algas de acordo com a sua capacidade de remoção. Como exemplo, este comportamento é verificado para o Nd, onde ambas as algas castanhas atingiram valores de Ct/C0 de 0,7, enquanto que a *U. intestinalis* e a *O. Pinnatifida* atingiram valores de 0,4 e a *U. lactuca* e a *Gracilaria sp.* valores de 0,1. Outros exemplos deste comportamento são também verificados para os elementos Y, Eu, Gd e Tb. As menores diferenças entre algas foram verificadas para os elementos Pr e Dy, sendo que foi para o Dy que se verificaram também as menores remoções.

Na Tabela 19 estão representadas as % de remoção obtidas para a concentração equimolar de cada elemento, para as diferentes algas ao fim de 72 horas.

Tabela 19 - Percentagem de remoção de cada elemento para t=72 horas, para a concentração equimolar de 1 µmol/L para as 6 algas estudadas

% Remoção t=72h	<i>U.</i> <i>intestinalis</i>	<i>U.</i> <i>lactuca</i>	<i>F.</i> <i>spiralis</i>	<i>F.</i> <i>vesiculosus</i>	<i>Gracilaria</i> <i>sp.</i>	<i>O.</i> <i>Pinnatifida</i>	<b>Melhor alga</b>
Elemento							
Y	40	86	30	18	39	10	<i>U. lactuca</i>
La	63	79	41	67	83	69	<i>Gracilaria sp.</i>
Ce	69	74	46	70	92	84	<i>Gracilaria sp.</i>
Pr	42	77	35	55	83	38	<i>Gracilaria sp.</i>
Nd	57	79	36	51	73	35	<i>U. lactuca</i>
Eu	57	81	18	73	25	33	<i>U. lactuca</i>
Gd	54	82	20	23	67	30	<i>U. lactuca</i>
Tb	49	75	26	18	56	20	<i>U. lactuca</i>
Dy	44	63	35	15	51	13	<i>U. lactuca</i>

Verifica-se um comportamento consistente entre a concentração mais baixa e a concentração equimolar, sendo que as melhores algas para a remoção dos elementos

estudados são a *U. lactuca* e a *Gracilaria sp.*. As duas algas altamente eficazes na remoção destes elementos da solução, obtendo remoções superiores a 50%, à exceção do Y e do Eu. Para estes elementos a *U. lactuca* supera a capacidade de remoção da *Gracilaria sp.*. A alga verde *U. intestinalis* revelou-se também capaz de remover todos os elementos estudados, atingindo sempre valores de remoção entre os 40% e os 70%. A alga vermelha *O. Pinnatifida* apenas demonstrou capacidade de remoção superior a 40% para o Ce e La. Para a concentração equimolar existem diferenças entre as duas algas castanhas, tendo a *F. vesiculosus* demonstrado maior afinidade para os elementos considerados mais leves (La, Ce, Pr, Nd e Eu).

Na Tabela 20 estão representadas as % de remoção obtidas para a concentração de 500 µg/L de cada elemento, para as diferentes algas ao fim de 72 horas.

Tabela 20 – Percentagem de remoção de cada elemento para t=72 horas para a concentração de 500 µg/L pelas 6 algas estudadas

% Remoção t=72h	<i>U.</i> <i>intestinalis</i>	<i>U.</i> <i>lactuca</i>	<i>F.</i> <i>spiralis</i>	<i>F.</i> <i>vesiculosus</i>	<i>Gracilaria</i> <i>sp.</i>	<i>O.</i> <i>Pinnatifida</i>	Melhor alga
Elemento							
Y	40	68	28	29	35	15	<i>U. lactuca</i>
Ce	58	68	30	57	91	71	<i>Gracilaria sp.</i>
Pr	65	73	54	76	89	79	<i>Gracilaria sp.</i>
Nd	60	71	55	70	64	58	<i>U. lactuca</i>
Eu	69	71	33	39	70	29	<i>Gracilaria sp.</i>
Gd	57	72	31	32	65	26	<i>U. lactuca</i>
Tb	51	76	41	35	61	23	<i>U. lactuca</i>
Dy	34	70	39	37	60	19	<i>U. lactuca</i>

A tabela evidencia que as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.* conseguem remover grandes quantidades destes elementos da solução, tendo-se obtido % de remoção superiores a 60% para todos os elementos (à exceção do Y para a *Gracilaria sp.*). A alga verde *U. intestinalis* comportou-se de maneira semelhante à concentração equimolar, tendo removido todos os elementos estudados, atingindo valores de remoção entre os 30% e os 70%. O comportamento verificado para as duas algas castanhas foi também semelhante ao anterior, tendo a *F. vesiculosus* demonstrado maior afinidade para os elementos considerados mais leves (Ce, Pr e Nd). No geral, as remoções obtidas para as algas castanhas são baixas, rondando valores na ordem dos 30% para a maior parte dos elementos. A alga vermelha *O. Pinnatifida* é normalmente a menos eficaz, destacando-se apenas na remoção de Ce e Pr, com remoções superiores a 60%.

## **4. Discussão**

### **4.1. Concentração base de terras raras no tecido das algas**

A concentração base de terras raras nas algas recolhidas de campo revela que as algas não estão normalmente expostas a grandes concentrações de terras raras no meio onde foram recolhidas. No entanto, verifica-se a presença de alguns destes elementos nas algas *U. intestinalis* e *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*. Estas algas foram também as que se revelaram melhores acumuladoras de terras raras nos ensaios de bio-sorção. Uma possível explicação para o facto da *U. intestinalis* de campo apresentar maiores concentrações base de terras raras do que a *U. lactuca*, mesmo quando esta apresentou piores remoções nos ensaios de bio-sorção é o facto de estas algas terem sido recolhidas em locais diferentes da Ria de Aveiro. Enquanto que a *U. lactuca* foi recolhida perto da embocadura, onde existe uma grande influência da diluição causada pela entrada da maré, a *U. intestinalis* foi recolhida a montante, onde a influência da maré não é tão evidente. Para além disto, no local de recolha da *U. intestinalis* verificou-se a existência de descargas provenientes de campos agrícolas. Estas podem ser uma possível fonte de contaminação de terras raras, nomeadamente através da lixiviação de fertilizantes, como já foi demonstrado por autores como Otero et al. (2005).

### **4.2. Remoção de terras raras pelas diferentes algas**

As algas testadas demonstraram capacidade de remover os nove elementos testados de soluções mono-elementares para concentrações entre os 10 e os 500 µg/L. Embora a informação acerca da capacidade de macroalgas vivas para a sorção de terras raras seja ainda escassa, Jacinto et al. (2018) já tinham verificado a capacidade de *Gracilaria gracilis* viva de remover Y, La, Ce, Nd e Eu de soluções multielementares com uma concentração de 500 µg/L.

Foram verificadas diferenças na capacidade de remoção entre algas para o mesmo elemento, assim como entre elementos para a mesma alga. Através da Figura 35 é possível avaliar estas diferenças utilizando todos os resultados obtidos para t=72 horas.

