

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} EM SISTEMA BATELADA PELO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DA ALGA *SARGASSUM FILIPENDULA*

P. Y. R. SUZAKI^{1*}, L. M. M. JORGE¹, R. BERGAMASCO¹, M. R. FAGUNDES-KLEN², S. J. KLEINÜBING³, J. F. HONORIO¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas

³Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: pedrosuzaki@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho avaliou a capacidade de remoção dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} em sistema batelada, utilizando como material bioissorvente resíduo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*, através de dados experimentais de equilíbrio e modelos de isoterma para representação e compreensão destes dados. A extração do alginato foi realizada pelo método de McHugh com rendimento de 16% e sobra de resíduo de 46%. Os modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Jain & Snoeyink foram empregados na representação dos dados de equilíbrio. De acordo com o critério de Akaike, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais. O íon Cu^{+2} apresentou maior afinidade com o material adsorvente, enquanto que a remoção do íon Ni^{+2} apresentou forte dependência com a presença do íon Cu^{+2} .

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de ecossistemas aquáticos por metais pesados se tornou uma preocupação global devido a característica de alta toxicidade, natureza não biodegradável, alta capacidade de bioacumulação no corpo humano e de forma geral, em toda a cadeia alimentar (HE e SHEN, 2014). Metais pesados como o cobre e níquel estão entre os poluentes mais tóxicos presentes em efluentes provenientes de processos industriais. O cobre, mesmo em baixas concentrações, pode se depositar no cérebro, pele, fígado e pâncreas causando sérios efeitos toxicológicos nos seres humanos, enquanto que, o níquel pode causar dermatites, asma, náuseas e câncer (AL BAKHEET et al., 2013).

Existem várias tecnologias disponíveis para a remoção de metais pesados em efluentes industriais como: precipitação

química (GONZÁLEZ-MUÑOZ et al., 2006), tratamento eletroquímico (LU et al., 2015) e membranas (ZHU et al., 2015). A precipitação química é o processo mais utilizado, apresentando bons resultados de remoção em altas concentrações de metais. Em concentrações diluídas, o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação e muitas vezes, o processo não atinge os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de outro processo para o polimento final do efluente (FU e WANG, 2011). Desta forma, tem-se buscado processos de tratamento complementares, capazes de atingir os limites de concentração de metais definidos pela legislação.

O processo de adsorção se consolida como um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes em níveis de traço produzindo um efluente tratado de alta qualidade. As principais vantagens deste processo são a simplicidade de operação,

baixo custo em relação aos outros processos de separação e a não formação de lodo (ABDEL-ATY et al., 2013).

Um fator chave no sucesso do processo de adsorção é a escolha adequada do material adsorvente, que deve apresentar como característica fundamental, além da alta capacidade de remoção, um baixo custo. Diferentes espécies de algas, especialmente as marrons, têm sido estudadas como adsorventes alternativos na remoção de metais pesados presentes em efluentes (BAKATULA et al., 2014). O principal constituinte da parede celular das algas marrons é biopolímero alginato, responsável pela resistência mecânica e grande parte da capacidade de adsorção das algas (SHARMA e GUPTA, 2002). O alginato apresenta grande importância comercial, sendo utilizado na indústria de cosméticos, alimentícia, têxtil e farmacêutica devido a suas propriedades geleificantes, de estabilização e viscosidade (BERTAGNOLLI, SILVA e GUIBAL, 2014).

O resíduo proveniente do processo de extração do alginato é descartado ou utilizado na produção de ração animal. Após a extração, o resíduo ainda possui muitos dos grupos químicos componentes da alga, apresentando potencial de adsorção. Assim, a aplicação do resíduo da extração do alginato é interessante do ponto de vista econômico, pois agrega valor ao rejeito de produção deste polímero.

De forma geral, efluentes industriais são constituídos por uma mistura complexa de íons, que quando submetidos a um processo de adsorção, competem entre si pela ligação com os grupos funcionais do material adsorvente. Assim, torna-se essencial o conhecimento da seletividade do biossorvente para cada íon presente na solução (KLEINÜBING et al., 2011).

O objetivo deste trabalho é investigar a capacidade de remoção dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} em sistema binário por processo de biossorção em batelada utilizando o resíduo

da extração do alginato. A discussão realizada com base nos dados experimentais e nos modelos de isotermas de equilíbrio permitiu a avaliação do efeito competitivo bem como da seletividade do sistema Cu^{+2} - Ni^{+2} .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A alga marinha *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, litoral norte de São Paulo. Após a coleta, a alga foi lavada com água destilada, seca em estufa por 24 h na temperatura de 60°C, triturada e separada em frações menores que 1 mm.

