

Uso do pó da casca de coco verde tratado como adsorvente para a remoção de metais tóxicos em coluna de leito fixo

Francisco Wagner de SOUSA (1); André Gadelha de OLIVEIRA (2); Ronaldo Ferreira do NASCIMENTO (3); Jefferson Pereira RIBEIRO (4); Morsyleide F. ROSA (5)

(1) Universidade Federal do Ceará, Endereço para correspondência, 85 33669042telefone, e-mail:

fr wagner80@yahoo.com.br

(2) Universidade Federal do Ceará, e-mail: titogadelha@yahoo.com.br

(3) Universidade Federal do Ceará, e-mail: ronaldo@ufc.br

(4) Universidade Federal do Ceará: jc_pereira_ribeiro@yahoo.com.br

(5) Empresa brasileira de pesquisas agropecuária – EMBRAPA Agroindústria Tropical-Ce, Brasil: morsy@cnpat.embrapa.br

RESUMO

Os resíduos sólidos agroindustriais são bastante estudados devido a sua abundância e baixo custo para a recuperação de efluentes industriais utilizando processos de adsorção. Neste trabalho utilizou-se o pó da casca de coco verde como adsorvente para remoção de metais pesados em solução aquosa em sistema de adsorção em coluna. Foram realizados experimentos para otimização das condições operacionais da coluna. Os resultados mostraram que uma velocidade de fluxo de 2mL/min e uma altura de 10cm do leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados. O volume de saturação para um sistema multi é menor que para um sistema simples, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratado quando a solução é monoelementar. As curvas de rupturas investigadas para um sistema multielementar indicaram que a ordem de capacidade de adsorção é a seguinte: $Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$. A dessorção dos íons metálicos, retidos na coluna, foi eficiente usando HNO₃ 1,0mol.L⁻ como eluente. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo.

Palavras-chave: adsorção, metais tóxicos, pó da casca de coco verde

1. INTRODUÇÃO

A presença e a persistência de certos metais tóxicos no meio ambiente têm causado uma série de graves problemas ambientais em função do descarte inadequado destes resíduos, devido à produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais, associados ao crescimento da população nas últimas décadas (Moreira, 2004).

A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora (Johnson *et al.*, 2002; Gupta e Ali, 2004). Além disso, quando lançados sem tratamento prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar (Bailey *et al.*, 1999; Kumar e Bandyopadhyay, 2006).

A remoção destes poluentes provenientes de diversas fontes é realizada através de métodos convencionais de tratamentos físico-químicos, tais como: coagulação, floculação, precipitação, filtração, ozonização e troca iônica. No entanto, tais métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (Bandyopadhyay e Biswas, 1998; Sohail *et al.*, 1999; Rao *et al.*, 2002).

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (Gupta e Ali, 2000). O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema (Gupta et al., 2003; Pollard et al., 1992). Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo (Saeed et al., 2005; Horsfall, et al., 2006; Agarwal et al., 2006).

Atualmente, muitos estudos relatam a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais (Pollard *et al.*, 1992; Nasernejad *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2002; Horsfall *et al.*, 2006). Dentre os resíduos agrícolas utilizados para tratamento de efluentes contendo metais tóxicos, destaca-se a casca de coco verde (Sousa *et al.*, 2007). Este material é um subproduto do agronegócio da água de coco verde consumida do fruto *in natura*, as quais são encontradas depositadas em lixões e nas margens das estradas e barracas de praias brasileiras.

Baseado nestes fatos o presente trabalho relata o estudo de adsorção de metais tóxicos em solução aquosa sintética por sistemas de coluna utilizando pó da casca de coco verde tratado (*Cocos nucifera*). O estudo dos parâmetros para o design de coluna foram realizados usando modelos empíricos propostos por curvas de ruptura.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou "Breakthrough". Uma curva de ruptura ideal é mostrada na Figura 1, onde C_o e V_e são a concentração do adsorvato no efluente e o volume de efluente passado na coluna, respectivamente. A curva é ideal porque assume que a remoção do adsorvato é completa acima dos estágios inicias de operação. Nesta curva o ponto de ruptura ("Breakpoint") é escolhido arbitrariamente indicada por C_b e ocorre quando a concentração do efluente atinge 5% da concentração inicial C_o . A coluna atinge a completa saturação quando a concentração C_x se aproxima da C_o . A quantidade total de efluente, V_b , passada na coluna até o breakpoint e a natureza da curva de ruptura entre os valore de V_b e V_x são importantes para o design de uma coluna.

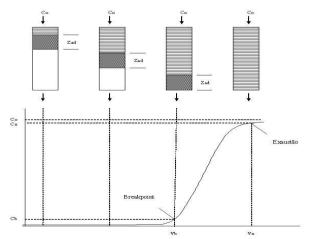


Figura 1. Curva de ruptura idealizada para um sistema de leito fixo.

A porção compreendida entre C_x (ponto de exaustão) e C_b (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 1 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{(Eq. 01)}$$

Onde, t_x é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min), F_m o fluxo volumétrico (mL/min), V_x o volume de exaustão (mL).

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 2 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t\sigma = \frac{[V_x - Vb]}{F_m}$$
 (Eq. 02)

Onde, t_{δ} é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min), V_b é o volume de ruptura (mL), F_m o fluxo volumétrico (mL/min) e V_x o volume de exaustão (mL).

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 3 (Gupta $et\ al.$, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \frac{\text{t}\delta}{[t_x - t_f]} \text{ (Eq. 03)}$$

Onde, δ é o comprimento da ZAP(cm), D a profundidade do leito (cm), t_f o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 4 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t_f \Box - F \Box t \delta$$
 (Eq. 04)

Onde, F é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 5 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$F = \frac{\int_{\text{Vb}}^{\text{Vx}} [\text{C0-}C[\text{.dv}]]}{\text{Co}[\text{Ve-}Vb[]}$$
 (Eq. 05)

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 6 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$%S = [1 - \frac{\delta F - 1}{D}] *100 \text{ (Eq. 06)}$$

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 7(Gaspar, 2003):

$$Q = \frac{C_0 * V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \Box - \frac{C}{C_0} \Box dt \quad \text{(Eq. 07)}$$

Onde, Q é a capacidade máxima de adsorção na coluna (mg/g); C_0 e C a concentração inicial da solução e a concentração do metal num determinado volume; m_s a massa de adsorvente em gramas (g); V o fluxo volumétrico em (L/min) e t o tempo em minutos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Soluções estoque 1000 mg/L de íons metálicos foram preparadas a partir de seus respectivos sais Cu(NO₃)₂.4H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, Pb(NO₃)₂ e Ni(NO₃)₂.6H₂O de grau analítico MERCK (São Paulo, Brasil) utilizando-se água deionizada. A partir da solução estoque foi preparada uma solução padrão multielementar (100 mg/L em pH 5,0) para o estudo de adsorção em leito fixo. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 plus.

3.2. Obtenção e preparação do adsorvente

As cascas de coco verde foram fornecidas pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). A metodologia usada para obtenção e preparação do pó da casca de coco verde é descrita em (Sousa *et al.*, 2007). Espectroscopia de Infravermelho (Aparelho FTIR Prestige da Shimatzu) e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Aparelho Philips, modelo SEM - XL30) foram utilizados para caracterização do material.

3.3. Estudo de colunas

O estudo de adsorção em leito fixo foi realizado num sistema constituído de recipiente contendo solução multielementar de 100mg/L em pH 5,0, coluna de polietileno (30cm x 1,1cm) preenchida com adsorvente, intercalado com membranas porosas para evitar flutuações do material. o controle da vazão da solução na coluna foi feito por uma bomba peristáltica Masterflex Lis.

3.4. Estudo dos parâmentros operacionais (fluxo e altura do leito)

Diferentes massas de adsorvente tratado correspondente às alturas de leito fixo: 5, 10 e 15cm foram utilizadas para verificar a influência deste parâmetro na adsorção dos íons metálicos na coluna. Após previamente condicionada com água deionizada a coluna foi percolada com 100mL de solução sintética multielementar de 100mg/L, em pH 5,0. Com fluxo hidráulico descendente constante foram recolhidos 10mL de solução e analisadas as concentrações residuais por espectrofotometria de absorção atômica.

Para o estudo de otimização do fluxo hidráulico estudou-se as vazões: 2,0; 4,0; 6,0 e 15mL/min com altura de leito fixo de 10 cm para avaliar a capacidade de adsorção da coluna nestas condições. Em seguida, a coluna foi previamente condicionada com água deionizada e percolada com 100mL de solução sintética multielementar de 100mg/L, em pH 5,0. Logo depois foram coletados 10mL de solução e determinou-se sua concentração residual.

A percentagem de remoção dos íons metálicos foi calculada determinando-se a concentração das espécies na entrada e saída do leito.

3.5. Curvas de ruptura

A capacidade de adsorção foi determinada a partir das curvas de ruptura das soluções sintéticas multielementar e simples. Um volume de 950mL de amostra sintética simples e 350mL de amostra multi foi percolada pela coluna preenchida com adsorvente (previamente lavada e condicionada com água deionizada). Alíquotas de 10mL foram coletadas para monitoramento da concentração dos íons metálicos na saída do leito e obtenção das curvas de ruptura.

3.6. Regeneração da coluna

Para o estudo de regeneração do adsorvente foi utilizado HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹. Após, completa saturação da coluna com a percolação de 150mL de solução sintética multielementar. A coluna foi percolada com 70mL de eluente recolhidos a cada 10mL. Em seguida determinou-se o percentual de remoção de cada eluente, bem como o volume necessário de eluente.

Para o estudo de regeneração do adsorvente foram analisados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna. A cada ciclo foram percolados 50mL de água, seguido de 150mL de solução sintética multielementar e 50mL de ácido nítrico (HNO₃ 1,0molL⁻¹). Através da concentração dos íons metálicos na saída do leito, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do leito do adsorvente

Uma determinação prévia de algumas propriedades físicas do leito do material na coluna foi realizada para posterior tratamento dos resultados experimentais e apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde tratado) e do sistema de coluna.

Propriedade	Pó da casca de coco verde tratado
Diâmetro da coluna (d _L) (cm)	1,10
Comprimento do leito (cm)	10,0
Área total da coluna (cm²)	105,5
Volume da coluna vazia (V _L) (cm ³)	28,49
Massa de adsorvente na coluna (g)	1,620
Densidade aparente (g/cm³)	0,176
Densidade de empacotamento (□ _E) (g/cm ³)	0,057
Volume de partículas (V _{ap}) (cm ³)	9,20
Porosidade do leito (□)	0,677

4.2. Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito)

Os experimentos iniciais para investigar o efeito da velocidade de fluxo e altura do leito na adsorção dos metais tóxicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ; Zn^{+2} e Cu^{+2}) foram inicialmente realizados para otimização das condições operacionais da coluna.

Os resultados obtidos para variação do fluxo da solução multiellementar na remoção dos íons metálicos na coluna mostraram que o percentual de remoção para todos os íons metálicos aumenta, à medida que a velocidade do fluxo diminuiu de 15 para 2,0 mL/min. Han *et al.* (2006) relatam que quanto maior o fluxo volumétrico menor é o tempo de retenção da coluna. Como pode ser observado pela Tabela 2, o maior tempo de detenção hidráulica é verificado para um fluxo de 2,0 mL/min, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 2. Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nos diferentes fluxos (Concentração inicial: 100 mg/L de solução multielementar; pH 5; altura do leito 10 cm).

Fluxo (mL/min)	Carga hidráulica (mL/min.cm²)	TDH (min)
2,0	2,11	9,98
4,0	4,21	5,00
6,0	6,32	3,33

O estudo da influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna mostrou que quando a altura do leito passa de 5,0cm para 18,0cm a percentagem de remoção dos íons metálicos aumenta. A literatura relata que quanto maior a altura do leito maior será o tempo de serviço da coluna, devido ao aumento da área superficial do adsorvente, bem como, da quantidade de sítios ativos de ligação disponíveis (Han *et al.*, 2006). Além disso, com o aumento da altura do leito (massa do adsorvente) há um aumento da capacidade máxima de adsorção da coluna (Malkoc e Nuhoglu, 2006).

4.3. Curva de ruptura simples

Após a otimização das condições de operação em coluna (fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10 cm), realizouse experimentos para determinação da capacidade de adsorção do leito.

A Figura 2 mostra a curva de ruptura obtida para a remoção dos íons metálicos numa solução monoelementar de 100 mg/L em pH 5,0. A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de aproximadamente 920 mL de solução para Pb⁺², 280 mL para Ni⁺² e 320mL para Cu⁺² (Tabela 3).

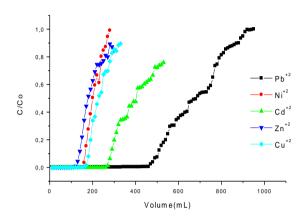


Figura 2. Curva de ruptura monoelementar dos íons (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ; Zn^{+2} e Cu^{+2}) no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h. Condições: solução monoelementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (\pm 28°C).

Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (± 28°C).

Íon metálico	C _b (mg/L)	C _x (mg/L)	V _b (mL)	V _x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F _m (mL/min)
Pb^{+2}	5,69	90,94	470	920	450	2
Ni ⁺²	4,38	86,76	150	280	130	2
Cd ⁺²	5,51	81,18	270	510	240	2
Zn ⁺²	4,68	83,44	120	280	160	2
Cu ⁺²	4,99	88,37	160	320	160	2

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_f , t_δ , f o percentual de saturação da coluna como mostrado na Tabela 4.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é máximo para o íon Pb^{+2} (460 min) e mínimo para Ni^{+2} e Zn^{+2} (140 min), enquanto que para os íons Cu^{+2} e Cd^{+2} situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 65 - 225 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 32 – 116 min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) é 0,484; 0,496; 0,500; 0,486 e 0,482 para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} , respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: $Ni^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$.

Tabela 4. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f, δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	t _x (min.)	t_{δ} (min.)	t _f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb ⁺²	460	225	116,1	0,484	6,54	66,25
Ni ⁺²	140	65	32,76	0,496	6,06	69,46
Cd ⁺²	255	170	85,00	0,500	10,0	50,00
Zn ⁺²	140	80	41,12	0,486	8,09	58,42
Cu ⁺²	160	80	41,44	0,482	6,75	65,04

4.4. Curva de ruptura para sistema multielementar

A curva de ruptura multielementar (100 mg/L em pH 5,0) obtida para a remoção dos íons metálicos é mostrada na Figura 3. A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de aproximadamente 270 mL de solução para Pb⁺², 80 mL para Ni⁺² e 250mL para Cu⁺² (Tabela 5).

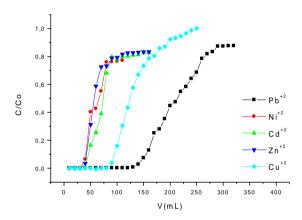


Figura 3. Curva de ruptura multilelementar no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1MolL $^{-1}$ /3h. Condições: solução multielementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (\pm 28 0 C).

Os resultados do volume de saturação obtidos para multisistema são menores que os obtidos para monosistema, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é monoelementar e que o efeito competição está presente para todos os íons metálicos.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir das curva	as de ruptura. Condições: solução multielementar
100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do lei	to 10cm; temperatura ambiente (± 28°C).

Íon metálico	C _b (mg/L)	C _x (mg/L)	V _b (mL)	V _x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F _m (mL/min)
Pb^{+2}	5	87,11	150	270	120	2
Ni ⁺²	5	75,9	40	80	40	2
Cd ⁺²	5	79,6	40	90	50	2
Zn ⁺²	5	78,8	40	90	50	2
Cu ⁺²	5	95	90	250	160	2

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_f , t_δ , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na Tabela 6.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é máximo para o íon Pb^{+2} (135 min) e mínimo para Ni^{+2} (40 min), enquanto que os íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 20-80 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 12-40 min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do "breakpoint", de continuar removendo soluto da solução é 0,500; 0,316; 0,500; 0,394 e 0,500 para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção (δ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando C/Co = 0,5. Os resultados revelam que a maior percentagem de saturação é obtida para o íon Pb⁺² com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que para os demais íons a presença de um maior comprimento da zona de adsorção verificou-se baixos valores de saturação. Gupta, *et al.* (1997) relata que as menores zonas de adsorção (δ) darão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional (f) for grande.

Tabela 6. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f, δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Íon metálico	t _x (min.)	t _δ (min.)	t _f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb ⁺²	135	60	30,0	0,500	5,73	71,00
Ni ⁺²	40	20	13,68	0,316	7,59	48,08
Cd ⁺²	45	25	12,49	0,500	7,68	61,60
Zn ⁺²	45	25	15,15	0,394	8,37	49,19
Cu ⁺²	125	80	40,00	0,500	9,41	52,95

4.6. Ciclos de reutilização da coluna

Após o estudo de adsorção-dessorção, foram realizados ensaios para verificar a reciclagem da coluna. Para isso, foram analisados cinco ciclos de adsorção em uma mesma coluna. Os resultados são mostrados na Figura 4 e observa-se que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo, pois a partir do segundo ciclo

há perda na eficiência de remoção para todos os metais tóxicos. Através do gráfico verifica-se que a capacidade de remoção cai mais de 50% para o Pb⁺²; 70% para o Ni⁺²; 67% para o Cd⁺²; 76% para o Zn⁺² e 75% para o Cu⁺² do primeiro ao quinto ciclo.

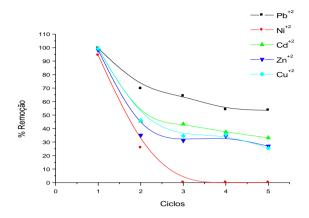


Figura 4. Eficiência de remoção dos metais em função do número de ciclos de utilização da coluna contendo pó de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻.

5. CONCLUSÕES

Os estudos de coluna mostraram que uma velocidade de fluxo de 2mL/min e uma altura de 10cm do leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados.

As curvas de ruptura para os sistemas simples e multi revelaram que uma maior quantidade de efluente pode ser tratado quando a solução é monoelementar.

No estudo de dessorção dos íons tóxicos no adsorvente utilizou-se o HNO3 1,0Mol.L⁻. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo, pois a partir do segundo ciclo há perda na eficiência de remoção para todos os metais tóxicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. **Bioresource technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BANDYOPADHYAY, A.; BISWAS, M. N. Removal of hexavalent chromium by synergism modified adsorption. **Indian J. Environ. Pollut.**, v.18, N. 9, p. 662–671, 1998.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

GASPAR, A. T. F S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fky ash – a sugar industry waste. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and purification technology**, v.18, p. 131-140, 2000.

GUPTA, V. K.; JAIN, C.K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research,** v. 37, p. 4038–4044, 2003.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water research**, v. 34, p. 1543-1550, 2000.

- GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, v. 17, p. 517-522, 1997.
- HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **Journal of Hazardous materials** B137, p. 934-942, 2006.
- HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* cranz) tuber bark waste. **Bioresource technology**, v. 97, p. 283-291, 2006.
- JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste management**, v.22, p. 471-480, 2002.
- KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource technology**, v. 97, p. 104-109, 2006.
- KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, p. 52-60, 2005.
- MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Fixed bed studies for the sorption of chormium (VI) onto tea factory waste. **Chemical engineering science**, v. 61, p. 4363-4372, 2006.
- MOREIRA, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
- POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS. C. J.; PERRY, R.. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Sci. Total Environ.**, v.116, p.31–52, 1992.
- RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G.; Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash . **Waste management**, v. 22, p. 821-830, 2002.
- SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M.. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005
- SOHAIL, A.; ALI, S.I.; KHAN, N.A.; RAO, R.A.K. Extraction of chromium from wastewater by adsorption. **Environ. Pollut. Control Journal**, v. 2, p. 27–31, 1999.
- SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; ROSA, M. F.; MOREIRA, S. A.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v.30. p. 1153-1157, 2007.
- NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1319-1322, 2005.