



ESTUDO DA REMOÇÃO DE Ni (II) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO A MACRÓFITA *LEMNA MINOR L*: CURVAS DE RUPTURA EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS.

Pedro Yahico Ramos Suzaki¹; Márcia Teresinha Veit¹; Carlos Eduardo Borba¹; Márcia Regina Fagundes Klen¹; Edson A. da Silva¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Rua da Faculdade , 645 – CEP: 85903-000 – Toledo- PR – Brasil
Email: pedrosuzaki@hotmail.com

RESUMO: Nos últimos anos, o impacto ambiental e a toxicidade acumulativa dos metais pesados têm sido motivo de grande preocupação. Observa-se um aumento na importância do estudo de métodos mais eficientes na remoção de metais. Este trabalho avaliou o potencial da biossorção do íon Ni(II) em coluna de leito fixo pela biomassa pré-tratada *Lemna minor L.* nas condições de temperatura de 30° C e pH igual a 4. As curvas de ruptura foram obtidas pela variação das vazões volumétricas em 2,5, 5 e 8 mL min⁻¹. Os resultados demonstraram que a vazão de 2,5 mL min⁻¹ é a melhor condição de operação por apresentar a maior capacidade útil de leito empacotado. O modelo matemático testado, baseado no processo de adsorção nas fases líquida e sólida e nas resistências internas e externas de transferência de massa, demonstrou bom poder preditivo do fenômeno de biossorção.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, níquel, leito fixo, curvas de ruptura

ABSTRACT: In recent years, the environmental impact and cumulative toxicity of heavy metals have become a global concern. The study of more efficient technologies for removing metals has become increasingly important. This study evaluated the potential of biosorption of Ni (II) in fixed bed column by pretreated biomass *Lemna minor L.* at temperature of 30 °C and pH equal to 4. The breakthrough curves were obtained by varying the flow rates at 2,5, 5 and 8 mL min⁻¹. The results showed that the flow rate of 2,5 mL min⁻¹ is the best operating condition by presenting the largest capacity on the packed bed. The model tested, based on the adsorption process in the liquid and solid phases and the internal and external mass transfer limitations, it showed predictive power of the phenomenon of biosorption.

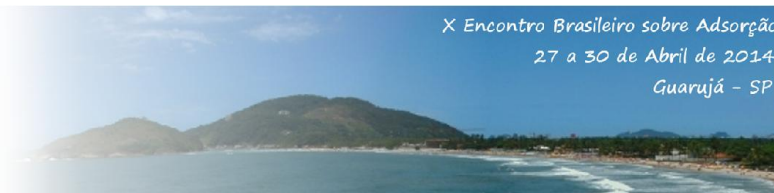
KEYWORDS: biosorption, nickel, fixed bed, breakthrough curves

1. INTRODUÇÃO

O uso indiscriminado dos recursos naturais tem causado sérios problemas de contaminação dos ecossistemas aquáticos, principalmente devido à poluição química de origem orgânica e inorgânica, com destacada preocupação para compostos organoclorados e de metais pesados (Pietrobelli *et al.*, 2009). O níquel é um metal comumente encontrado nos efluentes industriais. Doses elevadas de níquel podem causar alergias de pele, fibrose pulmonar e câncer no trato respiratório

(Kasprzak, 2003). Várias tecnologias de tratamento tais como precipitação, troca iônica e osmose inversa têm sido aplicadas para a remoção de íons metálicos em solução aquosa. Porém, quando estes métodos são aplicados em efluentes com concentrações baixas tornam-se inviáveis devido ao alto custo e baixa eficiência (Özkan *et al.*, 2005).

Contudo, uma proposta promissora para a remoção de metais é o uso da biomassa viva ou morta, capaz de sequestrar íons metálicos que se encontram em solução aquosa em níveis de traço (Kratohvil e Volesky, 1998). Desta forma, o uso de



