

BIOADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} PELO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DA ALGA *Sargassum filipendula*

M. T. MUNARO^{1*}, C. BERTAGNOLLI², S. J. KLEINÜBING³, M. G. C. da SILVA³, E. A. da SILVA¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas

²École des mines d'Alès, Centre de Matériaux des Mines d'Alès, Alès, France

³Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: mauriciomunaro@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a bioadsorção e dessorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} em soluções monocomponentes pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. O material bioadsorvente foi caracterizado empregando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) para a identificação dos grupos funcionais envolvidos no processo de remoção dos íons. Os principais grupos funcionais encontrados no bioadsorvente foram os grupos carboxílicos e sulfônicos. Ensaios cinéticos e de equilíbrio de bioadsorção monocomponente foram realizados em reator batelada, pH 4 e agitação constante. Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram utilizados para representar a cinética, sendo que o modelo de pseudo primeira ordem melhor descreveu o comportamento de todos os sistemas investigados. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrio de bioadsorção. O ajuste pelo modelo de Langmuir indicou uma capacidade máxima de adsorção de 0,652 mmol g⁻¹ para o Cu^{2+} , 0,569 mmol g⁻¹ para o Ni^{2+} e 0,714 mmol g⁻¹ para o íon Pb^{2+} . Os ensaios de dessorção foram realizados utilizando o CaCl_2 (0,5 mol L⁻¹) como eluente. As eluições atingiram valores superiores a 91% e com perdas de massa do adsorvente inferiores a 14%. Os resultados mostraram que mesmo após a extração do alginato, o resíduo ainda apresenta potencial de aplicação no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados pelo processo de adsorção.

1 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados e, consequentemente, sua remoção em efluentes líquidos representa um motivo de grande preocupação, pois são contaminantes não biodegradáveis e representam uma ameaça por serem perigosos mesmo em baixas concentrações, devido à capacidade de acumulação e retenção em organismos vivos.

Entre as principais fontes de efluentes industriais contendo metais pesados, encontram-se as indústrias de fertilizantes,

pigmentos, baterias e o setor de galvanoplastia.

Nesse contexto, a remoção e a recuperação de metais pesados envolvem a questão ambiental e econômica, limites de lançamento mais restritos têm sido estabelecidos, acelerando a busca por novas tecnologias de tratamento mais viáveis (BHATNAGAR et al., 2012). Dentre as técnicas tradicionais de remoção de íons metálicos se destacam a precipitação química, troca iônica e separação por membrana. No entanto, quando os íons estão presentes em

baixas concentrações, tais métodos apresentam custos elevados e se mostram pouco eficientes (SARADA et al., 2014).

Diante disso, novos métodos de tratamento como a bioadsorção se apresentam como métodos efetivos e economicamente viáveis na remoção de metais pesados em efluentes líquidos (DENG et al., 2007). Dentre os adsorventes mais utilizados, o uso de diferentes espécies de algas marinhas vem sendo estudado por diversos autores (KLEINÜBING et al., 2012; CAZÓN et al., 2013; GIRARDI et al., 2014).

As espécies de algas marrons possuem em sua composição o biopolímero alginato, o qual faz parte da composição da parede celular e é responsável pela resistência mecânica e capacidade de sorção da biomassa (SHARMA e GUPTA, 2002). O biopolímero apresenta uma grande aplicação industrial no setor cosmético e farmacêutico devido às propriedades de viscosidade e estabilizante.

Na extração do alginato das algas é gerado um resíduo que usualmente tem pouca aplicação industrial, sendo na maioria das vezes, descartado ou utilizado como ração animal. Entretanto, mesmo após a extração do biopolímero, muitos componentes da alga marinha ficam presentes neste material, garantindo um potencial de aplicação na bioadsorção de metais pesados (BERTAGNOLLI et al., 2014). Além disso, o uso deste resíduo como adsorvente, desde que constatada elevada capacidade de remoção, pode trazer interesse econômico, por se tratar de uma nova aplicação.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do processo de bioadsorção e dessorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} pelo resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* como tratamento alternativo de efluentes contaminados com metais pesados.

2 METODOLOGIA

2.1 Extração do alginato e preparação do bioadsorvente

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada da Praia das Cigarras, litoral norte de São Paulo, transportada sob refrigeração, lavada e seca a 60 °C por 24 horas. A extração do alginato foi realizada de acordo com o método descrito por McHugh (1987). Para clarificar o material e remover compostos fenólicos, primeiramente, 15 g de alga seca permaneceu em contato com uma solução de formaldeído 0,4 % (v/v) por 30 minutos, sendo, em seguida, lavada e colocada em contato com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ por 2 horas.