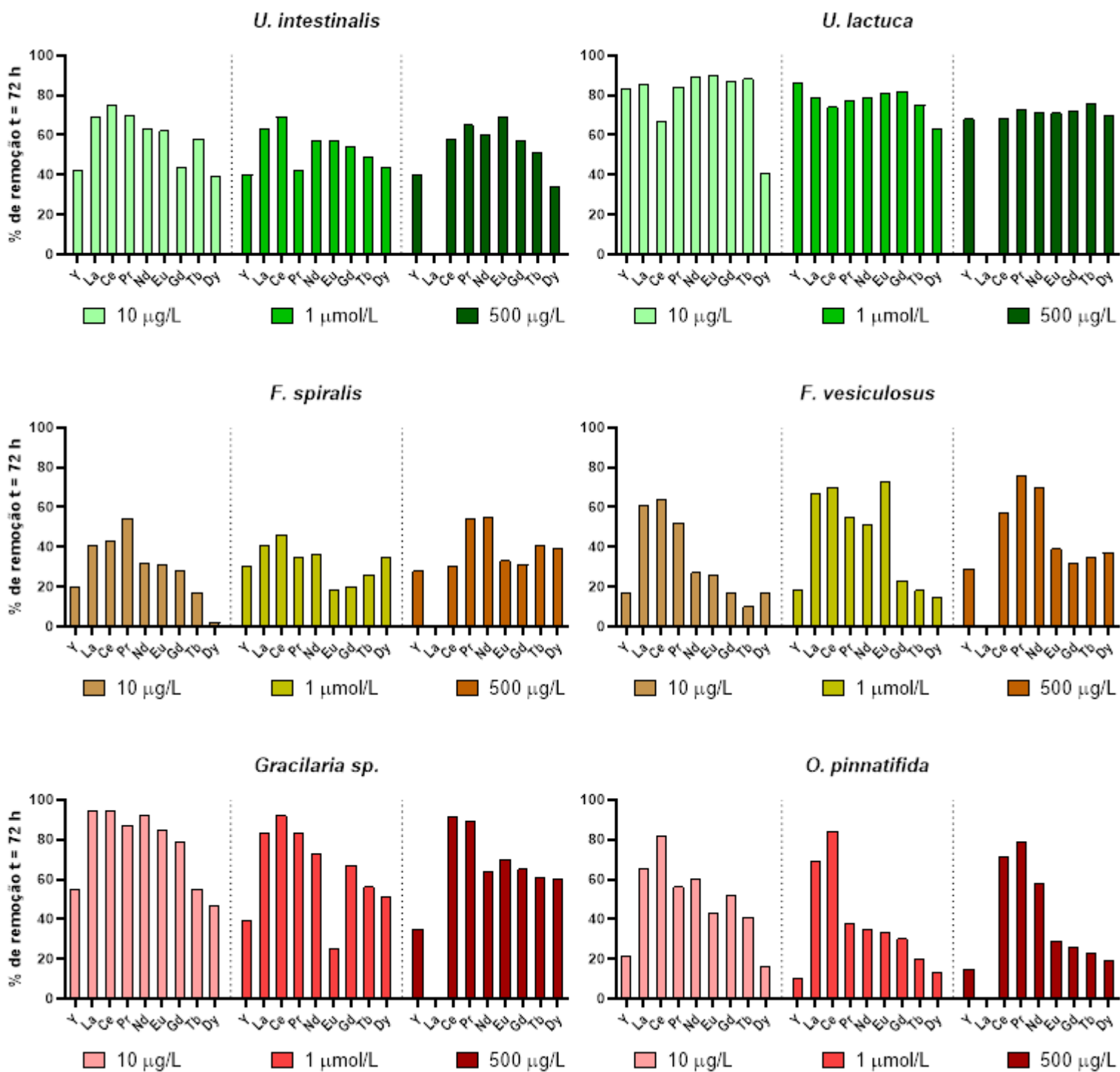


Figura 33 – Percentagem de remoção após 72 horas para cada elemento testado por parte de cada alga

Embora apresentem diferenças, todas as algas mostraram capacidade de remover a maioria das terras raras testadas. O aumento da concentração influencia pouco o valor final da % de remoção ao fim de 72 horas. Este comportamento pode revelar que o processo de



sorção é influenciado pela existência um gradiente de concentração entre a solução e a alga. Pode concluir-se que não foi atingida a saturação da superfície das algas, sendo que a quantidade de elemento acumulado na alga será tanto maior quanto maior for a concentração inicial, até ser obtido um equilíbrio químico. Xu et al. (2011) testaram a adsorção de  $\text{La}^{3+}$  por *Agrobacterium sp.* e verificaram que para concentrações iniciais de 5 e 10 mg/L a % de remoção aumentava continuamente, enquanto que para uma concentração inicial de 15 mg/L se verificava um decréscimo na % de remoção, concluindo assim que a capacidade de sorção tinha sido excedida. Sendo que a % de remoção obtida pelas algas não diminuiu com o aumento da concentração nas condições testadas, é possível que as algas sejam capazes de remover estes elementos a partir de soluções ainda mais concentradas. Para além disto, desde que a solução não se revele tóxica para as algas e o crescimento das algas não seja comprometido, estas poderão crescer continuamente, criando novos locais de ligação onde as terras raras se podem associar (Henriques et al., 2015). Isto pode revelar-se uma vantagem relativamente à utilização de biomassa morta para a recuperação destes elementos. Existem vários estudos na literatura que utilizam biomassa morta de algas para a remoção de alguns destes elementos (Das & Das, 2013). No entanto, estudos que utilizem biomassa viva são praticamente inexistentes, principalmente devido ao facto da utilização de organismos vivos ser considerada ineficiente e desvantajosa. Os resultados obtidos revelam um cenário otimista que contraria esta perceção, não só pelos elevados valores de remoção obtidos, como também pela simplicidade do procedimento experimental.

Foram obtidas as melhores remoções para as algas *U. lactuca* e *Gracilaria sp.*, embora a alga *U. intestinalis* tenha também demonstrado boas remoções para todos os elementos. Ambas as algas castanhas, assim como a *O. pinnatifida* revelaram menor capacidade de remoção para a maior parte dos elementos. As diferenças verificadas entre espécies de macroalgas podem ser devidas a diversos fatores. A taxa de crescimento da macroalga é um destes fatores, pois aumenta o número de locais de ligação onde se pode ligar o sorbato (Kumar et al., 2016). Deste modo, é natural que uma alga como *U. lactuca*, conhecida por apresentar elevadas taxas de crescimento (Vermaat & Sand-Jensen, 1987), apresente elevada capacidade de remoção. Também a sua estrutura fina (com uma espessura correspondente a apenas um número reduzido de células) garante-lhe uma elevada área superficial, o que facilita o contacto com a solução e conseqüentemente com o sorbato. A elevada capacidade de sorção desta alga para outros elementos como metais potencialmente

tóxicos já tinha sido estudada (Henriques et al., 2015), pelo que se pode considerar que esta alga é um bom sorvente universal, com potenciais aplicações não só na remediação de sistemas contaminados como também na recuperação de elementos com elevado valor económico. Entre as algas vermelhas, a *Gracilaria sp.* foi a que apresentou maiores remoções. Embora apresente um crescimento lento, a elevada área superficial da *Gracilaria sp.*, consequência da sua estrutura ramificada, pode também justificar a sua elevada capacidade de remoção destes elementos. Jacinto et al. (2018) já tinham verificado a capacidade de *Gracilaria gracilis* de remover alguns destes elementos (Y, La, Ce, Nd e Eu) em ensaios multielementares. Os resultados obtidos para ambas as algas castanhas *F. spiralis* e *F. vesiculosus* revelam uma baixa capacidade de remoção de terras raras comparativamente às algas verdes e à *Gracilaria sp.*. Estes resultados são inesperados quando comparados ao que se encontra descrito na literatura, pois a maior parte dos estudos de sorção que utilizam biomassa morta de algas para a remoção de contaminantes descrevem as algas castanhas como o sorvente ideal. Isto é devido principalmente à composição destas algas, que inclui alginatos na sua parede celular, cujo conteúdo pode variar entre 10% e 40% do peso seco total da alga (Percival & McDowell, 1967). Esta discrepância que se verifica relativamente ao que está disponível na literatura pode dever-se ao facto de que quando se usa a alga viva para a remoção de um dado contaminante, a estrutura compacta (e consequente menor área superficial), pode limitar a ligação dos elementos em solução ao tecido da alga. Assim sendo, pode dizer-se que será mais vantajosa a utilização de biomassa morta de *F. spiralis* e de *F. vesiculosus* ao invés da alga viva para a remoção de terras raras. Entre estas duas algas, as maiores % de remoção foram obtidas pela *F. vesiculosus*. Isto pode dever-se ao facto desta alga apresentar maior teor em alginatos comparativamente à *F. spiralis* (Black, 1949).