Nomenclatura

b	constante da isoterma de Langmuir (L/meq)
C	concentração do íon níquel na fase fluida (meq/L)
C ₀	concentração de alimentação da solução de níquel (meq/L)
C _{exp}	concentração experimental de níquel no efluente (meq/L)
C _{mod}	concentração de níquel no efluente pelo modelo (meq/L)
C*	concentração do íon níquel na fase fluida em equilíbrio (meq/L)
D _L	coeficiente de dispersão axial na fase fluida (cm ² /min)
H _u	altura útil do leito (cm)
H _t	altura total do leito (cm)
K _F	coeficiente de transferência de massa volumétrico no filme líquido externo (min ⁻¹)
K _S	coeficiente de transferência de massa no adsorbato (min ⁻¹)
m _S	biomassa de macrófita seca (g)
n	número de dados experimentais de curva de ruptura
q	concentração do íon níquel adsorvido na macrófita (meq/g)
q*	concentração do íon níquel adsorvido em equilíbrio (meq/g)
q _{max}	capacidade de remoção pelo modelo de Langmuir (meq/g)
q ^{exp}	concentração experimental do íon níquel adsorvido em equilíbrio (meq/g)
q ^{mod}	concentração do íon níquel adsorvido em equilíbrio pelo modelo de Langmuir (meq/g)
t _r	tempo de ruptura (min)
t _u	tempo equivalente à capacidade útil do leito (min)
t _t	tempo de saturação (min)
u ₀	velocidade intersticial da fase fluida (cm/min)
V	volume de solução de níquel no teste de equilíbrio (L)
ε	porosidade do leito
ρ _L	densidade do leito (g/cm ³)
τ	capacidade útil do leito

macrófitas como bioissorvente apresenta-se como uma alternativa eficiente e de baixo custo notratamento de diversos efluentes industriais que contêm metais pesados (Schneider e Rubio, 1999).

Para a aplicação industrial da bioissorção é necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material bioissorvente, além é claro, da compreensão dos dados de equilíbrio bem como dos efeitos de transferência de massa e dinâmica do processo (Barros *et al.*, 2001).

Segundo Geankoplis (1993) os sistemas contínuos mais comuns utilizados no processo de bioissorção são os de leito fixo, na qual a operação de adsorção baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM), considerada a porção do leito na qual o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema.

Colunas de leito fixo estão entre as configurações mais eficientes no processo de bioissorção, permitindo uma melhor utilização do bioissorvente (Klen *et al.*, 2010).

Para o projeto de uma coluna de leito fixo para bioissorção devem ser desenvolvidos modelos matemáticos que representem o fenômeno físico de forma robusta, reduzindo assim, os custos de implementação do equipamento. A validação do modelo é realizada com base em dados experimentais coletados em laboratório. O modelo então pode ser aplicado no dimensionamento e otimização da planta piloto e do equipamento em escala industrial (Borba *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção do íon níquel utilizando a macrófita *Lemna minor* L. através do processo de bioissorção em coluna de leito fixo, verificando a influência da vazão na zona de transferência de massa (ZTM) bem como o ajuste do modelo matemático da dinâmica de adsorção proposto por Borba *et al.* (2006).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo da Biomassa

A biomassa utilizada foi a macrófita *Lemna minor* L. coletada em lagos do oeste do Paraná, onde é muito comum. Esta foi lavada em água corrente, seguida de sucessivos enxágues com água destilada e seca em estufa a temperatura de 50 °C por um período de 24 horas.



A biomassa foi pré-tratada quimicamente com solução de hidróxido de sódio 0,1 M, em uma relação de 25 g de biomassa in natura por litro de solução permanecendo sob baixa agitação por 12 horas. A biomassa pré-tratada foi então seca a 50°C por um período de 24 horas. De acordo com Veit *et al.* (2009) a função do pré-tratamento é reduzir a lixiviação orgânica do bioissorvente aumentando sua estabilidade.

2.2. Bioissorção em coluna de leito fixo

Para a obtenção das curvas de ruptura experimentais foi utilizada uma coluna de inox, encamisada, com 2,7 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Masterflex) e a um banho termostático (Marconi).

A coluna foi empacotada com a biomassa de *Lemna minor* L. pré-tratada (base úmida). A temperatura do processo foi de 30°C e o pH, previamente definido pelo teste de precipitação, foi ajustado no valor 4. A solução de níquel, preparada a partir do sal cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e água destilada, alimentava à base da coluna previamente inundada com água destilada, por meio de uma bomba peristáltica (Masterflex), numa vazão constante. A concentração da solução de níquel que alimentava a coluna foi de aproximadamente 3 meq L^{-1} . E as vazões volumétricas avaliadas foram 2,5, 5 e 8 mL min^{-1} . Amostras do efluente foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, e estas concentrações foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (Varian).

2.3. Cálculo da zona de transferência de massa

Para cálculo da zona de transferência de massa (ZTM) é necessário inicialmente calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_s) (Veit *et al.*, 2009).