2.1 Extração do alginato

A extração do alginato foi realizada de acordo com o método de McHugh (1987). Inicialmente, 15 g da alga *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com solução de formaldeído (0,4% m/m) sob agitação por 30 minutos. O material foi lavado com água destilada e então colocado em contato com 500 mL de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹), sob agitação por 2 horas. De acordo com Bertagnolli, Silva e Guibal (2014), essas duas etapas de lavagem têm o objetivo de retirar os compostos fenólicos e clarificar o material. Na próxima etapa, a extração foi realizada com solução de carbonato de sódio (2% m/V), com temperatura controlada em 60°C, sob agitação por 5 horas. A mistura altamente viscosa foi filtrada a vácuo para a separação do resíduo do processo. O alginato presente no filtrado foi precipitado com solução de etanol na proporção 1 para 1 em volume. O rendimento da extração foi determinado pela Equação 1.

$$\%R_{alg} = \frac{m_{alg,f}}{m_{alg,i}} \cdot 100 \quad (1)$$

2.2 Preparo do resíduo de extração para utilização como biossorvente

Compostos orgânicos como proteínas e carboidratos, presentes nas algas marinhas,

podem ser dissolvidos durante o processo de adsorção e levar ao aumento do pH da solução (YANG e CHEN, 2008). O processo de extração do alginato é realizado em meio básico com carbonato de sódio, ocasionando desta forma, um aumento do pH do resíduo deste processo. O aumento do pH pode causar a precipitação dos metais ou ainda a complexação dos metais com ligantes solúveis liberados pelo bioissorvente, diminuindo a capacidade de remoção destes metais pelo processo de bioissorção (KLEINUBING et al.2010).

Desta forma, o resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*, a ser avaliado na bioissorção dos metais Cu^{+2} e Ni^{+2} sofreu um processo de acidificação. O tratamento ácido consistiu do ajuste do pH com solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até a estabilização no valor de pH 4,0 da mistura entre 5 g do resíduo e 500 mL de água destilada. O resíduo, após este processo, foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e então armazenado para utilização posterior nos ensaios de bioissorção. O rendimento de resíduo após todo o processo foi determinado pela Equação 2.

$$\%R_{\text{res}} = \frac{m_{\text{res},f}}{m_{\text{alg},i}} \cdot 100 \quad (2)$$

2.3 Preparo do resíduo de extração para utilização como bioissorvente

As soluções sintéticas contendo os íons Cu^{+2} e Ni^{+2} foram preparadas a partir dos sais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com grau de pureza analítica. O pH das soluções de metais pesados foi ajustado no valor 4 utilizando solução de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A concentração das soluções de metais foi determinada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica, no equipamento Perkin-Elmer.

2.4 Equilíbrio de bioissorção

Para estudo do equilíbrio binário de remoção dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} , ensaios de adsorção foram realizados com diferentes combinações de concentrações iniciais destes íons (faixa de concentração entre 0 e 3 mmol L^{-1}). Cada uma destas combinações foi obtida através da mistura entre uma solução de estoque monocomponente de Cu^{+2} (4 mmol L^{-1}) e uma de Ni^{+2} (4 mmol L^{-1}) em proporção pré-definida.

Os experimentos foram realizados com dosagem de adsorvente (resíduo de extração do alginato) de 2 g L^{-1} , agitação constante, temperatura controlada em 25°C , pH 4, por um período de 4 horas. Após o término do processo de adsorção, para cada ensaio, a fase líquida foi separada do adsorvente através de um sistema de filtração a vácuo. A concentração inicial e final da fase líquida de cada ensaio foi determinada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica e a quantidade de metal removida no equilíbrio para cada metal j (q_j^*) foi calculada pela Equação 3.

$$q_j^* = \frac{V(C_j^0 - C_j^*)}{m} \quad (3)$$

Os modelos de isoterma multicomponente de Langmuir (Equação 4), Langmuir-Freundlich (Equação 5) e Jain & Snoeykin (Equação 6) foram utilizados para representação dos dados experimentais de equilíbrio de bioissorção dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} pelo resíduo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*.