Foram verificadas também diferenças na remoção entre elementos para a mesma alga. Este comportamento reflete a afinidade de diferentes elementos a cada alga (Figura 35). Por exemplo, as % de remoção após 72 horas obtidas para a *U. lactuca* não apresentam variações relevantes entre si para a maior parte dos elementos, embora se verifique uma maior dificuldade na remoção de Dy para as concentrações mais baixas. Para as algas castanhas pode verificar-se a existência de uma maior afinidade para os lantanídeos com menor número atómico (La – Eu), especialmente para a *F. vesiculosus*. Estes elementos, correspondentes ao grupo das terras raras leves, possuem menor massa atómica e maior raio iónico, o que pode facilitar a sua sorção. O efeito do aumento da massa atómica e diminuição

do raio iónico (contração dos lantanídeos) ao longo do grupo dos lantanídeos pode ser facilmente observado nas remoções obtidas para as algas vermelhas *Gracilaria sp.* e *O. pinnatifida*. Nestas algas verifica-se uma tendência decrescente na % de remoção à medida que se percorre o grupo dos lantanídeos. Também o Y, considerado uma terra rara pesada, apresenta remoções muito inferiores às verificadas para as terras raras leves. Um comportamento semelhante foi verificado por Ishii et al. (2006), quando testaram a capacidade da microalga *Euglena gracilis* para remover terras raras em solução. Neste estudo, para uma concentração inicial de 10 µg/L, não se verificaram diferenças na remoção entre elementos das terras raras leves, mas verificou-se uma diminuição da remoção para as terras raras pesadas com o aumento do número atómico. De um modo geral, à exceção da *U. lactuca*, todas as algas apresentam afinidades diferentes para elementos diferentes. Para a concentração de 500 µg/L com *U. lactuca* não se verificam diferenças entre elementos, podendo esta alga ser considerada um sorvente universal para os elementos testados.

Em termos de possível aplicação para a recuperação de terras raras, a *U. lactuca* destaca-se como sorvente relativamente às restantes algas, não só devido às elevadas % de remoção que obteve, mas também devido um leque de outros fatores: foi a alga que se revelou mais resistente às condições laboratoriais, apresenta maiores taxas de crescimento de acordo com a literatura e existe abundantemente no ambiente. Para além disto, a cultura deste tipo de alga está bem documentada e apresenta elevadas taxas de produção (Bruhn et al., 2011).

Em termos de perfis de remoção, é possível observar que para as algas que melhor removeram os elementos em estudo (*U. lactuca* e *Gracilaria sp.*), o processo de sorção pode de um modo geral ser dividido em duas fases: numa remoção rápida para os tempos iniciais, seguida de uma atenuação da remoção nos tempos seguintes. A elevada taxa de remoção nos tempos iniciais corresponde principalmente a processos de sorção físico-químicos na superfície das algas, sem que haja transporte ativo para dentro das células (Desaunay & Martins, 2014) e pode ser atribuída ao forte gradiente de concentração inicial presente entre a solução (contaminada com o elemento) e a superfície da alga (isenta do elemento) (Henriques et al., 2015). Seguidamente, o elemento passa a ser lentamente incorporado nas células da alga através de mecanismos de transporte ativo (absorção). Dentro da célula da alga, os metais podem ser armazenados dentro de organelos ou ainda sequestrados por biomoléculas como metalotioneínas (Kumar et al., 2016).

Os mecanismos mais frequentemente associado com a sorção de contaminantes por macroalgas são a troca iônica e a formação de complexos. Embora não seja possível inferir a atuação de um mecanismo unicamente através do ajuste de um modelo cinético, estes continuam a ser uma ferramenta valiosa na compreensão dos mecanismos de sorção. Na tabela 21 estão descritos os modelos que melhor se ajustaram à acumulação de cada elemento para cada concentração.

Tabela 21 – Modelos que apresentaram os melhores ajustes para cada concentração

Melhor ajuste	U. lactuca			Gracilaria sp.		
	10 µg/L	1 µmol/L	500 µg/L	10 µg/L	1 µmol/L	500 µg/L
<b>Y</b>	PFO	Elovich	Elovich	PSO	PSO	PSO
<b>La</b>	PFO	Elovich		PSO	PSO	
<b>Ce</b>	Elovich	Elovich	PFO	PSO	PSO	PSO
<b>Pr</b>	Elovich	Elovich	PFO	Elovich	Elovich	PSO
<b>Nd</b>	Elovich	Elovich	PFO	Elovich	Elovich	Elovich
<b>Eu</b>	PFO	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich
<b>Gd</b>	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich
<b>Tb</b>	PFO	PFO	Elovich	Elovich	PFO	Elovich
<b>Dy</b>	PFO	Elovich	Elovich	Elovich	PSO	Elovich

Para ambas as algas, o modelo de Elovich é o que mais frequentemente se ajusta ao processo de acumulação. No entanto, para a *U. lactuca* também foram verificados bons ajustes com o modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto que para a *Gracilaria sp.* também foram verificados bons ajustes com o modelo de pseudo-segunda ordem. A obtenção de melhores ajustes com o modelo de Elovich revela uma sorção onde estão a atuar diferentes mecanismos de sorção (geralmente de natureza química). Por outro lado, a obtenção de bons ajustes com o modelo de pseudo-primeira ordem indica uma sorção simples, tipicamente através de um único mecanismo. Com esta informação é possível concluir que a sorção de terras raras por *U. lactuca* é geralmente um processo heterogéneo onde podem atuar diversos mecanismos, no entanto, é possível que existam circunstâncias onde esta é dominada por apenas um mecanismo. A sorção de terras raras por *Gracilaria sp.* é mais complexa, sendo que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que pior se ajusta a grande parte das condições.

Isto revela que a sorção nesta alga ocorre através da atuação de diversos mecanismos em simultâneo, tipicamente de natureza química. Estes resultados são concordantes com aqueles obtidos por Jacinto et al. (2018) que obtiveram melhores ajustes com o modelo de Elovich para a sorção de terras raras com *G. gracilis*.