Segundo Geankoplis (1993), considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_r, t_r) em que o t_r representa o tempo em que a concentração de íon níquel no efluente corresponde a 5% da concentração da alimentação e realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente à capacidade útil do leito, pode ser calculado pela Equação 1.

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de íon níquel trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_t) pode ser calculado pela Equação 2.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2)$$

A partir do tempo adimensional é possível obter quantitativamente o comprimento da ZTM do leito. O parâmetro $\tau = t_u / t_t$ corresponde à fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. Assim, a altura útil da coluna é dada pela Equação 3.

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (3)$$

Como:

$$H_t = H_u + \text{ZTM} \quad (4)$$

Assim, a ZTM que corresponde à diferença entre a altura total e útil do leito pode ser calculada pela Equação 5.

$$\text{ZTM} = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (5)$$

2.4. Modelagem da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo

Na construção do modelo matemático foram realizadas as seguintes considerações:

- A hidrodinâmica na coluna de leito fixo foi descrita usando modelo de difusão em estado não-estacionário.
- Foi considerado que o processo de adsorção é limitado tanto pelos efeitos de transferência de massa no interior da partícula de adsorvente quanto pelos efeitos de transferência de massa no filme líquido externo.
- Modelo de força motriz linear (LDF – Linear Driving Force) foi usado para descrever o perfil de concentração dentro das partículas do adsorvente.
- Equilíbrio na interface sólido/líquido representado pela isoterma de Langmuir.
- O processo ocorre em condições isotérmicas e isobáricas.



- As propriedades físicas do adsorvente e da fase líquida são constantes.
- A dispersão radial na coluna de leito fixo é negligenciável.

Baseados nestas considerações foram realizados balanços de massa para o íon na fase líquida e na fase sólida para obtenção do modelo. As equações que descrevem o modelo matemático de adsorção em coluna de leito são dadas a seguir.

O balanço de massa na fase líquida para o íon j é representado pela Equação 6.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (6)$$

A Equação 7 representa a transferência de massa no filme líquido externo para o íon j :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K_F}{\rho_L} \varepsilon (C - C^*) \quad (7)$$

A Equação 8 representa a transferência de massa no interior da partícula do adsorvente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_S (q^* - q) \quad (8)$$

A concentração inicial do íon j na fase líquida é:

$$C(z, 0) = 0 \quad (9)$$

A concentração inicial do íon j na fase sólida é:

$$q(z, 0) = 0 \quad (10)$$

Utilizou-se as condições de contorno sugeridas por Danckwerts em 1953.

Em $z = 0$

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u_0 (C(t, 0) - C_0) \quad (11)$$

Em $z = L$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

A relação entre q^* and C^* é representada pela isoterma de Langmuir.

O modelo matemático da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo proposto por Borba *et al.* (2006) foi resolvido utilizando o método dos volumes finitos como descrito por Maliska (1995). O sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado com relação à coordenada espacial z , resultando em um conjunto de equações diferenciais ordinárias com relação ao tempo. O sistema de equações diferenciais ordinárias, juntamente com as respectivas condições de contorno e iniciais, foi resolvido utilizando a subrotina DASSL desenvolvida por Petzold (1982) e codificada em FORTRAN.

Os parâmetros do modelo foram estimados através de procedimento não-linear utilizando os dados experimentais e o método dos mínimos quadrados para formar a função objetivo. Os valores dos modelos dos parâmetros K_F e K_S foram obtidos a partir da minimização da seguinte função objetivo.

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^n (C_j^{exp} - C_j^{mod})^2 \quad (13)$$

No procedimento de busca do valor mínimo para a função objetivo, o método de otimização de Nelder e Mead (1965), codificado em Fortran, foi utilizado.

2.5. Determinação da isoterma de equilíbrio

Os ensaios para determinação da isoterma de equilíbrio foram realizados em regime batelada.

Frascos erlenmeyer contendo a biomassa *Lemna Minor L.* e solução de níquel, preparada a partir do sal cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e água destilada, foram mantidas em agitação constante em um agitador orbital (*Tecnal*) com temperatura controlada em 30°C . O pH foi corrigido para o valor 4. Ao final dos ensaios, a fase líquida foi separada do biossorvente por meio de filtração com membrana Millipore. As concentrações iniciais e de equilíbrio do níquel em solução foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (*Varian*). Os ensaios foram realizados em duplicatas.