$$q_{\text{Cu}}^* = \frac{q_m b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^*}{1 + b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^* + b_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}}^*} \quad (4a)$$

$$q_{\text{Ni}}^* = \frac{q_m b_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}}^*}{1 + b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^* + b_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}}^*} \quad (4b)$$

$$q_{\text{Cu}}^* = \frac{q_m b_{\text{Cu}} (C_{\text{Cu}}^*)^{k_{\text{Cu}}}}{1 + b_{\text{Cu}} (C_{\text{Cu}}^*)^{k_{\text{Cu}}} + b_{\text{Ni}} (C_{\text{Ni}}^*)^{k_{\text{Ni}}}} \quad (5a)$$

$$q_{Ni}^* = \frac{q_m b_{Cu} (C_{Ni}^*)^{k_{Ni}}}{1 + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}} + b_{Ni} (C_{Ni}^*)^{k_{Ni}}} \quad (5b)$$

$$q_{Cu}^* = \frac{(q_{m,2} - q_{m,1}) b_{Cu} C_{Cu}^*}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^*} + \frac{q_{m,2} b_{Cu} C_{Cu}^*}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Ni} C_{Ni}^*} \quad (6a)$$

$$q_{Ni}^* = \frac{q_{m,2} b_{Ni} C_{Ni}^*}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Ni} C_{Ni}^*} \quad (6b)$$

A isoterma de Langmuir (1918) baseia-se nas seguintes hipóteses: adsorção em monocamada; todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme; a adsorção de uma molécula num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados.

Adicionando-se as constantes k_{Cu} e k_{Ni} no numerador e denominador da isoterma de Langmuir obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich.

De acordo com o modelo de isoterma de Langmuir, duas espécies químicas (M_1 e M_2) competem pela ocupação do mesmo sítio. Jain & Snoeyink (1973) propuseram um modelo baseado na hipótese que parte da adsorção ocorre sem competição. Assim, para $q_{m,1} > q_{m,2}$, o número de sítios em que não ocorre competição é dado pela diferença ($q_{m,1} - q_{m,2}$).

O método de otimização por enxame de partículas (PSO), proposto por Kennedy e Eberhart (2001), foi utilizado na determinação dos parâmetros das isotermas binárias acima citadas. No processo de otimização, a função objetivo, representada pela Equação 7, foi minimizada.

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{q_{Cu,j}^{Exp} - q_{Cu,j}^{Mod}}{q_{Cu,j}^{Exp}} \right)^2 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{q_{Ni,j}^{Exp} - q_{Ni,j}^{Mod}}{q_{Ni,j}^{Exp}} \right)^2 \quad (7)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento da extração do alginato e geração do resíduo

O processo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* seguindo o método proposto por McHugh (1987), apresentou rendimento de 16%, dentro da faixa estabelecida de 10 a 40% para extrações em algas marrons (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003). O resíduo de alga resultante corresponde a aproximadamente 46% da massa inicial da alga. Esse elevado percentual encoraja a utilização do resíduo como bioissorvente em processos de remoção de poluentes.

A massa perdida durante o processo pode ser explicada pela lavagem com formaldeído e ácido clorídrico, que promovem a eliminação de composto fenólicos e de resquícios de crustáceos e minerais presentes na alga mesmo após a lavagem inicial pós-coleta.

4.2 Equilíbrio binário de bioadsorção

A Tabela 1 apresenta os parâmetros das isotermas, otimizados a partir dos dados experimentais de bioadsorção binária dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} utilizando resíduo da extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de isotermas binárias de bioadsorção para o sistema Cu^{+2} - Ni^{+2} .

Isoterma	Parâmetros
Langmuir	$q_m = 0,63 \text{ mmol g}^{-1}$
	$b_{Cu} = 2,00 \text{ L mmol}^{-1}$
	$b_{Ni} = 0,87 \text{ L mmol}^{-1}$
	Função objetivo = 2,31
	$AIC_c = -195,78$

Langmuir-Freundlich	$q_m = 0,67 \text{ mmol g}^{-1}$
	$b_{\text{Cu}} = 2,53 \text{ L mmol}^{-1}$
	$b_{\text{Ni}} = 1,01 \text{ L mmol}^{-1}$
	$k_{\text{Cu}} = 1,30$
	$k_{\text{Ni}} = 0,64$
Jain & Snoeyink	Função objetivo = 0,27
	$\text{AIC}_c = -265,19$
	$q_{m,1} = 0,67 \text{ mmol g}^{-1}$
	$q_{m,2} = 0,32 \text{ mmol g}^{-1}$
	$b_{\text{Cu}} = 1,69 \text{ L mmol}^{-1}$
	$b_{\text{Ni}} = 2,14 \text{ L mmol}^{-1}$
	Função objetivo = 2,02
	$\text{AIC}_c = -194,07$

As constantes da isoterma de Langmuir apresentam significado físico. O parâmetro q_m com valor de $0,63 \text{ mmol g}^{-1}$ representa o número total de sítios disponíveis no material bioissorvente. O parâmetro b_j representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção do íon j . Assim, valores elevados do parâmetro b_j indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. De acordo com a Tabela 1, o valor de b_{Cu} é superior ao valor de b_{Ni} , indicando desta forma uma maior afinidade do primeiro metal com o material adsorvente.