### **4.3. Macroalgas como uma biotecnologia para a recuperação de terras raras**

Os resultados obtidos demonstram que a utilização de macroalgas vivas para a recuperação de terras raras a partir de efluentes contaminados pode ser uma alternativa ecologicamente sustentável às tecnologias atualmente aplicadas. De momento já existe na literatura um foco na recuperação de terras raras a partir de diversos sorventes (Anastopoulos et al., 2016). Grande parte destes sorventes incluem resinas, nanomateriais, nanopartículas, entre outros materiais sintéticos. Geralmente estes materiais apresentam elevados custos de síntese, que também origina resíduos que podem ser eles próprios prejudiciais para o ambiente. Estes fatores são fortes condicionantes na aplicação destes materiais a uma escala industrial, refletida pelas baixas taxas de reciclagem de terras raras que são normalmente verificadas. As algas, não só podem ser obtidas do ambiente em grandes quantidades ou cultivadas em aquacultura, como são capazes de assimilar CO<sub>2</sub> durante a fotossíntese, reduzindo assim a pegada de carbono destas tecnologias. A elevada afinidade de *U. lactuca* pelos elementos testados, a sua elevada taxa de crescimento e a sua fácil acessibilidade fazem desta alga um sorvente ideal na recuperação de terras raras a partir de soluções contaminadas. Os resultados obtidos para a *Gracilaria sp.* revelam que esta alga é também uma boa alternativa, no entanto, a sua baixa taxa de crescimento pode eventualmente revelar-se uma desvantagem quando comparada a outros biossorventes.

## 5. Conclusões e trabalho futuro

A crescente preocupação com a estabilidade do mercado de terras raras potenciou o desenvolvimento de diversas tecnologias para a recuperação destes elementos. No entanto, a aplicabilidade destas tecnologias a uma escala industrial é ainda muito reduzida. Os resultados obtidos permitiram verificar que a utilização de macroalgas vivas na remoção de elementos do grupo das terras raras é uma alternativa eficiente e ecologicamente sustentável às tecnologias já existentes. De todas as algas testadas, a *U. lactuca* e a *Gracilaria sp.* foram as que se destacaram como melhores sorventes pelas elevadas remoções que apresentaram. Não foi atingido o ponto de saturação das algas e a % de remoção não sofreu reduções relevantes com o aumento da concentração inicial. A sorção destes elementos é um processo complexo, onde atuam geralmente vários mecanismos, no entanto, as diferenças verificadas entre algas devem estar relacionadas principalmente com as diferentes áreas superficiais, sendo que algas com maior área superficial obtiveram maiores remoções.

Como trabalho futuro propõe-se o estudo do processo de sorção de terras raras com algas sob diferentes condições de pH, temperatura e força iónica, sendo estes parâmetros considerados fundamentais na compreensão dos processos de sorção. Propõe-se também uma melhor caracterização das algas utilizadas, através de técnicas como FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) e SEM (Scanning Electron Microscopy), assim como a avaliação das taxas de crescimento. É também relevante testar a capacidade de sorção para concentrações iniciais mais elevadas de modo a conhecer o ponto de saturação das algas utilizadas. Por último propõe-se a realização de ensaios de maior escala, de modo a garantir a aplicabilidade desta biotecnologia a nível industrial.

## 6. Bibliografia

- Aksu, Z., & Donmez, G. (2005). Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of *Candida tropicalis*. *Process Biochemistry*, 40, 2443–2454.
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., & Lima, E. C. (2016). Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 954–962.
- Andersen, R. A. (1992). Diversity of eukaryotic algae. *Biodiversity and Conservation*, 1, 267–292.
- Atkinson, M. J., & Bingman, C. (2010). Elemental composition of commercial seasalts. *Journal of Aquaculture and Aquatic Sciences*, VIII (2), 39–43.
- Bade, Roger, 2010, Rare earths review—Is the hype justified?: Libertas Capital Corporate Finance Limited, 79 p.
- Baldé, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. The Global E-waste Monitor 2017 United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna (2017).
- Balde, C. P., Wang, F., Kuehr, R., & Huisman, J. (2014). E-Waste Monitor.
- Barakos, G., Gutzmer, J., & Mischo, H. (2016). Strategic evaluations and mining process optimization towards a strong global REE supply chain. *Journal of Sustainable Mining*, 15(1), 26–35.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245–255.
- Bigum, M., Brogaard, L., & Christensen, T. H. (2012). Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 207–208, 8–14.

- Binnemans, K., Buchert, M., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., & Walton, A. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1–22.
- Black, W. A. P. (1949). Seasonal variation in chemical composition of some of the littoral seaweeds common to Scotland. Part II. *Fucus serratus*. *Fucus Vesiculosus*. *Fucus spiralis* and *Pelvetia canaliculata*. *J. Chem. Technol.*, 68, 183–189.
- Bold, H.C. (1973) *Morphology of Plants*. 3rd Edition. New York: Harper and Row.
- Bold, H.C. and Wynne, M.J. (1985) *Introduction to the Algae*. 2nd Edition. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Boss, C. F. K. (1997). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 160.
- Boss, C.B. and Fredeen, K.J., 1997. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd Edition, Perkin Elmer.
- Boumans, P.W.J.M, 1987. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 1: Methodology, Instrumentation, and Performance*, John Wiley & Sons.
- Bradshaw, A. M., & Hamacher, T. (2012). Nonregenerative natural resources in a sustainable system of energy supply. *Chem Sus Chem*, 5(3), 550–562.
- Bruhn, A., Dahl, J., Bangsø, H., Nikolaisen, L., Bo, M., Markager, S., ... Daugbjerg, P. (2011). Bioresource Technology Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: Biomass yield, methane production and combustion. *Bioresource Technology*, 102(3), 2595–2604.
- Cardoso, C. E. D., Almeida, J. C., Lopes, B., Trindade, T., & Vale, C. (2019). Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials — A Review. *Nanomaterials*, 1–35.
- Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2001). Rare Earth Elements, 769–792.



- Cayumil, R., Khanna, R., Rajarao, R., Mukherjee, P. S., & Sahajwalla, V. (2016). Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, 57, 121–130.
- Chancerel, P., & Rotter, S. (2009). Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 29(8), 2336–2352.
- Chapman P.F., Roberts, (1983). Metal resources and energy: by Butterworth Scientific, Borough Green, Kent, 1983, 256pp. Elsevier, vol. 9(3), pages 225-226, September.
- Chen, Z. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29(1), 1–6.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3), 299–307.
- Cordery, J., Wills, A.J., Atkinson, K., Wills, B.A. (1994). Extraction and recovery of silver from low-grade liquors using microalgae, *Minerals Engineering*, Volume 7, Issue 8, 1003-1015
- Cordier, D.J., and Hedrick, J.B., 2010, Rare earths: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2008, v. I, p. 60.1–60.15.
- Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry.
- Das, N., & Das, D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*, 31(10), 933–943.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311–4330.
- Desaunay, A., & Martins, J. M. F. (2014). Comparison of chemical washing and physical cell-disruption approaches to assess the surface adsorption and internalization of cadmium by *Cupriavidus metallidurans* CH34. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 231–238.

- Dias, P., Bernardes, A. M., & Huda, N. (2018). Waste electrical and electronic equipment (WEEE) management: An analysis on the Australian e-waste recycling scheme. *Journal of Cleaner Production*, 197, 750–764.
- Dutta, T., Kim, K. H., Uchimiya, M., Kwon, E. E., Jeon, B. H., Deep, A., & Yun, S. T. (2016). Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research*, 150, 182–190.
- Dziwulska, U., Bajguz, A., & Żyłkiewicz, B. G. (2007). The Use of Algae *Chlorella vulgaris* Immobilized on Cellex - T Support for Separation / Preconcentration of Trace Amounts of Platinum and Palladium before GFAAS Determination. *Analytical Letters*, 37(10), 2189–2203.
- Eurostat, 2014. Waste Electrical and Electronic Equipment in Europe. <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee/>
- Ewing, G.W., 1997. Analytical Instrumentation Handbook, Analytical Instrumentation Handbook. New York: Marcel Dekker.
- Favot, M., & Massarutto, A. (2019). Rare-earth elements in the circular economy: The case of yttrium. *Journal of Environmental Management*, 240(March), 504–510.
- Fawell, J., & Nieuwenhuijsen, M. J. (2003). Contaminants in drinking water. *British Medical Bulletin*, 68, 199–208.
- Field, C., Behrenfeld, M., Randerson, J., & Falkowski, P. (1998). Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, 281(July), 237–240.
- Flouty, R., & Estephane, G. (2012). Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, 111, 106–114.
- Fomina, M., & Gadd, G. (2014). Bioresource Technology Biosorption: current perspectives on concept , definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.

