

## Modelagem Matemática da Biossorção do Íon $Zn^{+2}$ em Coluna de Leito Fixo utilizando Resíduo da Extração do Alginato da Alga *Sargassum filipendula*

Carina Contini Triques (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) carinatriques@hotmail.com  
Pedro Yahico Ramos Suzaki (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) pedrosuzaki@utfpr.edu.br  
Márcia Regina Fagundes Klen (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) fagundes.klen@gmail.com  
Rosângela Bergamasco (Universidade Estadual de Maringá) ro.bergamasco@hotmail.com  
Luiz Mário de Matos Jorge (Universidade Estadual de Maringá) Immjorge@uem.br

### Resumo

Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas na busca por processos eficientes e pouco onerosos na remoção de metais pesados até os níveis exigidos pela lei. Este trabalho pretende avaliar o processo de biossorção em coluna de leito fixo para a remoção do zinco utilizando como material adsorvente o resíduo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*. Para isso, desenvolveram-se 3 ensaios para obtenção de curvas de ruptura com variação da concentração da solução de alimentação da coluna (1, 2 e 3 mmol L<sup>-1</sup>) e vazão de operação constante (3 mL min<sup>-1</sup>). Três modelos matemáticos, diferenciados pela resistência à transferência de massa (transferência externa, interna e adsorção na superfície), foram utilizados na predição do processo e determinação da etapa limitante. Estimaram-se os valores dos parâmetros de transferência de massa dos modelos pelo método de otimização Downhill Simplex. Nas condições estudadas, o modelo de difusão interna mostrou-se capaz de prever o comportamento dinâmico do processo de biossorção. O biossorvente apresentou potencial de biossorver o íon  $Zn^{+2}$ , com capacidade máxima de adsorção de 0,485 mmol g<sup>-1</sup>.

**Palavras chave:** Biossorção, Zinco, *Sargassum filipendula*

## Mathematical Modeling of the Biosorption of the ion $Zn^{+2}$ in fixed bed column using the alginate extraction of the seaweed *Sargassum filipendula* residue

### Abstract

Several researches have been performed in order to pursue efficient and inexpensive procedures to remove heavy metals to the levels required by law. This work aims to evaluate the biosorption process in fixed bed column to remove zinc using the residue of the extraction of the alginate of the seaweed *Sargassum filipendula* as adsorbent. Three tests were developed to obtain the breakthrough curves varying the initial concentration that feeds the column (1, 2, and 3 mmol L<sup>-1</sup>) and fixed flow rate (3 mL min<sup>-1</sup>). Three mathematical models, differentiated by the resistance to mass transfer (external and internal transfer, and adsorption on the surface) were used in the process prediction and determination of the limiting step. The values of mass transfer parameters of the models were estimated by the Downhill Simplex optimization method. The internal diffusion model was able to predict the dynamic behavior of biosorption process. The maximum adsorption capacity obtained was of 0,485 mmol g<sup>-1</sup> and the biosorbent proved to be capable of absorb the  $Zn^{+2}$  ion.

**Key-words:** Biosorption, zinc, *Sargassum filipendula*

## 1. Introdução

Aliado ao desenvolvimento industrial há uma grande preocupação com relação ao meio ambiente. Essa preocupação é ainda mais pronunciada quando se trata da água, pois a contaminação da mesma causa malefícios diretos ao ser humano, à fauna e à flora.

Dentre os contaminantes, destacam-se os metais pesados; altamente tóxicos e capazes de se bioacumularem tanto no corpo humano quanto no ecossistema. Dentre estes, o zinco é um dos mais perigosos.

Apesar de ser um microelemento essencial, em excesso, pode se tornar tóxico e causar depressão e letargia (BARAKAT, 2011; VELKOVA et al., 2015). Assim, é imprescindível a existência de uma rigorosa legislação com relação aos limites permissíveis dos resíduos industriais. Para o zinco, a concentração máxima em efluentes de descarte é  $5 \text{ mg L}^{-1}$  segundo a resolução nº 430/2011 do CONAMA.

Para que este nível seja atingido, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas. Entre elas encontra-se a precipitação química, a osmose reversa, o tratamento eletroquímico e filtração por membranas. Entretanto, a biossorção, adsorção com adsorvente de origem biológica, se destaca entre os métodos por ser simples e pouco onerosa (ABDEL-ATY et al., 2013).