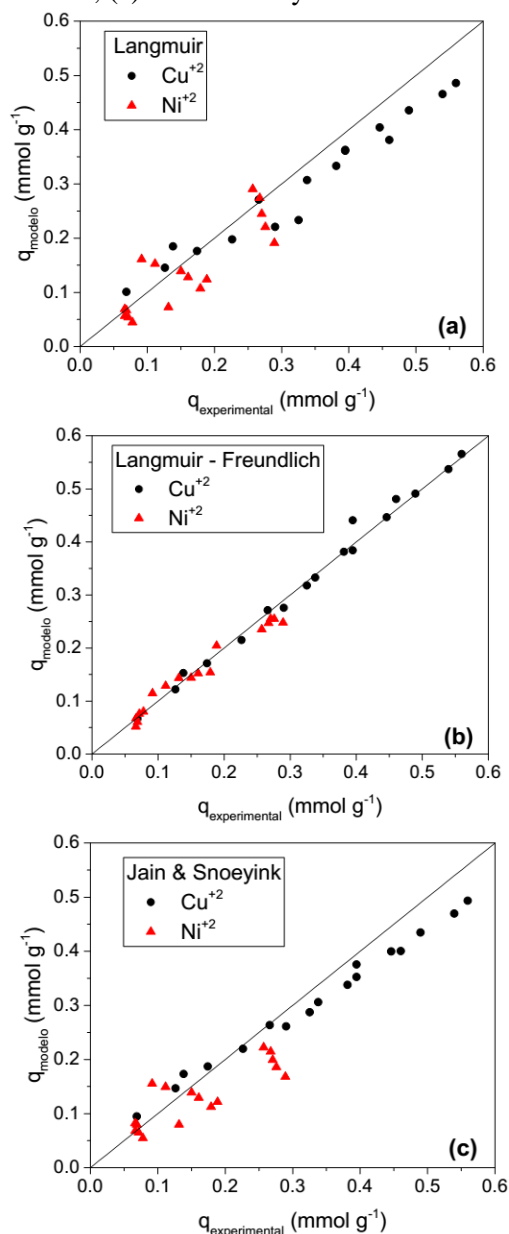
O modelo de Jain & Snoeyink (1973) fundamenta-se na hipótese que parte da adsorção ocorre sem competição. A fração do íon Cu^{+2} que é removida sem competição é proporcional a diferença $(q_{m,1} - q_{m,2}) = 0,35 \text{ mmol g}^{-1}$. A fração da adsorção que ocorre com competição entre os íons Cu^{+2} e Ni^{+2} é dada por $q_{m,2} = 0,32 \text{ mmol g}^{-1}$.

De acordo com os parâmetros do modelo de Jain & Snoeyink, os íons Cu^{+2} apresentam uma maior afinidade pelos sítios ativos do material adsorvente do que os íons Ni^{+2} , uma vez que aproximadamente 52% da adsorção ocorre sem competição. Isto significa que 52% do total dos sítios são acessíveis exclusivamente aos íons Cu^{+2} , enquanto que, nos sítios restantes, ocorre uma

competição entre os íons Cu^{+2} e Ni^{+2} pela sua ocupação.

Para avaliação da capacidade preditiva dos modelos de isothermas binárias, os valores de capacidade de bioissorção calculados para cada modelo foram comparados com os valores obtidos experimentalmente. Estes resultados são demonstrados na Figura 1.

Figura 1 - Relação entre as capacidades de bioissorção experimentais e calculadas a partir dos modelos de: (a) Langmuir, (b) Langmuir-Freundlich, (c) Jain & Snoeyink.



De acordo com a Figura 1, os modelos de Langmuir e Jain & Snoeyink representam de forma adequada os valores de bioadsorção dos íons de maior afinidade com a biomassa. Todavia, estes dois modelos, apresentam grandes desvios para a predição dos íons de menor afinidade (Ni^{+2}). O modelo de Langmuir-Freundlich descreve de forma adequada a quantidade dos dois metais removidos pelo processo de adsorção.