Fuoco, R., & Giannarelli, S. (2019). Integrity of aquatic ecosystems: An overview of a message from the South Pole on the level of persistent organic pollutants (POPs). *Microchemical Journal*, 148(May), 230–239.

Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4(3), 219–232.

Goonan, T.G., 2011, Rare earth elements—End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011-5094, 15 p., available at <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/>.

Gurgul, A., Szczepaniak, W., & Zabłocka-Malicka, M. (2018). Incineration and pyrolysis vs. steam gasification of electronic waste. *Science of the Total Environment*, 624, 1119–1124.

Gutfleisch, O., Willard, M.A., Bruck, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Liu, J.P. (2011). Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mater.* 23, 821-842.

Gutowski, T. G., Bakshi, B. R., Sekulic, D. (2011). Thermodynamics and the Destruction of Resources. Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 113–132.

Henriques, B., Rocha, L. S., Lopes, C. B., Figueira, P., Monteiro, R. J. R., Duarte, A. C., Pereira, E. (2015). Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: Prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters. *Chemical Engineering Journal*, 281, 759–770.

Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340.

Ishii, N., Tagami, K., & Uchida, S. (2006). Removal of rare earth elements by algal flagellate *Euglena gracilis*. *Journal of Alloys and Compounds*, 412, 417–420.

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.

Kamala-kannan, S., Batvari, B., Lee, K., Kannan, N., Krishnamoorthy, R., Shanthi, K., & Jayaprakash, M. (2008). Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. *Chemosphere*, 71, 1233–1240.

Kastovsky, J., Veselá, J., Fukova, K., Vegas-vilarrubia, T., & Carías, C. B. (2019). Algae. In *Biodiversity of Pantepui* (pp. 95–120). Elsevier Inc.

Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64–90.

Kujan, P., Votruba, J., & Kameník, V. K. (1995). Substrate Dependent Bioaccumulation of Cadmium by Growing Yeast *Candida utilis*. *Folia Microbiol.*, 40(3), 288–292.

Kumar, D., Pandey, L. K., & Gaur, J. P. (2016). Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal Research*, 18, 95–109.

Lacher, C., & Smith, R. W. (2002). Sorption of Hg (II) by *Potamogeton natans* dead biomass. *Minerals Engineering*, 15, 187–191.

Lagergren, S. (1898). "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." *Kung Sven Vetenskaps Akademiens Handlingar* 24: 1-39.

Lee, R.E. *Phycology* (4th edition). Cambridge: Cambridge University Press. (2008). 560 pp.

Liu, W., Guo, M., Liu, C., Yuan, M., Chen, X., & Qiu, R. (2019). Chemosphere Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion-adsorption rare earth mining area. *Chemosphere*, 216, 75–83.

Lopes, C. L., Azevedo, A., & Dias, J. M. (2013). Flooding assessment under sea level rise scenarios: Ria de Aveiro case study. *Journal of Coastal Research*, (65), 766–771.

- Lopes, J. F., Dias, J. M., & Dekeyser, I. (2001). Influence of tides and river inputs on suspended sediment transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 26(9), 729–734.
- Mata, Y. N., Torres, E., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Gold ( III ) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 612–618.
- Michalak, I., & Chojnacka, K. (2010). Interactions of metal cations with anionic groups on the cell wall of the macroalga. *Eng. Life Sci.*, 10(3), 209–217.
- Migaszewski, Z. M., & Gałuszka, A. (2015). The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(5), 429–471.
- Moeller, T., Kremers, H.E. (1945). The basicity characteristics of scandium, yttrium, and the rare earth elements. *Chem Rev*, 37 (1), p. 97
- Murphy, V., Hughes, H., & Mcloughlin, P. (2008). Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere*, 70, 1128–1134.
- 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 (ICP-AES). ODP Technical Note 29.
- Naja, G., Murphy, V., & Volesky, B. (2010). Biosorption, metals. In *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- Nelen, D., Manshoven, S., Peeters, J. R., Vanegas, P., D'Haese, N., & Vrancken, K. (2014). A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling. *Journal of Cleaner Production*, 83(2014), 305–316.
- Nesbitt, H. W. (1979). Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279(17), 206–210.

- Ofomaja, A. E., & Ho, Y. (2007). Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 356–362.
- Ohajinwa, C. M., van Bodegom, P. M., Vijver, M. G., & Peijnenburg, W. J. G. M. (2018). Impact of informal electronic waste recycling on metal concentrations in soils and dusts. *Environmental Research*, 164(March), 385–394.
- Orhan, Y., Hrenovič, J., & Büyükgüngör, H. (2006). Biosorption of Heavy Metals from Wastewater by Biosolids. *Eng. Life Sci.*, 6(4), 399–402.
- Otero, N., Vitória, L., Soler, A., & Canals, A. (2005). Fertiliser characterisation: Major , trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 20, 1473–1488.
- Pato, P. (2007). Variabilidade da distribuição e das trocas de mercúrio entre a Ria de Aveiro e o Oceano Atlântico. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Portugal, 145 p.
- Percival EGV, McDowell RH. Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides. London, UK: Academic Press; 1967.
- Rajarao, R., Sahajwalla, V., Cayumil, R., Park, M., & Khanna, R. (2014). Novel Approach for Processing Hazardous Electronic Waste. *Procedia Environmental Sciences*, 21, 33–41.
- Reck, B., & Graedel, T. (2012). Challenges in Metal Recycling. *Science*, 337(10), 690–695.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., & Muñoz, J. A. (2008). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98, 3344–3353.
- Ruberti, M., & Massari, S. (2012). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36–43.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2013). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry: Second Edition (2nd ed., Vol. 4)*. Elsevier Ltd.
- Samson, I.M., Wood, S.A. (2004). The rare earth elements: behaviour in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings. In: Linnen, R.L. and Samsonm I.M. Rare-earth element geochemistry and mineral deposits.

*Geological Association of Canada Short Course Notes Volume 17*. Geological Association of Canada, 269-298.

Seiler, H.G., Sigel, A., Sigel, H., 1994. *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*. New York, Marcel Dekker.

Sepúlveda, A., Schlupe, M., Renaud, F. G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, C., & Gerecke, A. C. (2010). A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. *Environmental Impact Assessment Review*, 30(1), 28–41.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 2000. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Saunders College Publishing.

Sparks, D. L. (2005). SORPTION. In *Encyclopedia of Soils in the Environment* (pp. 532–537). Elsevier Ltd.

Sprecher, B., Daigo, I., Murakami, S., Kleijn, R., Vos, M., & Kramer, G. J. (2015). Framework for resilience in material supply chains, with a case study from the 2010 rare earth crisis. *Environmental Science and Technology*, 49(11), 6740–6750.

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10(February), 122–126.

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., & Gu, Y. (2015). Chemosphere Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85.

Uchida, N., Matsukami, H., Someya, M., Tue, N. M., Tuyen, L. H., Viet, P. H., ... Suzuki, G. (2018). Hazardous metals emissions from e-waste-processing sites in a village in northern Vietnam. *Emerging Contaminants*, 4(1), 11–21.