A extração do alginato foi realizada a 60 °C por 5 horas utilizando-se uma solução de carbonato de sódio 2% (m/v). A mistura foi filtrada a vácuo para a separação da solução de alginato e do resíduo o qual foi exaustivamente lavado com água deionizada e seco a 60 °C por 24 horas.

Para ser utilizado nos ensaios de bioadsorção e dessorção, 5 g do resíduo proveniente da extração foi protonado com a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ sob agitação constante até a estabilização do pH a 4. Tal etapa auxilia no controle do pH nos estudos, uma vez que compostos orgânicos presentes na amostra podem lixiviar, aumentando o pH e podendo causar a precipitação dos íons (CHEN e YANG, 2005).

2.2 Caracterização do bioadsorvente

Para obter informações sobre os grupos funcionais presentes no bioadsorvente que participam do processo de remoção dos íons, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para o intervalo de 650 a 4000 cm⁻¹. Amostras do resíduo da extração antes e após a saturação com os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} foram analisadas para avaliar a interação adsorvente-adsorbato.

2.3 Estudos de bioadsorção e dessorção

2.3.1 Bioadsorção

Os ensaios cinéticos e de equilíbrio foram realizados em pH 4 e temperatura ambiente para soluções monocomponentes dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . O pH dos experimentos foi ajustado com base no estudo de especiação química realizado com o Software *Visual MINTEQ*. Nos ensaios cinéticos, as soluções de concentração 1 mmol L^{-1} e $0,5 \text{ L}$ foram colocadas em contato com quantidade fixa de bioadsorvente (1 g), sob agitação constante e com a retirada de amostras das soluções em intervalos pré-determinados ($0 - 4 \text{ h}$). Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 1) e pseudo segunda ordem (Equação 2) foram ajustados aos dados experimentais.

$$q(t) = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2)$$

A determinação da capacidade de adsorção de cada íon estudado pelo resíduo da extração foi obtida por uma série de ensaios com soluções monocomponentes (20 mL) em contato com $0,04 \text{ g}$ de adsorvente com diferentes concentrações ($0,5 - 7 \text{ mmol L}^{-1}$), sob agitação de 200 RPM e temperatura ambiente. O pH das soluções foi ajustado com ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A quantidade de íon adsorvido pelo resíduo da extração em cada sistema foi calculado pelo balanço de massa descrito pela Equação 3.

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (3)$$

Os dados de equilíbrio foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5), de

acordo como o método Simplex – Downhill, tendo como função objetivo o somatório do erro quadrático entre as medidas experimentais e previstas.

$$q = \frac{q_{\max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

$$q = k(C_{eq})^N \quad (5)$$

Como parâmetro de verificação do melhor modelo ajustado aos dados experimentais no estudo cinético e de equilíbrio, a comparação entre os modelos foi realizada de acordo com o critério de Akaike para pequenas amostras (AIC_c) de acordo com Hurvich e Tsai (1989).

2.3.2 Dessorção

Para os ensaios de dessorção, $0,5 \text{ g}$ de resíduo da extração foi saturado com solução 1 mmol L^{-1} e $0,3 \text{ L}$ por 4 horas e sob as mesmas condições de pH, temperatura e agitação dos ensaios cinéticos. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para a verificação da quantidade adsorvida. O procedimento foi realizado com soluções monocomponentes dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} .

A biomassa saturada em cada procedimento foi então filtrada, lavada com água deionizada e então seca a 60°C por 24 horas . A dessorção foi realizada utilizando-se $0,3 \text{ L}$ de CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a pH 3 como eluente sob as mesmas condições de saturação, onde alíquotas de solução eram retiradas em intervalos pré-determinados ($0 - 4 \text{ h}$).

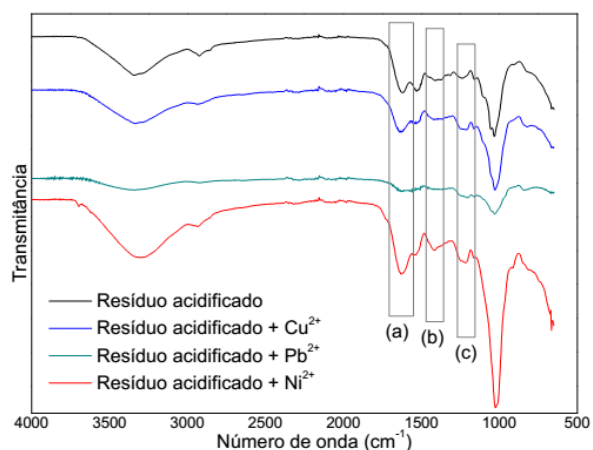
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioadsorvente

Bioadsorventes são ricos em ligantes orgânicos ou grupos funcionais que desenvolvem um papel predominante na

remoção de efluentes com metais pesados (HE e CHEN, 2014). A partir da técnica de FT-IR, pode-se verificar que os grupos funcionais presentes do resíduo da extração do alginato estão envolvidos no processo de remoção dos íons estudados. A Figura 1 apresenta os espectros para o resíduo da extração acidificado e saturado com os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , com destaque as bandas que foram alteradas após a saturação.

Figura 1 – Espectros de FT-IR para o resíduo da extração acidificado e saturado com os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}



Os espectros evidenciam alterações significativas das bandas referentes ao estiramento assimétrico do grupo carboxílico (1620 cm^{-1}) (a) e estiramento simétrico do mesmo grupo (1408 cm^{-1}) (b), o que indica a contribuição deste grupo funcional no processo de remoção dos íons estudados. Segundo Davis et al. (2003), os grupos carboxílicos, que constituem em abundância as biomassas, são os principais sítios de ligação com os íons.

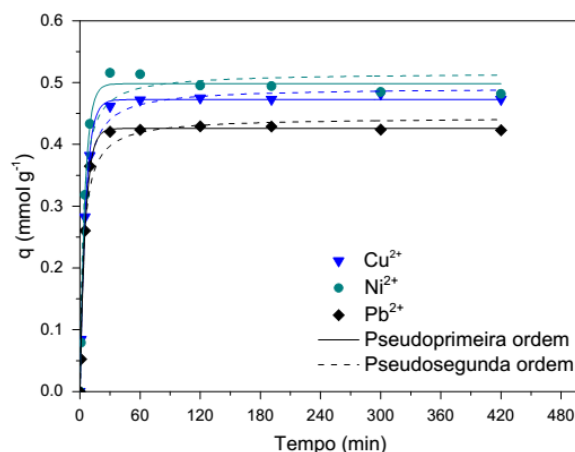
Além disso, também foram verificadas alterações nas bandas referentes ao grupamento $-\text{SO}_3$ de 1235 cm^{-1} (c). A presença deste grupo no processo de remoção dos íons pode ser relacionada ao polissacarídeo fucoidana, que ainda fica presente no resíduo mesmo após a extração do alginato (SHENG et al., 2004).

Também podem ser destacadas alterações nas bandas referentes ao estiramento C-O de álcoois (1054 cm^{-1}) e ao estiramento dos grupos amino (1529 cm^{-1}).

3.2 Cinética e equilíbrio de bioadsorção

A Figura 2 apresenta as cinéticas de bioadsorção em sistema estático para os metais estudados em soluções monocomponentes. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Os valores dos parâmetros dos modelos se encontram na Tabela 1.

Figura 2 – Cinética de bioadsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}



Em todos os sistemas investigados foi observada uma rápida taxa de remoção, sendo que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente uma hora.

De acordo com o critério de Akaike para pequenas amostras (AIC_c), verifica-se que o modelo cinético de pseudo primeira ordem melhor descreve os dados experimentais para todos os íons estudados, uma vez que seu valor foi inferior aos obtidos pelo modelo de pseudo segunda ordem.

Analisando as taxas de remoção de acordo com os modelos cinéticos, verifica-se que o íon Ni^{2+} apresentou maiores taxas, seguido do Pb^{2+} e Cu^{2+} .

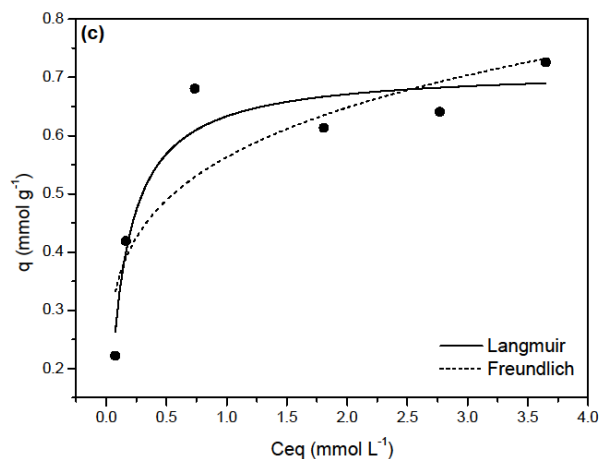
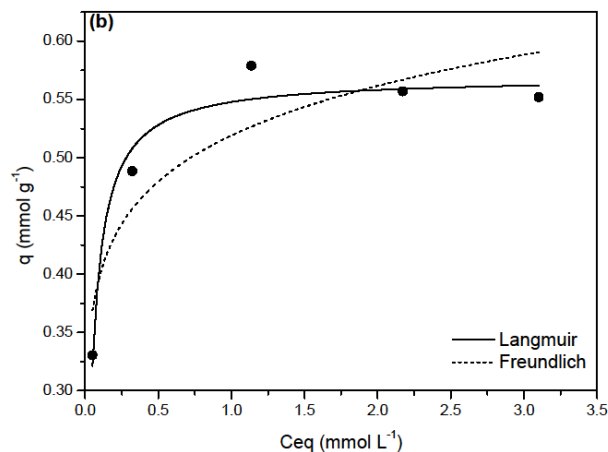
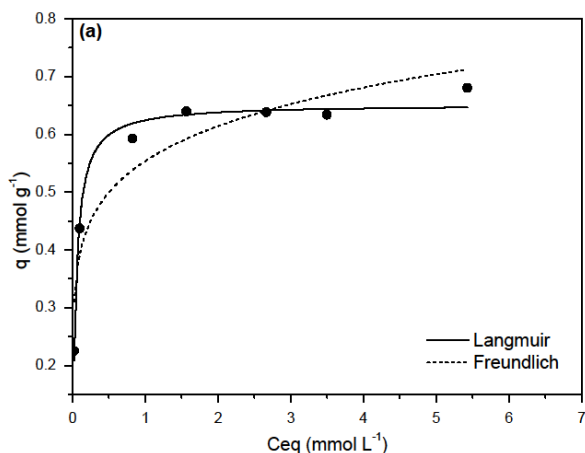
Este comportamento pode ser relacionado ao fato de que o material possui diversos sítios ativos que diferem em relação à força de ligação com os íons, influenciando também na taxa de adsorção nesses sítios (KAWESARN e YU, 2001).

Tabela 1 – Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}

Metal	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	q_{eq} (mmol g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	AIC _c	q_{eq} (mmol g ⁻¹)	k_2 (g (mmol min) ⁻¹)	AIC _c
Cu^{2+}	0,472	0,176	-92,591	0,492	0,576	-76,133
Ni^{2+}	0,498	0,201	-80,251	0,516	0,648	-60,895
Pb^{2+}	0,426	0,185	-89,550	0,443	0,652	-67,000

A Figura 3 apresenta as isotermas de bioadsorção para os íons: (a) Cu^{2+} , (b) Ni^{2+} e (c) Pb^{2+} realizadas em sistema estático para o resíduo da extração. Os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Figura 3 – Isotermas de bioadsorção: (a) Cu^{2+} , (b) Ni^{2+} e (c) Pb^{2+}



Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich ajustadas aos dados experimentais. Verifica-se que, de acordo com o parâmetro AIC_c , a isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio em todos os casos estudados.

Verificou-se a seguinte ordem de remoção de acordo com a capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir: Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} . Contudo, baseando-se no parâmetro b da isoterma de Langmuir, que expressa a afinidade de cada íon pelos sítios ativos do adsorvente e está relacionado com a inclinação da isoterma, tem-se a seguinte ordem de afinidade: Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} . Tal verificação difere do comportamento observado pela capacidade adsortiva.

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	AIC_c R^2	k (mmol g ⁻¹)	N	AIC_c R^2
Cu^{2+}	$0,652 \pm 0,012$	$22,725 \pm 2,778$	$-41,786$ $0,982$	$0,554 \pm 0,023$	$0,149 \pm 0,028$	$-28,205$ $0,874$
Ni^{2+}	$0,569 \pm 0,013$	$25,839 \pm 4,300$	$-11,106$ $0,956$	$0,519 \pm 0,022$	$0,114 \pm 0,033$	$-2,880$ $0,774$
Pb^{2+}	$0,714 \pm 0,038$	$7,822 \pm 2,194$	$-18,688$ $0,911$	$0,563 \pm 0,042$	$0,203 \pm 0,063$	$-12,164$ $0,734$

A ordem obtida pela capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir é semelhante à encontrada por Sheng et al. (2004) utilizando a alga *Sargassum sp* como adsorvente. Cazón et al. (2013) estudou a remoção dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} e correlacionaram as capacidades de adsorção obtidas com as propriedades dos íons. Neste estudo, observou-se que de acordo com a ordem de eletronegatividade de Pauling: Pb^{2+} (2,33), Cu^{2+} (1,90) e Ni^{2+} (1,91) e o raio iônico hidratado (Nightingale, 1959): Cu^{2+} (4,19 Å), Ni^{2+} (4,04 Å) e Pb^{2+} (4,01 Å), que as propriedades dos íons também podem ser relacionadas às capacidades de adsorção obtidas.