A concentração de níquel em equilíbrio na fase sólida foi calculada a partir da seguinte equação:



$$q^* = \frac{V(C_0 - C^*)}{m_s} \quad (14)$$

A isoterma experimental foi ajustada de acordo com o modelo de Langmuir.

Este modelo é baseado nas hipóteses de que a adsorção não ocorre além de uma monocamada, todos os sítios de adsorção são equivalentes com superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos (Boniolo *et al.*, 2010). A Equação 15 representa a isoterma de Langmuir:

$$q^* = \frac{q_{max} b C^*}{1 + b C^*} \quad (15)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da vazão volumétrica na ZTM

Os experimentos em coluna de leito fixo consistiram em verificar os efeitos da vazão volumétrica para o processo de biossorção do íon níquel (II) pela macrófita de água doce *Lemna minor L.*

A Figura 1 representa as curvas de ruptura obtidas para íon níquel nas diferentes vazões de operações propostas.

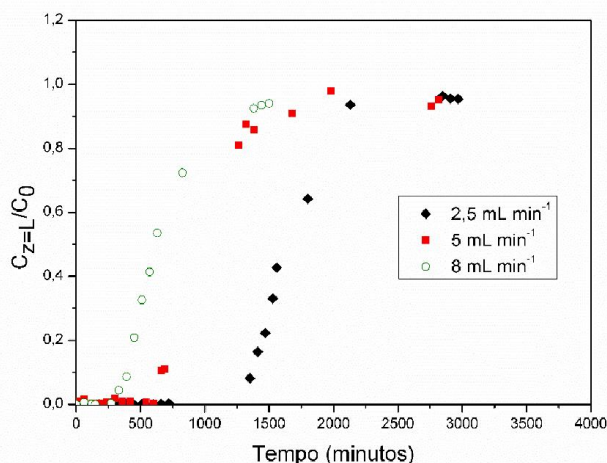


Figura 1. Curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões para o íon níquel.

Para McCabe *et al.* (2001) a operação de uma coluna de leito fixo contém duas regiões: (i) a zona de saturação, na qual o adsorvente está em

equilíbrio com a solução alimentada, e (ii) a zona de troca, na qual ainda ocorre o processo de transferência de massa.

O aumento da vazão volumétrica diminui o tempo de médio de residência da solução no interior da coluna. Para as curvas de ruptura demonstradas na Figura 1 observa-se que o aumento da vazão fez com que a saturação do leito ocorresse mais rapidamente, assim como a ruptura do processo. Assim, para as maiores vazões observou-se uma maior inclinação da curva de ruptura (Veit, 2009).

Para a avaliação do fenômeno de biossorção é de fundamental importância o reconhecimento da região conhecida como zona de transferência de massa. Segundo Geankoplis (1993), quanto menor essa zona, mais próximo da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma menor resistência difusional. Esta zona representa uma região curvilínea na curva de ruptura denotando uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito.

A Tabela 1 apresenta parâmetros relativos ao cálculo da zona de transferência de massa (ZTM) de acordo com o procedimento descrito no Item 2.3, (Equações 1-5).

Tabela 1. Parâmetros para cálculo da ZTM

Q (mL min ⁻¹)	τ (min min ⁻¹)	ZTM (cm)
2,5	0,61	8,83
5	0,50	11,19
8	0,43	12,92

Conhecendo-se a relação entre o tempo equivalente à capacidade útil do leito (t_u) e o tempo equivalente a quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_e) e altura total do leito (22,5 cm) obtém-se o valor de ZTM para cada vazão avaliada.

De acordo com Veit *et al.* (2009) a vazão volumétrica pode atuar sobre a zona de transferência de massa de duas maneiras (aumentando ou diminuindo), cuja influência é definida pela etapa controladora de transferência de massa (resistência no filme externo e interno.)

Para o processo de biossorção do íon níquel (II) pela macrófita *Lemna minor L.* observa-se o



comportamento descrito por Ko *et al.* (2000), em que baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, permitindo que ocorra a adsorção, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção. Nestes casos a difusão intrapartícula é a etapa dominante do processo.

Assim conforme observado por Veit *et al.* (2009) os menores valores calculados para a ZTM, bem como a maior capacidade útil do leito empacotado (t_w/t_i) para o íon níquel (II) corresponderam à menor vazão de operação na coluna, na qual as resistências difusionais são minimizadas. No presente estudo, esta vazão é 2,5 mL min⁻¹.

3.1. Ajuste do modelo dinâmico de adsorção

Para ajuste do modelo matemático, realizou-se um estudo de equilíbrio do processo.

A Figura 2 representa a isoterma de equilíbrio da biossorção do níquel (II) pela macrófita *Lemna minor L.* experimental e também o ajuste pelo modelo de Langmuir conforme prevê a hipótese do modelo proposto por Borba *et al.* (2006).

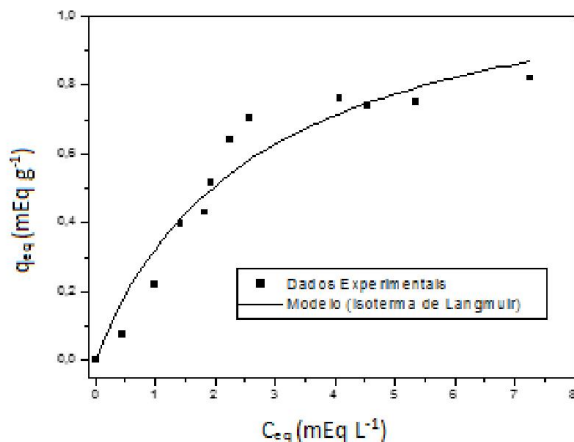


Figura 2. Estudo de Equilíbrio de biossorção do íon níquel pela macrófita *Lemna minor L.*

Os parâmetros ajustados da isoterma de Langmuir são $q_{\max} = 1,1909 \text{ meq g}^{-1}$ e $b = 0,3720 \text{ L meq}^{-1}$.

A Tabela 2 compara os desvios em relação à capacidade de remoção experimental e obtida pela isoterma de Langmuir para cada vazão volumétrica testada.

Tabela 2. Capacidade de remoção do adsorvente obtida experimentalmente e calculada pela isoterma de Langmuir.

Q (mL min ⁻¹)	q ^{exp} (mEq g ⁻¹)	q ^{mod} (mEq g ⁻¹)	Desvio (%)
2,5	0,6512	0,6474	0,59
5,0	0,7300	0,6078	16,74
8,0	0,8704	0,6422	26,21

Observa-se que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para a vazão de 2,5 mL min⁻¹ e sua eficiência diminuiu com o aumento da vazão volumétrica.

O modelo cinético proposto por Borba *et al.* (2006) leva em conta a adsorção nas fases líquidas e sólidas. As resistências internas e externas de transferência de massa são consideradas. A Tabela 3 apresenta os valores de K_F e K_S (coeficiente de transferência de massa no filme líquido e coeficiente de transferência de massa no adsorvente) bem como a função objetivo minimizada para cada vazão volumétrica de solução de níquel (II) estudada.

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados do modelo matemático aos dados experimentais de curva de ruptura e valores da função objetivo.

Q (mL min ⁻¹)	K_F (min ⁻¹)	K_S (min ⁻¹)	Função objetivo
2,5	304,70	0,0111	0,0196
5	430,60	0,0113	0,0465
8	601,40	0,0126	0,1758

Comparando-se os valores da Tabela 4 observa-se que para cada vazão volumétrica o valor do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo (K_F) é muito maior que o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_S). Reafirma-se então que a etapa de difusão interna é a que controla o processo de adsorção.

O aumento da vazão resulta no aumento do coeficiente de transferência de massa externo enquanto o coeficiente de transferência de massa interna permanece aproximadamente constante. Dessa forma, o fenômeno de troca iônica, limitado



pela difusão intrapartícula não é capaz de acompanhar as altas taxas de transferência de massa necessárias para altas vazões, justificando assim, a vazão volumétrica de 2,5 mL min⁻¹ como a menor ZTM e maior capacidade útil do processo.

A Figura 3 demonstra as curvas de ruptura experimentais e as calculadas através do modelo cinético de adsorção. Nota-se que o aumento da vazão proporciona o aumento da inclinação das curvas de ruptura e diminuição do tempo de saturação do leito. Observa-se também que o modelo dinâmico de adsorção demonstra boa representação do fenômeno estudado.

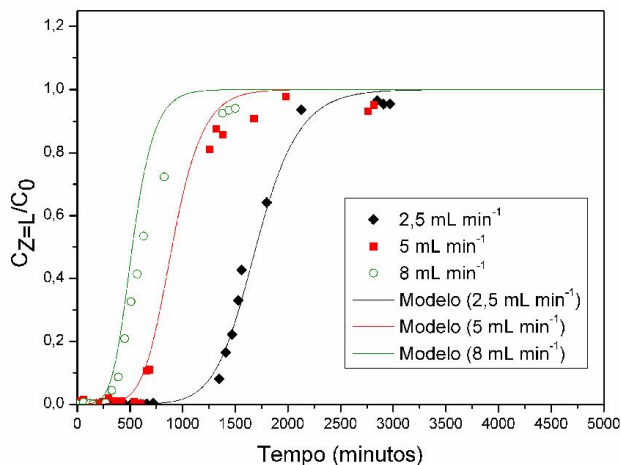


Figura 3. Curva de ruptura experimentais e calculadas nas seguintes condições: para $Q = 2.5$ mL/min ($C_0 = 3,20$ meq/L; $\rho_L = 0,166$ g/cm³; $\varepsilon = 0,23$), para $Q = 5$ mL/min ($C_0 = 2,80$ meq/L; $\rho_L = 0,164$ g/cm³; $\varepsilon = 0,27$) e para $Q = 8$ mL/min ($C_0 = 3,15$ meq/L; $\rho_L = 0,172$ g/cm³; $\varepsilon = 0,21$).

4. CONCLUSÃO

A análise da vazão volumétrica nas curvas de ruptura indicou que a vazão de 2,5 mL/min apresentou a melhor condição de operação por minimizar a ZTM e aumentar a capacidade útil do leito de adsorção. O modelo dinâmico de adsorção proposto por Borba *et al.* (2006) representou de forma adequada as 3 vazões volumétricas investigadas, indicando ser um modelo fenomenológico de larga aplicabilidade, caracterizando-se uma ferramenta poderosa para otimização e projeto de colunas de leito fixo

utilizando a *Lemna minor L* como biomassa. O estudo da remoção do íon níquel (II) pela macrófita *Lemna minor L* em sistema contínuo demonstrou que a mesma, abundante em água doce, tem potencial como material bioissorvente.

5. REFERÊNCIAS

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F. Problemas ambientais com soluciones catalíticas. *Ciência y Tecnologia para El Desarrollo*. p. 185, 2001.

BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R.A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Quim. Nova*, v. 33, p. 547-551, 2010.

BORBA, C.E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M.T.; TAVARES, C.R.G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, v.30, p. 184-191, 2006.

DANCKWERTS, P.V. Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, v. 2, p. 1-13, 1953.

FAGUNDES, M.R.S.; VEIT, M.; BORBA, C.E.; BERGAMASCO, R.; VAZ, L.G.L.; SILVA, E.A. Copper Biosorption by Biomass of Marine Alga: Study of Equilibrium and Kinetics in Batch System and Adsorption/Desorption Cycles in Fixed Bed. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 213, p. 15-26, 2010.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. 4 ed., New York, PTR Prentice Hall, p. 1026, 1993

KASPRZAK, K.S.; SUNDERMAN, F.W.; SALNIKOW, K. Nickel carcinogenesis. *Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, v. 533, p. 67-97, 2003.

KO, D.D.K.; PORTER, J.F.; MACKAY, G. Film-pore diffusion of Cooper and cadmium ions onto bone char. *Water Research*, v.35, p. 3876-3886, 2000.



KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. *Tibtech*, v. 16, p. 291-300, 1998.

MALISKA, C.R., 1995. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional, LTC – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., p. 424.

NELDER J.A.; MEAD R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v.7, p. 308-315, 1965.

OZCAN, A.; OZCAN, A.F.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 124, n. 1-3, p. 200-208, 2005.

PETZOLD, L.R. A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver, STR, SAND82-8637, 1982.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. 6^a ed., New York, Editora McGraw-Hill, p. 1114, 2001.

PIETROBELLI, J.M.; MODENES, A.N.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; ESPINOZA-QUINONES, F.R. Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living *Egeria densa* Biomass. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 202, p. 385-392, 2009.

SCHNEIDER, I.A.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. *Environmental Science Technology*, v. 33, p. 2213-2217, 1999.

VEIT, M.T.; Silva, E.A.; KLEN, M.R.F.; TAVARES, C.R.G.; GONÇALVES, G.C. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). *Estudos tecnológicos*, v. 5, p.186-194, 2009.