Adsorção é um método de separação em que certos componentes de uma fase fluida passam para a superfície de um sólido (adsorvente) (MCCABE et al., 2001). Este processo ocorre como uma série de etapas. A primeira delas é o soluto se difundindo do fluido para a partícula. Em seguida, o soluto se difunde para a superfície do poro e, finalmente, é adsorvido na superfície do poro (GEANKOPLIS, 1993).

Dessa forma, há três resistências a serem consideradas: difusão externa, difusão interna e a adsorção propriamente dita, sendo que uma ou mais etapas podem controlar a transferência de massa. E, o conhecimento da etapa limitante é fundamental para o design de sistemas de adsorção, para que se melhore as características dos adsorventes e otimize as condições de operação (MARIN et al., 2014).

É necessário que a escolha do adsorvente seja apropriada; eficaz e economicamente viável. Por serem abundantes e renováveis, as algas marinhas se mostram bem promissoras (SEOLATTO et al., 2009). Em se tratando da alga *Sargassum filipendula*, seu alginato possui inúmeras aplicações industriais. Entretanto, seu resíduo costuma ser descartado, mesmo ainda apresentando potencial de adsorção. Dessa forma, utiliza-lo como adsorvente agregaria valor à alga.

O equipamento de adsorção utilizado é a coluna de leito fixo, que apresenta vantagens quando comparado à operação em batelada. Além de ser simples, eficiente e de fácil ampliação de escala laboratorial – industrial, faz melhor uso da diferença de concentração entre a fase fluida e a sólida, possibilitando um uso mais eficiente da capacidade do adsorvente e, consequentemente, no tratamento de um maior volume de efluente (VALDMAN et al., 2000; OGUZ & ERSOY, 2010).

O projeto deste equipamento envolve dados de equilíbrio e de transferência de massa e, segundo Borba et al. (2006), é complexo. Dessa forma, evidencia-se a importância dos modelos matemáticos, que reduzem os custos de implantação. Através da obtenção de dados experimentais valida-se o modelo e o mesmo torna-se aplicável em nível industrial de projeto e de otimização (BARROS et al., 2013).

Objetivou-se com este trabalho avaliar a capacidade de remoção do zinco pelo resíduo de extração do biopolímero alginato da alga *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo através

da determinação das curvas de ruptura experimentais e da modelagem matemática do processo para determinação etapa limitante da transferência de massa.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Extração do Alginato

A coleta da alga marinha *Sargassum filipendula* ocorreu na praia de São Sebastião, no litoral de São Paulo. Lavou-se a alga com água destilada e posteriormente, secou-a em estufa a 60°C por 24h. Em seguida, triturou-se a mesma até atingir frações menores que 1mm. O método utilizado na extração foi o método de Mchugh (1987). Colocou-se 15 g da alga em contato com formaldeído (0,4% m/m) em agitação por 30 minutos. Lavou-se o material com água destilada e em seguida colocou-se o mesmo em agitação, novamente, com 500 mL de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl por 2 horas. Novamente o material foi levado para agitação, desta vez com solução 2% (m/v) de carbonato de sódio, a 60°C por 5 horas. Foi obtida uma mistura viscosa e com filtração a vácuo, separou-se, finalmente, o resíduo do processo. Precipitou-se, então, o alginato com solução de etanol 1 para 1 em volume.

### 2.2 Preparo do Resíduo de Extração para Utilização como Bioissorvente

Realizou-se uma acidificação com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> até que a mistura de 5 g de resíduo com 500 mL de água destilada atingissem o pH 4. Finalmente, secou-se o resíduo em estufa por 24 horas a 60°C.

### 2.3 Preparo da Solução de Zinco

Prepararam-se as soluções utilizando água destilada e nitrato de zinco, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, da Dinâmica com grau de pureza analítica. As soluções tiveram seus pH ajustados para 4 por meio de adição de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. A concentração da solução mãe, bem como das amostras retiradas durante o processo de bioissorção, foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica no equipamento Perkin Elmer.

### 2.4 Preparo e Operação da Coluna de Leito Fixo

A coluna em questão é feita de vidro e encamisada, com dimensões: 1,43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. Esta coluna era acoplada à uma bomba peristáltica que permitia regular a vazão e à um banho termostático que mantinha o sistema a 25°C. Para cada ensaio, empacotava-se 2g do resíduo obtido (pH 4 e diâmetro médio de partícula de 0,61 mm) na coluna. A solução com Zn<sup>+2</sup>, com pH ajustado também para 4, era alimentada à vazão constante e ascendente. Em tempos pré-determinados, variando de acordo com a necessidade de cada ensaio, amostras eram coletadas para posterior obtenção das curvas de ruptura.