União Europeia, Diretiva-Quadro da Água da UE, (2007).

U.S. Department of Energy, 2011. 2011 Critical Materials Strategy

US-EPA, 2012. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH EPA/600/R-12/572.

Vermaat, J. E., & Sand-Jensen, K. (1987). Marine Biology. *Marine Biology*, 61, 55–61.

Xu, S., Zhang, S., Chen, K., Han, J., Liu, H., & Wu, K. (2011). Biosorption of La<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> by *Agrobacterium* sp. HN1. *Journal of Rare Earths*, 29(3), 265–270.

Yang, X., Yang, S., Yang, S., Hu, J., Tan, X., & Wang, X. (2011). Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb (II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 86–93.

Zeraatkar, A., Ahmadzadeh, H., Talebi, A., 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, L., & Xu, Z. (2016). A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*, 127, 19–36.

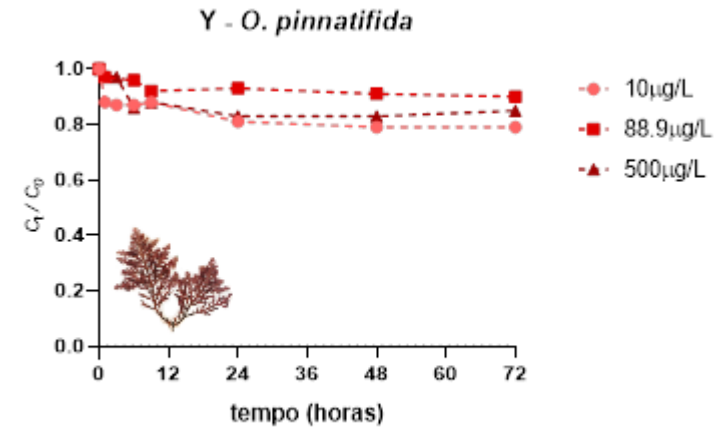
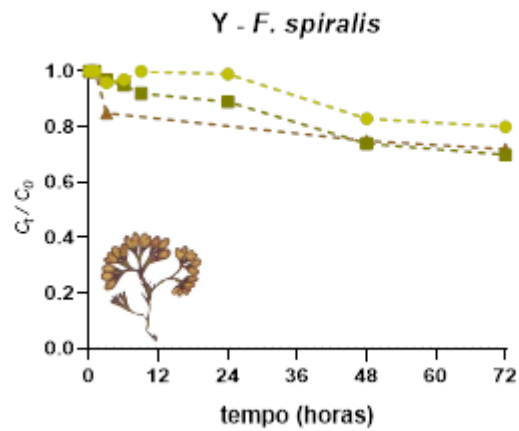
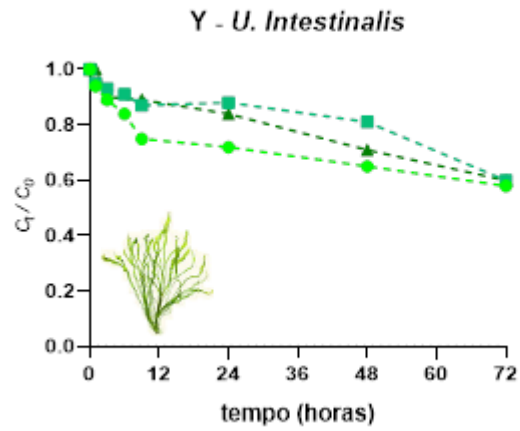
Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., & Ren, D. (2007). The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology*, 70, 184–192.



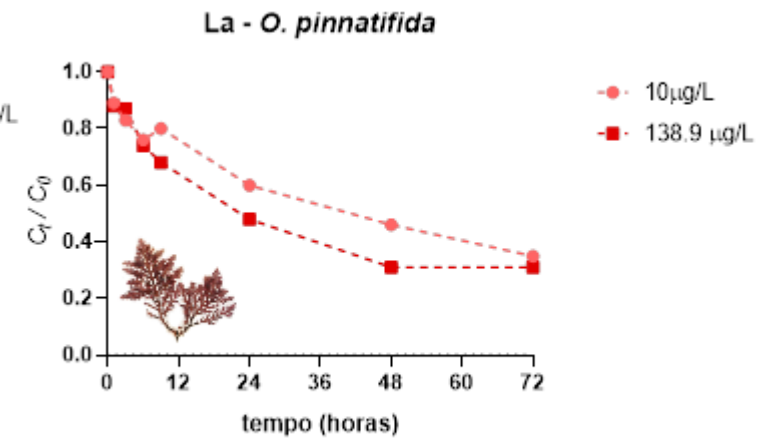
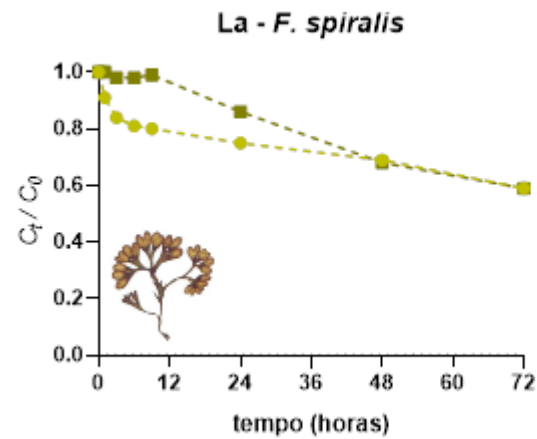
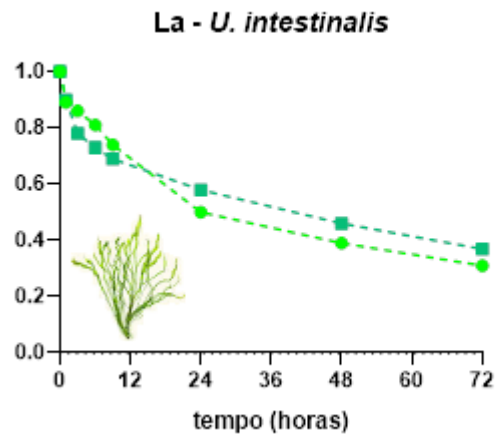
# Anexo I

**Perfis de remoção de terras raras com as algas *Ulva intestinalis*,  
*Fucus spiralis* e *Osmundea pinnatifida***

## Ítrio

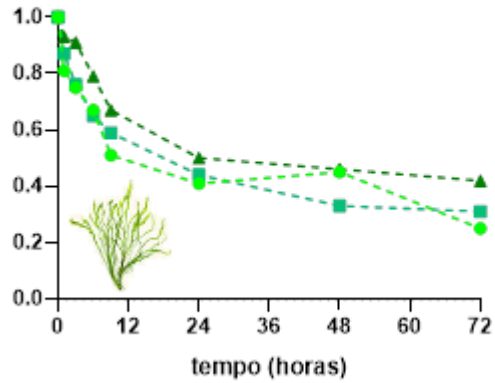


## Lantânio

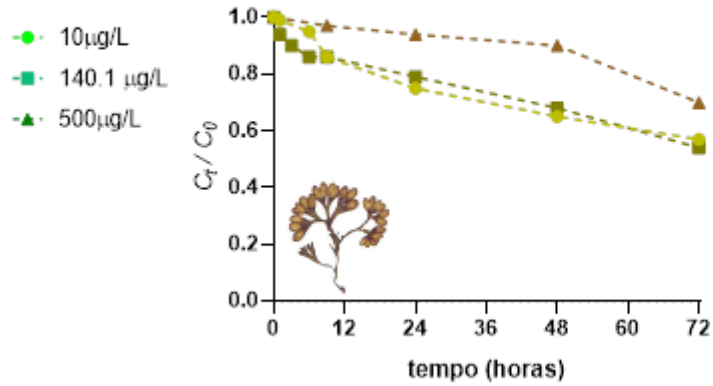


## Cério

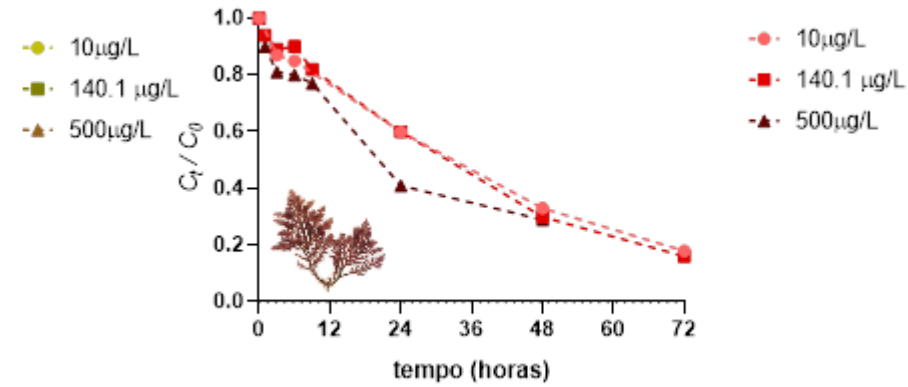
Ce - *U. intestinalis*



Ce - *F. spiralis*

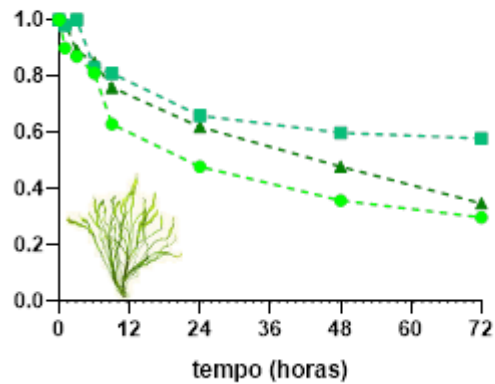


Ce - *O. pinnatifida*

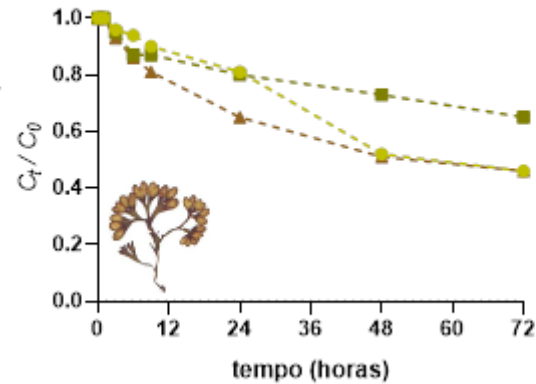


## Praseodímio

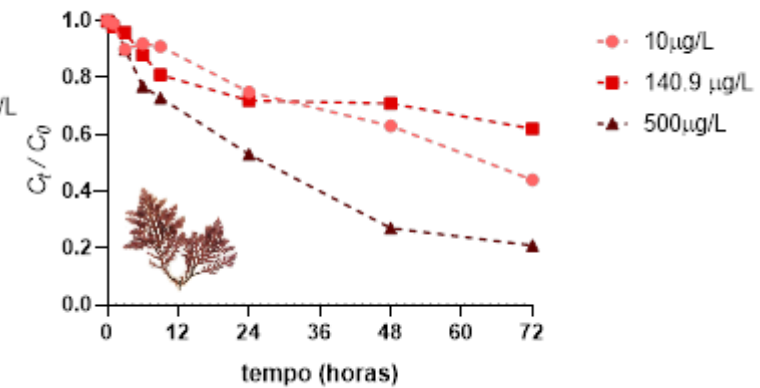
Pr - *U. intestinalis*



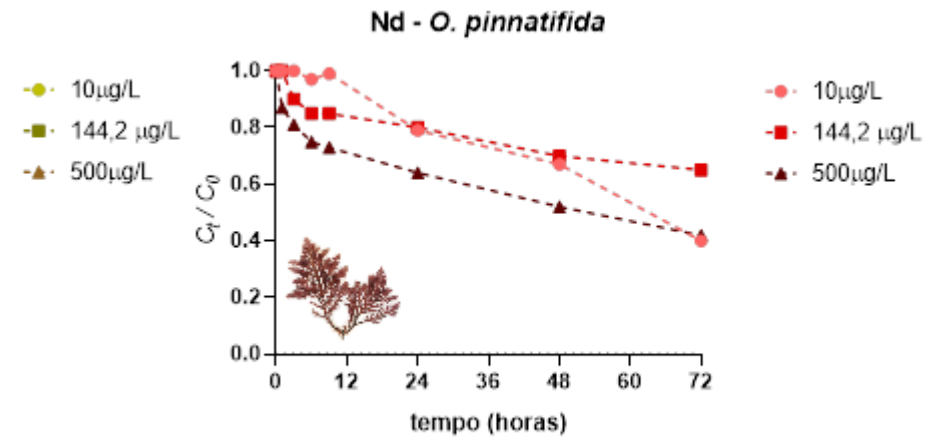
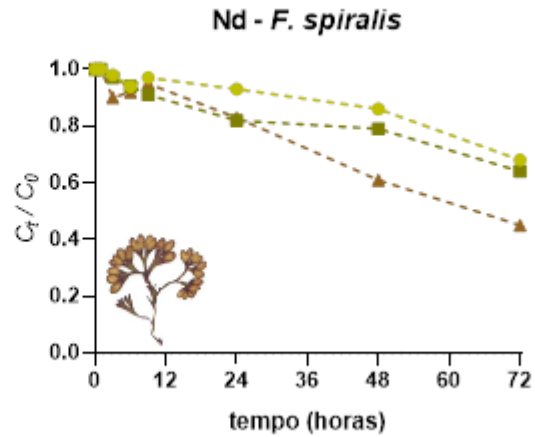
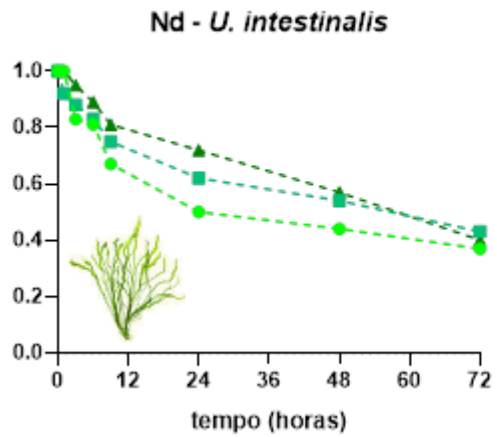
Pr - *F. spiralis*