Para comparação estatística entre a capacidade de predição dos três modelos testados, o critério de Akaike para pequenas amostras (AICc) foi utilizado (HURVICH e TSAI, 1989). Este critério, além de levar em conta o desvio médio dos resultados, penaliza modelos com excesso de parâmetros. De acordo com a Tabela 1, o modelo de Langmuir-Freundlich apresenta o menor valor de AICc, sendo portanto, o melhor modelo avaliado na descrição dos dados de equilíbrio.

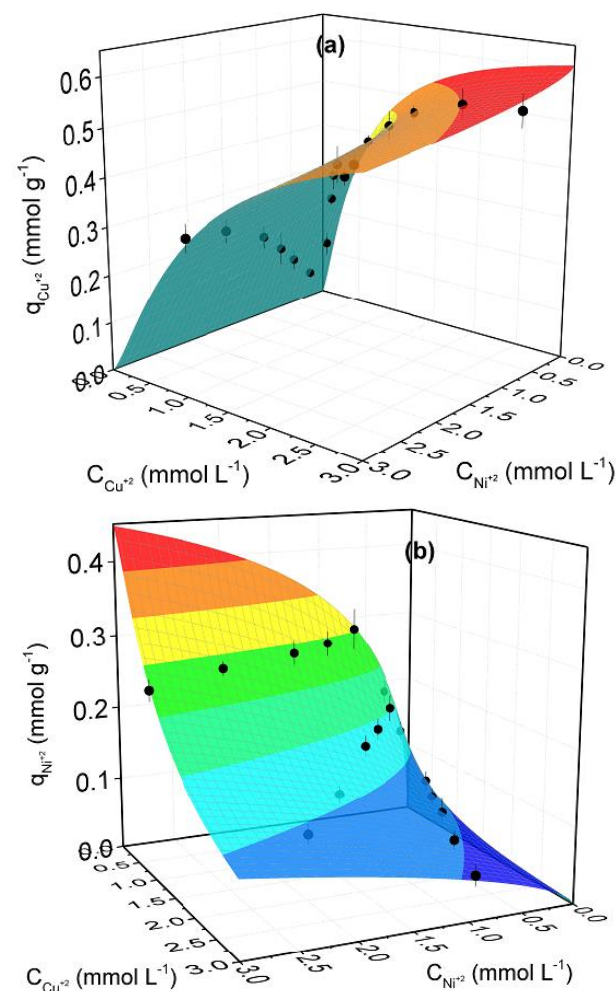
As isotermas de bioadsorção binária podem ser representados graficamente por uma superfície tridimensional, na qual, a capacidade de bioadsorção do metal de interesse é descrita em função das concentrações de equilíbrio dos metais em solução. A Figura 2 apresenta os dados experimentais de bioadsorção binária Cu^{+2} - Ni^{+2} utilizando resíduo da extração do alginato e a superfície obtida pelo modelo que melhor representa estes dados (Langmuir-Freundlich).

A análise da Figura 2 permite a avaliação do efeito competitivo e seletividade do bioadsorvente pelos íons metálicos avaliados.

Na Figura 2-a, que representa a capacidade de bioadsorção do íon Cu^{+2} em relação a concentração em solução da mistura binária Cu^{+2} – Ni^{+2} , pode-se observar através da inclinação da superfície, o efeito do íon competidor Ni^{+2} . A inclinação suave da superfície em relação ao eixo do íon Ni^{+2}

indica uma pequena influência deste íon na remoção do Cu^{+2} .

Figura 2 – Superfícies de sorção do modelo de Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais de equilíbrio dos íons (a) Cu^{+2} e (b) Ni^{+2}



Na Figura 2-b, que representa a capacidade de adsorção do íon Ni^{+2} em função da mistura binária, observa-se uma acentuada inclinação da superfície em relação ao eixo do íon competidor Cu^{+2} . Assim, a capacidade de remoção do Ni^{+2} diminui bruscamente com o aumento da concentração de Cu^{+2} .