### 2.5 Modelagem Matemática

Para o desenvolvimento do modelo de adsorção em coluna de leito fixo, foi considerado processo isotérmico e isobárico, propriedades físicas e porosidade do leito constantes e resistência à transferência de massa radial desprezível. O balanço de massa na fase líquida considerado nos modelos foi:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} + D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (1)$$

Com condição inicial:

$$C_j(z, 0) = 0 \quad (2)$$

E condições de contorno:

$$\text{Em } Z = 0 \quad \left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{u_o}{D_{Lj}} (C_j(0, t) - C_j^f) \quad (3)$$

$$\text{Em } Z = L \quad \left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4)$$

Ajustou-se a Isoterma de Langmuir aos dados:

$$q^* = \frac{q_{max} K_L C^*}{1 + K_L C^*} \quad (5)$$

Sendo que os dados de equilíbrio eram dados por:

$$q_j^* = \frac{C_j^f Q}{1000 m_s} \int_0^{t_s} \left( 1 - \frac{C_j^{out}}{C_j^f} \right) dt \quad (6)$$

E  $C^*$  sendo a própria concentração de alimentação. A equação (6) também representa a quantidade de íons metálicos  $Zn^{+2}$  removidos no processo.

Considerou-se três resistências à transferência de massa da fase fluida à sólida: difusão interna, difusão externa e a adsorção propriamente dita; sendo que em cada modelo apenas uma etapa era considerada. As taxas de adsorção para cada resistência são, respectivamente:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -K_{sj} (q_j - q_j^*) \quad (7)$$

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\varepsilon K_{fj}}{\rho_L} (C_j - C_j^*) \quad (8)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{aj} C_j (q_{max} - q_j) - \frac{K_{aj}}{K_L} q_j \quad (9)$$

E a concentração do componente j no adsorvente no tempo inicial,  $t=0$ , é:

$$q_j(z, 0) = q_j^0 \quad (10)$$

Onde  $C_j$  é a concentração de j na fase fluida,  $q_j$  é a concentração de j na fase sólida,  $\rho_L$  é a densidade do leito,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $u_o$  é a velocidade intersticial do fluido,  $D_j$  é o coeficiente de dispersão axial do componente j,  $C_j^f$  é a concentração de alimentação de j na fase fluida ( $C_0$ ),  $Q$  é a vazão de alimentação,  $m_s$  é a massa de adsorvente,  $C_j^{out}$  é a concentração na saída da coluna ( $z=L$ ),  $t^s$  é o tempo de saturação do leito,  $K_{sj}$  é o coeficiente global de transferência de massa da espécie j no sorvente,  $q_j^*$  é a concentração de equilíbrio do componente j no adsorvente,  $K_{fj}$  é o coeficiente global de transferência de massa da espécie j na fase fluida,  $K_{aj}$  é a constante cinética de adsorção,  $K_F$  e  $n$  são parâmetros da isoterma de Freundlich e  $q_{max}$  e  $K_L$  são parâmetros da isoterma de Langmuir.

O modelo matemático é composto das equações 1, 2, 3, 4, 10 e das equações 7 ou 8 ou 9. Os modelos foram adimensionalizados, resolvidos pelo Método das Linhas e os parâmetros foram otimizados pelo software Maple.

### 3. Resultados

#### 3.1 Isoterma de Adsorção

Expressões matemáticas que representem o equilíbrio entre as fases fluida e sólida são necessárias para a modelagem e simulação das curvas de ruptura da biossorção em coluna de leito fixo (VEIT et al, 2009). Dessa forma, na Figura 1, estão plotados os dados experimentais obtidos e a isoterma de Langmuir ajustada.

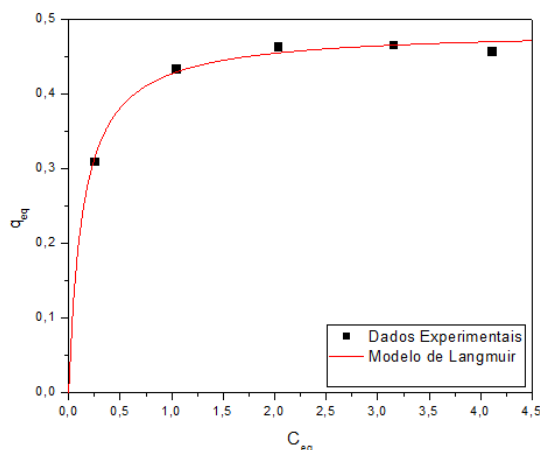


Figura 1 - Isoterma de Adsorção com os dados experimentais e o modelo de Langmuir ajustado

Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,985, através do qual pode-se concluir satisfatoriedade entre o modelo e os dados experimentais. Observa-se que o comportamento da curva é côncavo, característica das isotermas ditas favoráveis. Isso porquê, mesmo a baixas concentrações de zinco, altas quantidades são extraídas (KLEINÜBING et al, 2011).

Os parâmetros ajustados foram  $q_{max} = 0,485 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $K_L = 7,277 \text{ L mmol}^{-1}$  e, pelo modelo de Langmuir ser fenomenológico, estes apresentam significado físico.  $q_{max}$  representa o número total de sítios disponíveis por massa da fase sólida e  $K_L$  a afinidade do zinco pelo biossorvente (SUZAKI, 2014).

Segundo Abdia & Kazemia (2012), a qualidade de um biossorvente pode ser julgada pela quantidade de sorvente que ele é capaz de reter,  $q_{max}$ . Assim, na Tabela 1 encontra-se alguns valores obtidos por outros autores para capacidades de biossorção do zinco com diferentes tipos de biossorventes para fins de comparação.

| Biossorvente                       | $q_{max}$ (mg/g) | Autor              |
|------------------------------------|------------------|--------------------|
| <i>Pseudomonas putida</i> vivas    | 27,4             | Chen et al., 2005  |
| Casca da <i>Azadirachta indica</i> | 33,49            | King et al., 2008  |
| Lama ativada seca                  | 17,85            | Yang et al., 2010  |
| Casca de arroz tratada com NaOH    | 20,08            | Zhang et al., 2013 |

|                                                                                |       |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| Resíduo da Biomassa<br><i>Streptomyces fradie</i> de<br>indústria farmacêutica | 61,09 | Velkova et al.,<br>2015 |
| Resíduo da extração<br>do alginato da alga<br><i>Sargassum filipendula</i>     | 31,71 | Este trabalho           |

Tabela 1 - Comparativo entre vários materiais adsorventes na remoção do íon  $Zn^{+2}$

Ainda que o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* não apresente a maior capacidade de remoção dentre os da literatura, seu valor é comparável com as demais. Pode-se concluir que o bioissorvente é eficaz, mesmo que o principal responsável pela sorção de metais nas algas marrons seja o próprio alginato (VOLESKY, 2000). Além disso, a utilização do resíduo da extração, ao invés do alginato propriamente dito, pode ser mais interessante economicamente.

Ainda, segundo Kleinübing et al. (2011), as características de um bioissorvente são a eficácia, o baixo custo, a grande disponibilidade, a afinidade e a estabilidade. Baseado nisso, pode-se verificar que o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* apresenta elevado potencial como bioissorvente na remoção do Zinco.

### 3.2 Determinação da Etapa Limitante

Realizou-se 3 ensaios de bioissorção com vazão constante de 3 mL min<sup>-1</sup> e concentrações de alimentação de 1 mmol L<sup>-1</sup>, 2 mmol L<sup>-1</sup> e 3 mmol L<sup>-1</sup>. As curvas de ruptura obtidas a partir desses ensaios e os modelos ajustados encontram-se nas Figuras 2, 3 e 4. Na Tabela 2 encontram-se os valores de  $K_{sj}$ ,  $K_{fj}$  e  $K_{aj}$  otimizados ajustando os modelos aos dados, bem como os valores de  $R^2$  e dos critérios de informação de Akaike obtidos.