Para o íon Pb^{2+} , a associação de uma alta eletronegatividade e um menor raio iônico hidratado favoreceram uma maior interação do íon com os sítios ativos da biomassa. De modo análogo se observa para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , onde as propriedades semelhantes também refletiram capacidades de adsorção semelhantes.

Muitos autores têm estudado a remoção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} utilizando biomassas alternativas, assim como apresenta a Tabela 3 que mostra o parâmetro q_{max} da isoterma de Langmuir para alguns adsorventes de baixo custo estudados.

Pela análise dos valores de capacidades máximas de adsorção dos íons em estudo para

diferentes biomassas, verifica-se que o resíduo da extração do alginato também se apresenta como um adsorvente alternativo com grande potencial.

Ademais, o uso deste material como bioadsorvente apresenta uma grande aplicação considerando aspectos econômicos, visto que o material é um resíduo de processo.

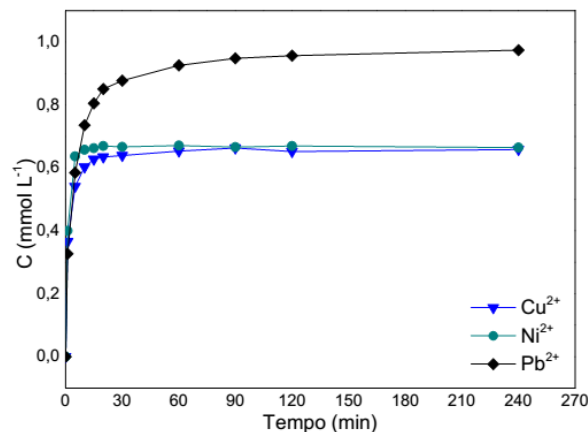
Tabela 3 – Capacidades máximas de adsorção (q_{\max}) de diferentes biomassas estudadas

	Biomassa	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	Referência
Cu ²⁺	Resíduo da levedura de cerveja	0,023	HAN et al., 2006
	Casca de laranja	1,145	FENG et al., 2009
	Alga <i>Padina sp.</i>	0,800	KAWSARN, P. 2001
	Resíduo da extração do alginato	0,652	Este estudo
Ni ²⁺	Casca de torranja	0,786	TORAB-MOSTAEDI et al., 2013
	Casca de mandioca	0,972	KURNIAWAN et al., 2011
	Alga <i>N. Zanardini</i>	0,275	MONTAZER-RAHMATI et al., 2011
	Resíduo da extração do alginato	0,569	Este estudo
Pb ²⁺	Alga <i>Cystoseira indica</i>	1,363	MOGHADDAM et al., 2013
	Folhas de <i>Solanum melongena</i>	0,345	YUVARAJA et al., 2014
	Fibra de <i>Agave sisalana</i>	0,006	SANTOS et al., 2011
	Resíduo da extração do alginato	0,714	Este estudo

3.2 Estudo de dessorção em batelada

Na Figura 4 são apresentadas as cinéticas de dessorção dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ realizadas em banho finito tendo o CaCl₂ (0,5 M) como eluente. Verificou-se que a eluição dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ atingiu o equilíbrio em aproximadamente 20 minutos, ao passo que a eluição do íon Pb²⁺ atingiu o equilíbrio em aproximadamente uma hora após o contato com o eluente. Para todos os íons estudados as eluições foram superiores a 91% e as perdas de massas do adsorvente inferiores a 14%.

Figura 4 – Cinéticas de dessorção para os íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺



Dentre os íons estudados, o íon Ni^{2+} foi o que apresentou a menor eluição (91%), indicando sua maior afinidade pela biomassa, assim como apresentado pelo parâmetro b da isoterma de Langmuir.

A alta remoção dos íons metálicos do resíduo da extração indica um importante fator no que se refere à aplicação deste material em sistemas contínuos em processos industriais no tratamento de efluentes e outros procedimentos analíticos (MARTINS et al., 2006).