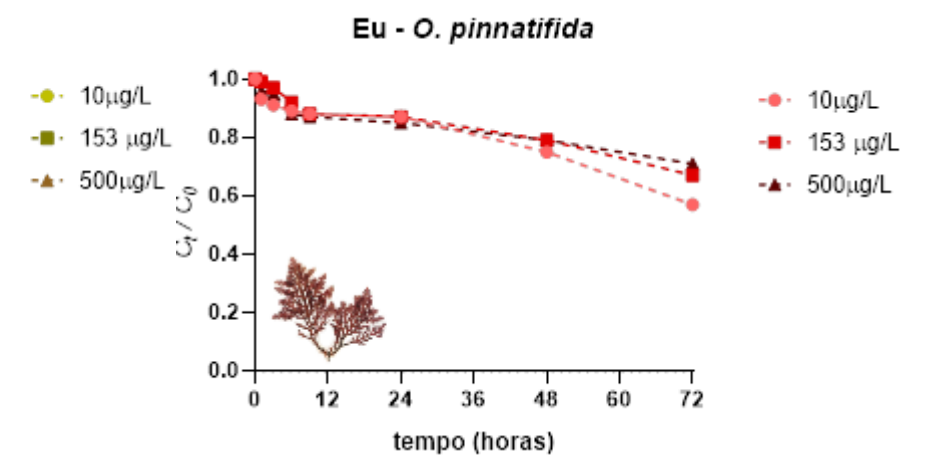
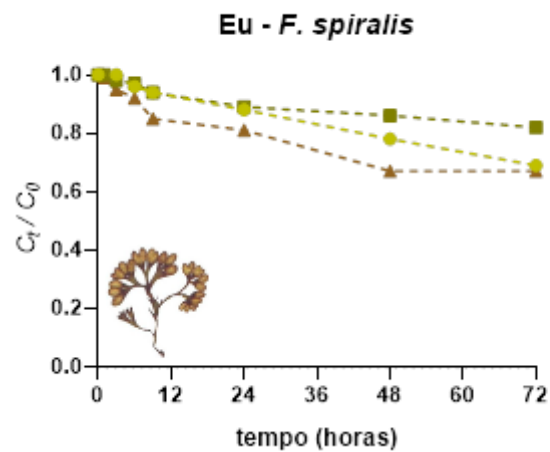
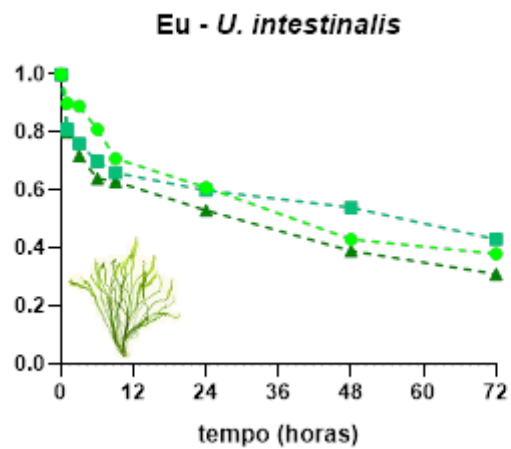
Pr - *O. pinnatifida*



## Neodímio

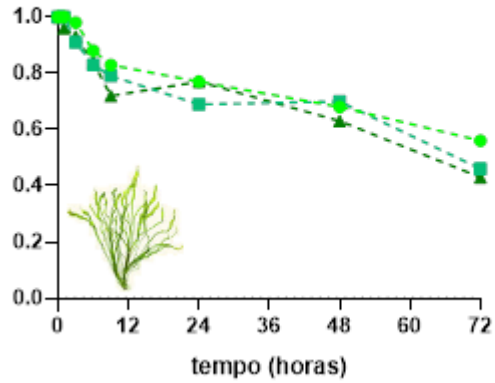


## Európio

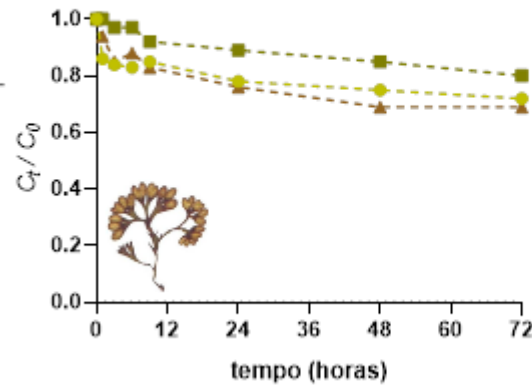


## Gadolínio

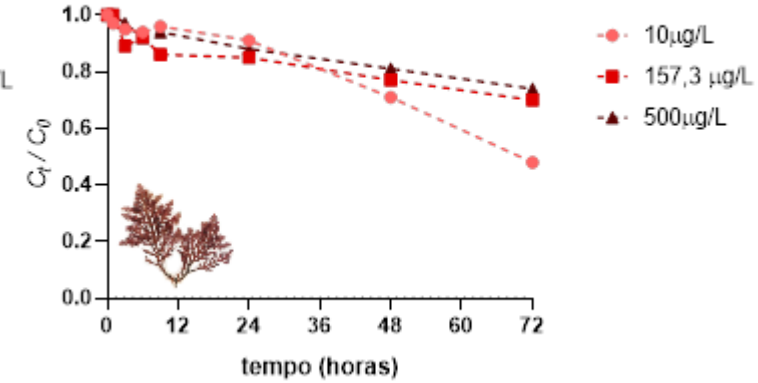
Gd - *U. intestinalis*



Gd - *F. spiralis*

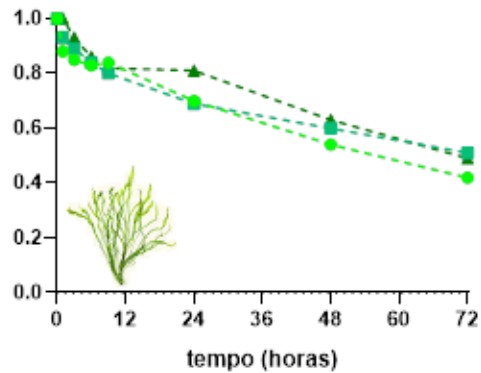


Gd - *O. pinnatifida*

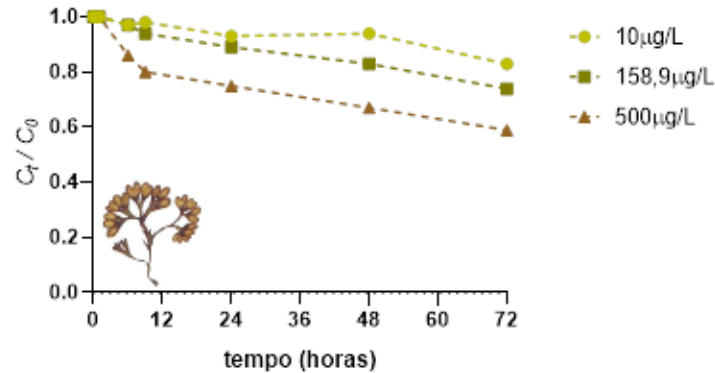


## Térbio

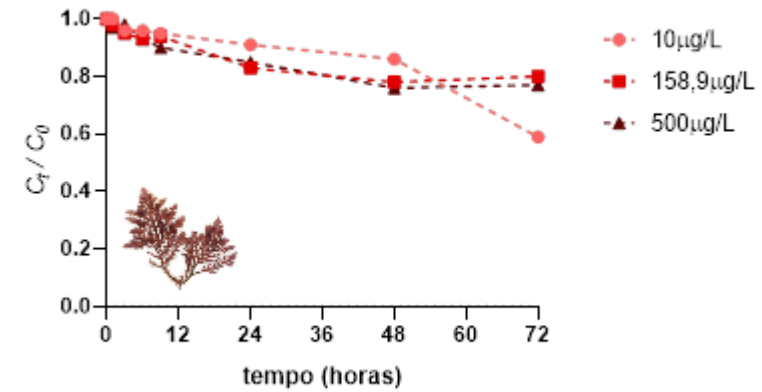
Tb - *U. intestinalis*



Tb - *F. spiralis*



Tb - *O. pinnatifida*



# Disprósio