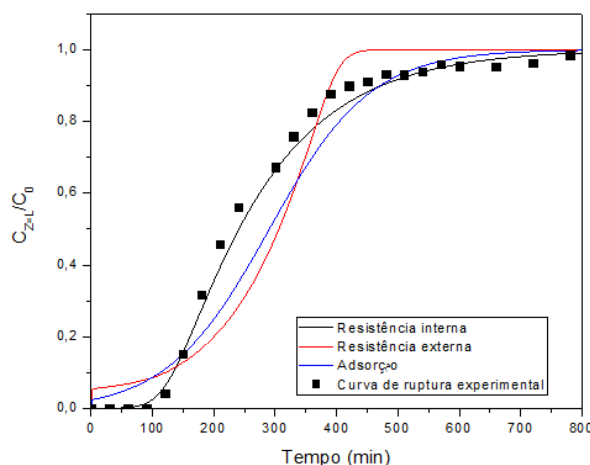


Figura 2 - Curva de Ruptura com os Dados Experimentais e os Modelos ajustados para concentração inicial de Zinco 1mmol L<sup>-1</sup>

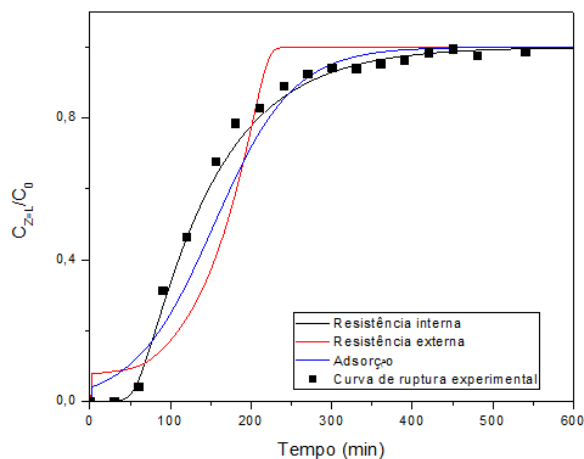


Figura 3 - Curva de Ruptura com os Dados Experimentais e os Modelos ajustados para concentração inicial de Zinco 2mmol L<sup>-1</sup>

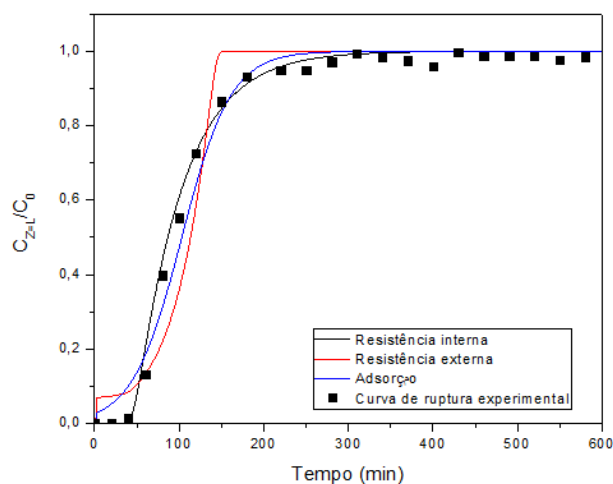


Figura 4 - Curva de Ruptura com os Dados Experimentais e os Modelos ajustados para concentração inicial de Zinco 3mmol L<sup>-1</sup>

| $C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )                    | 1          | 2          | 3          |
|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| $K_{sj}$ (min <sup>-1</sup> )                    | 0,00791849 | 0,01202191 | 0,01955986 |
| $R^2$ (i)                                        | 0,99338886 | 0,994564   | 0,99470037 |
| AIC (i)                                          | -154,89725 | -126,0456  | -154,96831 |
| $K_{fj}$ (min <sup>-1</sup> )                    | 1,62288058 | 1,42859478 | 1,49284642 |
| $R^2$ (ii)                                       | 0,91784935 | 0,89642217 | 0,9248017  |
| AIC (ii)                                         | -96,941901 | -72,994561 | -96,613501 |
| $K_{aj}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 1,16E-02   | 1,00E-02   | 1,11E-02   |
| $R^2$ (iii)                                      | 0,94564368 | 0,95421928 | 0,96471607 |
| AIC (iii)                                        | -106,44076 | -87,690847 | -113,26092 |

Onde (i), (ii) e (iii) correspondem à difusão interna, difusão externa e adsorção, respectivamente.

Tabela 2 - Valores Otimizados e Kf, Ks e Ka e valores de R<sup>2</sup> e AIC para cada modelo e cada curva.

Verifica-se que nos tempos iniciais, não há zinco na saída da coluna ( $C/C_0 = \text{zero}$ ). Isso significa que o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* foi capaz de bioissorver-lo e é uma alternativa eficiente e pouco onerosa para o tratamento de efluentes com íons  $\text{Zn}^{+2}$ .

Baseados nos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e nos critérios de informação de Akaike, o modelo que melhor prediz os dados experimentais é o da difusão interna como etapa limitante do processo. Isso também pode ser verificado através das Figuras 2, 3 e 4, nas quais, este modelo se ajusta melhor desde o início do processo. O que é muito importante, visto que, industrialmente, opera-se até o ponto de ruptura.

Em estudo de bioissorção em coluna de leito fixo, Marin et al. (2014) com o adsorvente Dowex Optipore SD-2 e com o adsorvato corante reativo azul 5G e Suzaki (2014) com o mesmo adsorvente deste estudo e com o adsorvato Solução de Chumbo chegaram à mesma conclusão sobre a etapa limitante: difusão interna.

É importante realizar a modelagem matemática quando se deseja ampliar a escala, de laboratorial para industrial. Isso porque, uma vez que se conhece o modelo que prediz o processo, pode-se explicar os dados experimentais, identificar mecanismos relevantes, prever mudanças baseadas nas condições de operação e então, otimizar o processo (BORBA et al., 2006). Baseado nisso e sabendo que a difusão interna é a etapa mais lenta, e portanto, limitante do processo de transferência de massa, Marin et al. (2014) sugeriu um aumento do poro do adsorvente ou diminuição da vazão a fim de aperfeiçoar o sistema. Trabalhando a vazões menores, aumenta-se os tempos de residência e por consequência, aumenta-se a quantidade adsorvida quando a difusão interna é a limitante do processo de transferência de massa (Ribas et al., 2012).

Entretanto, deve-se tomar cuidado ao modificar a vazão, pois esta é o principal parâmetro no projeto de uma coluna de leito fixo (RIBAS et al., 2012). Baixas vazões volumétricas aumentam a resistência do filme líquido externo, e a resistência à transferência de massa externa pode passar a controlar o processo. Deve-se, portanto, encontrar um equilíbrio entre as resistências internas e externas, trabalhando em uma vazão intermediária (RIBAS et al., 2012; MARIN et al., 2014).

Outro ponto que pode ser observado, é que, com o aumento da concentração inicial, o tempo de ruptura diminui. Isso porque, o aumento na concentração de alimentação causa um consequente aumento do gradiente de concentração entre a superfície do bioissorvente e a solução, uma das forças motrizes da bioissorção.

Além disso, as curvas de ruptura tornaram-se mais íngremes que é uma relação entre a isoterma de adsorção e a transferência de massa dentro da coluna e indica elevada afinidade do metal pelo bioissorvente e menor resistência à transferência de massa (KLEINÜBING, 2011; KLEINÜBING et al., 2012).

O sistema se aproxima da idealidade quanto menor for a zona de transferência de massa, pois isso significa um melhor aproveitamento do leito até o ponto de ruptura e, portanto, melhor eficiência (SUZAKI, 2014). E, quanto menor for a zona de transferência de massa, mais inclinada é curva.

Isso significa que a curva da Figura 2, por ser menos inclinada e, portanto, possuir uma maior zona de transferência de massa, tem menor eficiência de remoção que as curvas das Figuras 3 e 4. A baixas concentrações, a força motriz não é suficiente para que se alcance todo o potencial da transferência de massa. Contudo, se a concentração fosse aumentada exageradamente, seria alcançado um nível em que o tempo de residência não seria suficiente para remover todo o

metal presente, aumentando o comprimento da zona de transferência de massa e diminuindo a eficiência da remoção (KLEINÜBING et al., 2011).

#### 4. Conclusão

Por ser eficiente e pouco oneroso, verificou-se que o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* apresenta potencial para ser utilizado na biossorção do zinco. Obtiveram-se três curvas de rupturas experimentais e três modelos foram ajustados aos dados, diferenciados pela resistência à transferência de massa. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o que considerava a resistência interna, sendo esta, portanto, a etapa limitante do processo de transferência de massa para as condições apresentadas. Conhecendo a etapa mais lenta como sendo a difusão interna, sugeriu-se um aumento do poro do biossorvente ou diminuição controlada da vazão.

#### Referências

- ABDDEL-ATY, A. M., AMMAR, N. S., ABDEL GHAFAR, H. H. & ALI, R. K. *Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga Anabaena sphaerica biomass*. Journal of Advanced Research Vol.4, n. 4, p. 367-374, 2013.
- ABDIA, O. & KAZEMIA, M. *A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents*. Environmental Science Vol. 6, n. 5, p. 1386 - 1399, 2015.
- BARAKAT, M. A. *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry Vol. 4, n. 4, p. 361 – 377, 2011.
- BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A. & SILVA, E. A. *General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds*. In: NAKAJIMA, H. *Mass Transfer – advances in sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 2013.
- BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E. A., VEIT, M. T. & TAVARES, C. R. G. *Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves*. Biochemical Engineering Journal Vol. 30, n. 2, p. 184 – 191, 2006.
- CHEN, X. C., WANG, Y. P., LIN, Q., SHI, J. Y., WU, W. X & CHEN, Y. X. *Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by Pseudomonas putida CZ1*. Colloids and Surfaces Vol. 46, n. 2, p. 101-107, 2005.
- GEANKOPLIS, C.J. *Transport process and unit operations*. Nova Jersey: Prentice Hall International. 1993.
- KING, P., ANURADHA, K., LAHARI, S. B., KUMAR, Y. P. & PRASAD, V. S.R. K. *Biosorption of Zinc from aqueous solution using Azadirachta indica bark: Equilibrium and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials Vol. 152, n. 1, p. 324 – 329, 2008.
- KIROVAL, G. K., ZDRAVKA, Y V., STOYTICHEVA, M. S. & GOCHEV, V. K. *Zinc Biosorption by Waste Streptomyces fradiae Biomass: Equilibrium and Kinetics*. Ecologia Balkanica Vol. 7, n. 2, p. 63-72, 2015.
- KLEINÜBING, S. J., SILVA, E. A., SILVA, M. G. C. & GUIBAL, E. *Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga Sargassum filipendula in a dynamic system: Competitiveness and selectivity*. Bioresource Technology Vol. 102, n. 7, p. 4610-4617, 2011.
- KLEINÜBING, S. J., GUIBALD, E., SILVA, E. A. & SILVA, M. G. C. *Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by Sargassum filipendula*. Chemical Engineering Journal, Vol. 184, n. 1, p. 16 – 22, 2012.
- MARIN, P., BORBA, C. E., MÓDENES, A. N. QUIÑONES, E., OLIVEIRA, S. P. D. & KRUMOV, A. D. *Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models*. Environmental Technology Vol. 35, n. 18, p. 2356 – 2364, 2014.
- MCHUGH, D. J. *Production, properties and uses of Alginates*. Rome: FAO Fisheries Technical Papers, p. 58-115, 1987.

**MCCABE W. L., SMITH, J. & HARRIOT, P.** *Unit Operations of Chemical Engineering*. New York: McGraw-Hill International, 2001.

**OGUZ, E. & ERSOY, M.** *Removal of Cu+2 from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Networking Modelling*. Chemical Engineering Journal, Vol. 164, n. 1, p. 56 – 62, 2010.

**RIBAS, M. C., CANEVESI, R. & SILVA, E. A.** *Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biofixação do íon cádmio pela macrófita Lemna minor em coluna de leito fixo*. Engvista Vol. 14, n. 2, p. 143 – 154, 2012.

**SEOLATTO A. A., CÂMARA, M. M., TAVARES, C. R., COSSICH, E. S. & SILVA, E. A.** *Remoção de níquel (II) de soluções aquosas pela biomassa Sargassum filipendula em múltiplos ciclos de sorção-dessorção*. Acta Scientiarum. Technology Maringá Vol. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.

**SUZAKI, P. Y. R.** *Estudo da Biofixação dos íons Cu+2, Ni+2 e Zn+2 utilizando como biofixante resíduo da extração do alginato da alga marinha Sargassum filipendula*. Qualificação de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.

**VALDMAN, E., ERIJMAN, L., PESSOA, F. L. P. & LEITE, S. G. F.** *Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass Sargassum sp.* Process Biochemistry Vol. 36, p. 869 – 873, 2000.

**VEIT, M. T., SILVA, E. A., FAGUNDES-KLEN, M. R., TAVARES, C. R. G. & GONÇALVES, G. C.** *Biofixação de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna*. Acta Scientiarum Technology Vol. 31, n. 2, p. 175 – 183, 2009.

**YANG, C., WANG, J., LEI, M., XIE, G., ZENG, G. & LUO, S.** *Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge*. J Environ Sci (China) Vol. 22, n. 5, p. 675-80, 2010.

**ZHANG, Y., ZHENG, R., ZHAO, J., ZHANG, Y., WONG, P. & MA, F.** *Biosorption of Zinc from Aqueous Solution Using Chemically Treated Rice Husk*. BioMed Research International Vol. 2013, 2013.