3 CONCLUSÕES

O resíduo da extração do alginato demonstrou uma grande afinidade pelos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} como verificado pelas capacidades máximas de adsorção obtidas pela isoterma de Langmuir, 0,652 mmol g^{-1} para o Cu^{2+} , 0,569 mmol g^{-1} para o Ni^{2+} e 0,714 mmol g^{-1} para o íon Pb^{2+} . As análises pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) indicaram que os grupamentos carboxílicos e sulfônicos participam no processo de remoção dos íons. Os estudos de cinética de bioadsorção monocomponente indicaram uma rápida taxa de remoção dos íons, sendo que o modelo de pseudo primeira ordem melhor descreveu todos os sistemas. Os resultados deste estudo indicam que o resíduo da extração do alginato apresenta grande potencial como bioadsorvente alternativo no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

NOMENCLATURA

q_{eq} - Capacidade de adsorção no equilíbrio [mmol g^{-1}]
 $q(t)$ - Capacidade de adsorção no tempo t [mmol g^{-1}]
 k_1 - Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo primeira ordem [min^{-1}]
 k_2 - Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo segunda ordem [g (mmol min)^{-1}]

V - Volume de solução [L]

C_0 - Concentração inicial [mmol L^{-1}]

C_{eq} - Concentração no equilíbrio [mmol L^{-1}]

m - Massa de adsorvente [g]

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção [mmol g^{-1}]

b - Constante relacionada com a energia de adsorção [L mmol^{-1}]

k - Constante relacionada à capacidade do adsorvente [mmol g^{-1}]

N - Constante relacionada à intensidade da adsorção

AIC_c - Parâmetro do critério de Akaike para pequenas amostras

REFERÊNCIAS

- BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v.237, p.362-371, 2014.
- BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; SANTOS, J. C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. R. Valorization of marine *Pelvetia canaliculata* Ochrophyta for separation and recovery of nickel from water: Equilibrium and kinetics modeling on Na-loaded algae. **Chemical Engineering Journal**, v.200-202, p.365-372, 2012.
- CAZÓN, J. P.; VIERA, M.; DONATI, E.; GUIBAL, E. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. **Journal of Environmental Management**, v.129, p.423-434, 2013.
- CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p.9931-9942, 2005.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v.37, p.4311-4330, 2003.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v.143, p.220-225, 2007.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified Orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p.1365-1370, 2009.

GIRARDI, F.; HACKBARTH, F. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v.247, p.320-329, 2014.

HAN, R.; LI, H.; LI, Y.; ZHANG, J.; XIAO, H. SHI, J. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.1569-1576, 2006.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performance, chemistry and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v.160, p.67-78, 2014.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Regression and time series model selection in small samples. **Biometrika**, v.76, p.297-307, 1989.

KAEWSARN, P.; YU, Q. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp.

Environmental Pollution, v.112, p.209-213, 2001.

KURNIAWAN, A.; KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; JU, Y.; SUNARSO, N. I.; ISMADJI, S. Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v.172, p.158-166, 2011.

KLEINÜBING, S. J.; GUIBAL, 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**, v.184, p.16-22, 2012.

MARTINS, B. L.; CRUZ, C. V. C.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C.A. Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum* sp. biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v.27, p.310-314, 2006.

MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. **FAO Fisheries Technical Papers**, p.58-115, 1987.

MOGHADDAM, M. R.; FATEMI, S.; KESHTKAR, A. Adsorption of lead (Pb^{2+}) and uranium (UO_2^{2+}) cations by brown algae; experimental and thermodynamic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.231, p.294-303, 2013.

MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; KESHTKAR, A. R. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p.401-407, 2011.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ions solvation, effective radii of

hydrated ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p.1381-1387, 1959.

SANTOS, W. N. L.; CAVALCANTE, D. D.; SILVA, E. G. P.; VIRGENS, C. F.; DIAS, F. S. Biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). **Microchemical Journal**, v.97, p.269-273, 2011.

SARADA, B.; PRASAD, M. K.; KUMAR, K. K.; MURTHY, Ch. V. Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: Characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p.1533-1542, 2014.

SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Three phase partitioning of carbohydrate polymers: separation and purification alginates. **Carbohydrate Polymers**, v.48, p.391-395, 2002.

SHENG, P. X.; TING, Y.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, p.131-141, 2004.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cádmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.295-302, 2013.

YUVARAJA, G.; KRISHNAIAH, N.; SUBBAIAH, M. V.; KRISHNAIAH, A. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.114, p.75-81, 2014.