Na condição binária de (3 mmol Cu^{+2} L^{-1} + 1 mmol Ni^{+2} L^{-1}) a capacidade de adsorção do íon Cu^{+2} é de 0,56 mmol g^{-1} enquanto que para condição de (1 mmol Cu^{+2}

$L^{-1} + 3 \text{ mmol Ni}^{+2} L^{-1}$) a capacidade de adsorção do íon Ni^{+2} é de $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$. Na condição equimolar ($3 \text{ mmol Cu}^{+2} L^{-1} + 3 \text{ mmol Ni}^{+2} L^{-1}$) a capacidade de bioadsorção decai para $0,52$ e $0,10 \text{ mmol g}^{-1}$ para os íons Cu^{+2} e Ni^{+2} respectivamente. Uma redução de aproximadamente 7% foi observada na capacidade de remoção do íon Cu^{+2} em presença do Ni^{+2} , enquanto que, a presença do íon Cu^{+2} reduz em 59% a capacidade de remoção do íon Ni^{+2} .

Assim, observa-se que a remoção do Cu^{+2} é pouco influenciada pela presença do Ni^{+2} . A presença do Cu^{+2} , mesmo em pequena quantidade, reduz significativamente a capacidade de remoção do Ni^{+2} .

De acordo com Davis, Volesky e Mucci (2003), os grupos carboxílicos são os mais abundantes nas algas marrons. Desta forma, os íons Cu^{+2} , com maior afinidade por esses grupos, serão preferencialmente adsorvidos em relação aos íons Ni^{+2} .

4 CONCLUSÕES

O processo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* apresentou rendimento de 16% com sobra de resíduo de 46%. Este alto percentual de resíduo incentiva a utilização do material como adsorvente. Os dados de equilíbrio de adsorção do sistema binário Cu^{+2} - Ni^{+2} foram melhor representados pelo modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich. O resíduo apresentou maior seletividade pelo íon Cu^{+2} do que para o íon Ni^{+2} . A remoção do íon Cu^{+2} foi pouco afetada pela presença do Ni^{+2} enquanto que a presença do íon Cu^{+2} apresentou forte inibição na remoção do Ni^{+2} .

NOMENCLATURA

$\%R_{alg}$ – Rendimento percentual da extração do alginato

$m_{alg,f}$ – Massa de alginato extraída [g]

$m_{alg,i}$ – Massa inicial de alga [g]

$\%R_{res}$ – Rendimento percentual de geração de resíduo

$m_{res,f}$ – Massa do resíduo após o processo de extração e acidificação [g]

q_j^* – Capacidade de bioadsorção do íon j no equilíbrio [mmol g^{-1}]

V – Volume de solução [L]

C_j^0 – Concentração inicial do íon j [mmol L^{-1}]

C_j^* – Concentração do íon j no equilíbrio [mmol L^{-1}]

m – Massa de bioadsorvente (g)

q_m – Capacidade máxima de bioadsorção [mmol g^{-1}]

b_j – Constante de equilíbrio de bioadsorção do íon j [L mmol^{-1}]

k_j – Constante adimensional do modelo de Langmuir-Freundlich

N – Número de dados experimentais

AIC_c – Parâmetro do critério de Akaike para pequenas amostras

REFERÊNCIAS

ABDEL-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**, v.4, p. 367–374, 2013.

AL BAKHEET, S. A.; ATTAFI, I. M.; MAAYAH, Z. H.; ABD-ALLAH, A. R.; ASIRI, Y. A.; KORASHY, H. M. Effect of long-term human exposure to environmental heavy metals on the expression of detoxification and DNA repair genes. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v.181, p.226–32, 2013.

BAKATULA, E. N.; CUKROWSKA, E. M.; WEIERSBYE, I. M.; MIHALY-COZMUTA,

L.; PETER, A.; TUTU, H. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.). **Journal of Geochemical Exploration**, v.144, p.492–503, 2014.

BERTAGNOLLI, C.; DA 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.

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.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, p.407–18, 2011.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; RODRÍGUEZ, M. A.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. **Desalination**, v.200, p.742–744, 2006.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, 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.

JAIN, J. S., SNOEYINK, V. L. Adsorption from biosolute systems on active carbon. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.45, p.2463–2479, 1973.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Swarm Intelligence. **Morgan Kaufmann Publishers**, 2001

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**, v.102, p.4610–4617, 2011.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p.1361–1403, 1918.

LU, J.; LI, Y.; YIN, M.; MA, X.; LIN, S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v.267, p.86–92, 2015.

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

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

YANG, L.; CHEN, J. P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. **Bioresource technology**, v.99, p.297–307, 2008.

ZHU, W.; GAO, J.; SUN, S.; ZHANG, S.; CHUNG, T. Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal. **Journal**



of **Membrane Science**, v.487, p.117–126, 2015.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil.