

UTILIZAÇÃO DE BAGAÇO DE CAJU COMO BIOADSORVENTE NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Sarah de Abreu MOREIRA (1); André Gadelha de OLIVEIRA (2); Francisco Wagner de SOUSA (3); Ronaldo Ferreira do NASCIMENTO (4); Edy Sousa de BRITO (5)

(1) Laboratório de Análise Traço-LAT, Departamento de Química Analítica e Físico-Química e Departamento de Eng. Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará, Bloco 939, Campus do Pici s/n, CEP 60455-760. Fortaleza-CE, Tel: (85) 3366-9958 – Fax: (85) 3366-9982, sarahbreu@yahoo.com.br

(2) UFC, titogadelha@yahoo.com.br

(3) UFC, fr_wagner80@yahoo.com.br

(4) UFC, ronaldo@ufc.br

(5) EMBRAPA-CE, edy@cnpat.embrapa.br

RESUMO

As principais fontes de poluição por metais pesados são aquelas provenientes dos efluentes industriais, da mineração e das lavouras. Estudos mostraram que a adsorção remove satisfatoriamente íons metálicos de solução aquosa. A utilização de resíduos provenientes da agroindústria na remoção de metais vem sendo utilizado apresentando resultados satisfatórios. O objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade de uso do bagaço de caju como adsorvente para a remoção de metais pesados em solução aquosa. O sistema de adsorção em batelada foi estudado, sendo avaliados o tratamento químico, o efeito da granulometria, a variação da massa do adsorvente e o estudo da cinética. Os resultados mostraram que o bagaço de caju tratado com NaOH 0,1mol/L por 3h e 50g/L de adsorvente promovem um aumento na eficiência de remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Não houve um significativo efeito da granulometria na eficiência de remoção dos íons metálicos. O estudo da cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 60min e segue uma cinética de segunda ordem. Assim, os resultados indicam que o bagaço de caju apresenta características favoráveis ao seu uso como adsorvente de baixo custo para remoção de metais pesados em efluentes contaminados.

Palavras-chave: Adsorção, metais pesados, bagaço de caju.

1. INTRODUÇÃO

A ação humana provoca grandes alterações no meio ambiente, seja de forma positiva ou negativa (Gaspar, 2003). O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais associado ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de graves problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo metais tóxicos, como os metais pesados (Moreira, 2004).

Uma alternativa bastante utilizada na remoção de metais pesados de águas residuais de processos industriais (galvanoplásticos, metalúrgicos, etc.) são os métodos convencionais de tratamento físico-químico: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização. Entretanto, estes métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (Bandyopadhyay e Biswas, 1998; Rao *et al.*, 2002). Um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (Gupta *et al.*, 2000; Sousa *et al.*, 2007). 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).

No Brasil são produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais (ex. bagaços de cana-de-açúcar, caju, coco verde e outras frutas) em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores, está se transformando em um sério problema ambiental. Apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização. O aproveitamento industrial do caju é realizado principalmente na região Nordeste do país. Esse aproveitamento visa, basicamente, o beneficiamento da castanha e, em menor escala o aproveitamento do pedúnculo. Mesmo considerando o aproveitamento do pedúnculo sob a forma de sucos, doces, geléias, néctares, farinhas e fermentados, só 15% da produção do pedúnculo é utilizada. Uma das causas para esse baixo aproveitamento está relacionada ao tempo de deterioração do pedúnculo, que ocasiona excessivas perdas no campo e na indústria (Campos, 2003).

Atualmente a utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável (Pollard *et al.*, 1992). A literatura apresenta trabalhos com resíduos de cenoura, cascas de amendoim, arroz, nozes, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (Nasernejad *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2001; Junior *et al.*, 2007).

Assim, tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais vêm sendo testadas para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente (Sousa, 2007). O objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade de uso do bagaço de caju como adsorvente de baixo custo para a remoção de metais pesados em solução aquosa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foram utilizadas soluções estoque de 1000 mg/L de íons metálicos que foram preparadas a partir de seus respectivos sais: Cu (NO₃)₂.6H₂O, Zn (NO₃)₂.6H₂O, Cd (NO₃)₂.6H₂O, Pb (NO₃)₂ e Ni(NO₃)₂.6H₂O de grau analítico MERCK (São Paulo, Brasil) utilizando-se água deionizada. A partir da solução estoque de 1000 mg/L dos íons estudados foi preparada uma solução padrão multielementar (100 mg/L em pH 5,0) para o estudo de adsorção em batelada. Ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (MERCK, São Paulo, Brasil) foram usados para o estudo do tratamento do adsorvente. Solução tampão de acetato de sódio e ácido acético glacial em pH 5,0 foi utilizada para remoção de traços de NaOH 0,1mol/L. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 plus.

2.2. Obtenção do bagaço de caju

O bagaço de caju foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE. O bagaço foi obtido após prensagem do pedúnculo em prensa tipo expeller INCOMAP 300, em seguida foi seco a 50 °C em estufa com circulação de ar.

2.3. Preparação do material adsorvente

O bagaço de caju foi moído e submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes frações do resíduo. As frações foram separadas em faixas granulométricas de 20 a 200 mesh (0,840 - 0,075 mm) utilizando-se peneiras adequadas (padrão ABNT). Estas frações foram ativadas com soluções ácidas (HCl 0,1 e 1,0 mol/L, HNO₃ 0,1 e 1,0 mol/L e H₃PO₄ 0,1 e 1,0 mol/L), solução básica (NaOH 0,1 mol/L) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 0,1 e 1,0 mol/L) por 3h, 6h e 24h à temperatura ambiente. Posteriormente foram lavadas com água destilada, solução tampão (pH 5,0) e colocadas para secar a temperatura ambiente. Em seguida, as frações foram deixadas no dessecador a vácuo até a realização dos experimentos de adsorção (Sousa *et al.*, 2007).

2.4. Capacidade de adsorção do adsorvente

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do material, tratado e não tratado, foram realizados em duplicata. Erlenmeyers contendo 0,3g do material e 10mL de solução sintética multielementar (Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²) em uma concentração de 100 mg/L em pH 5,0 e mantidos sob agitação à temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. A capacidade de adsorção do adsorvente, Q (mg do metal/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos, usando-se a Equação 1 (Ruthven, 1984):

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [\text{Eq. 01}]$$

onde C_o é concentração do soluto na solução inicial (mg/L); C_e , concentração do soluto no equilíbrio (mg/L); V , volume da solução (L); m , massa do adsorvente (g).

2.5. Estudo do efeito da granulometria

Erlenmeyers contendo 2,0g do bioadsorvente nas diferentes faixas granulométricas (20-59; 60-99; 100-149 e 150-200 mesh) e 50mL de NaOH 0,1 mol/L foram colocados sob agitação à temperatura ambiente durante 3 horas para aumentar a capacidade de adsorção do material. Após este procedimento cada uma das diferentes frações do adsorvente foi lavada com água deionizada e solução tampão (pH 5,0), para retirar o excesso e traços de NaOH remanescentes. Em seguida 0,3g de cada uma das diferentes frações do material tratado foi mantida em contato com 10mL de uma solução sintética multielementar (Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²) numa concentração de 100 mg/L em pH 5,0, durante 24 horas e analisados em seguida. O mesmo procedimento foi realizado com o material bruto sem tratamento. Os experimentos foram realizados em duplicata.

2.6. Estudo do efeito de dosagem

O efeito da concentração do adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para as concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100g/L do material tratado com NaOH 0,1mol.L⁻¹ por 3h, faixa granulométrica de 20-59 mesh, solução multielementar de 100mg/L em pH 5,0. Para tal, foram adicionadas para cada concentração 10mL de uma solução multielementar 100 mg/L e mantidas sob agitação durante 24 hora. Em seguida, foram analisadas e determinadas as capacidades de adsorção.

2.7. Estudo de cinética de adsorção

O estudo de cinética foi conduzido em sistema de batelada. Uma série de frascos (erlenmeyers de 125mL) contendo 0,5g do adsorvente tratado (20-59 mesh) foi colocada em contato com 10mL de solução iônica multielementar (Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²) com concentração de 100mg/L, em pH 5,0, sob agitação. Em intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas e estas foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Seleção do material

O bagaço de caju foi submetido a diferentes tratamentos químicos com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1. É possível constatar que os valores de capacidade de adsorção do material submetido ao tratamento T1(NaOH 0,1M) foi em geral mais eficaz que outros tratamentos. Também observou-se que o tempo de tratamento (3h, 6h e 24h) não influenciou o desempenho de adsorção do material investigado.

Assim, constatou-se que o tratamento T1 dado ao bagaço de caju apresentou melhores resultados que o material bruto e os demais tratamentos correspondentes. O tempo selecionado para o tratamento do bagaço de caju foi de 3 horas, uma vez que não houve uma variação significativa na adsorção dos íons metálicos em relação aos demais tempos de tratamento estudados.

3.2. Estudo do efeito da granulometria

Os resultados do estudo do efeito da granulometria do adsorvente foi estudado para quatro tamanhos de partícula, 20-59, 60-99, 100-149 e 150-200 e os resultados são mostrados na Figura 1. Observa-se que o tamanho das partículas pouco influencia na eficiência de remoção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} sofrem um aumento similar no percentual de remoção com a diminuição do tamanho das partículas. Entretanto, para o íon Cd^{2+} , observa-se uma pequena diminuição na sua percentagem de remoção com a diminuição do tamanho das partículas. Sousa (2007) e Pino *et al.* (2006) também observaram perda de eficiência de remoção dos seus íons metálicos com o a diminuição do tamanho de partículas.

Como não houve um significativo efeito da granulometria (20-200 mesh) na eficiência de remoção dos íons metálicos, o tamanho de partícula de 20-59 mesh foi escolhido para o desenvolvimento do trabalho, devido sua facilidade de obtenção.

3.3. Estudo do efeito de dosagem

Para a determinação da quantidade mínima de material adsorvente necessária para a remoção máxima dos íons metálicos, foi realizado o estudo de dosagem com concentrações variando de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100g/L de adsorvente. Os resultados mostraram que para o íon Pb^{2+} , o aumento da concentração do adsorvente pouco influencia na capacidade de remoção deste íon. Entretanto, é observado o contrário para os outros íons metálicos, onde a remoção destes íons aumenta com o aumento da concentração do adsorvente, Figura 2. Assim, foi considerada que uma dose de 50g/L do material é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos estudados.

3.4. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada com uma solução multielementar (100 mg/L) dos íons Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} e o resultado é mostrado na Figura 3. Foi verificado que o tempo de equilíbrio de adsorção é rápido, ocorrendo em 60 minutos para todos os íons metálicos.

Tabela 1. Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelo bagaço de caju com diversos tratamentos químicos. Tratamentos: T1 NaOH 0,1M; T2 HCl 0,1M ; T3 HCl 1,0M ; T4 HNO₃ 0,1M ; T5 HNO₃ 1,0M ; T6 H₃PO₄ 0,1M; T7 H₃PO₄ 1,0M ; T8 H₂O₂ 0,1M ; T9 H₂O₂ 1,0M ; T10 Bruto.

Tratamentos	Q(mg/g)														
	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Ni ⁺²			Cd ⁺²			Zn ⁺²		
	3h	6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h
T1	3,077	3,071	3,251	2,768	2,745	2,941	3,293	3,276	3,371	3,275	3,701	3,462	2,492	2,344	2,053
T2	2,622	2,992	2,730	1,856	2,421	2,185	0,985	1,537	1,097	1,755	1,823	2,012	0,045	0,108	0,537
T3	2,627	3,018	2,848	1,844	2,448	2,439	0,996	1,497	1,445	1,646	1,860	2,013	0,351	0,099	0,214
T4	2,859	2,716	2,795	2,140	2,138	2,309	1,248	1,602	1,257	1,937	2,004	2,303	0,960	0,303	0,736
T5	2,570	2,996	3,009	1,884	2,391	2,274	1,048	1,512	1,078	1,643	1,877	2,098	0,269	0,020	0,549
T6	2,561	2,955	2,786	2,304	2,214	2,239	1,362	1,532	1,279	2,004	1,967	2,196	0,508	0,2502	0,743
T7	1,536	2,950	2,843	1,744	1,896	1,880	1,032	1,312	0,995	1,474	1,594	1,974	0,354	0,238	0,390
T8	2,462	2,996	3,026	2,643	2,577	2,689	1,795	1,925	1,798	2,417	2,322	2,509	1,019	0,772	0,652
T9	1,977	2,968	3,021	2,503	2,503	2,645	1,632	1,910	2,016	2,262	2,244	2,685	0,901	0,641	0,660
T10	2,328	3,019	3,057	2,547	2,409	2,427	1,669	0,995	1,081	2,408	1,050	1,141	0,757	1,051	1,187

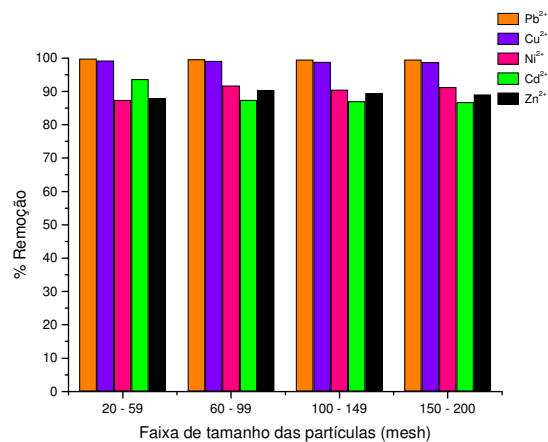


Figura 1 - Percentual de remoção dos íons metálicos para diferentes faixas de tamanho de partículas, pH 5,0 e temperatura ambiente.

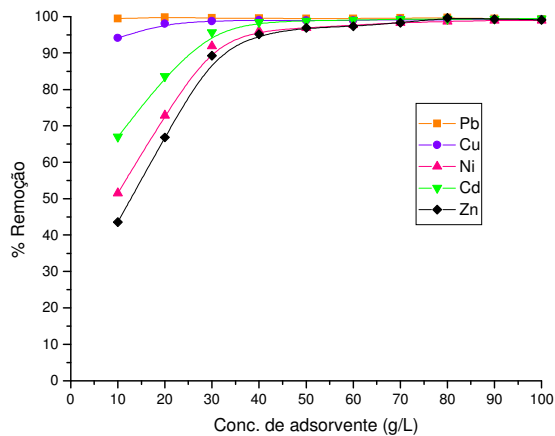


Figura 2 - Percentual de remoção dos íons metálicos em diferentes concentrações do adsorvente, pH 5,0 e temperatura ambiente.

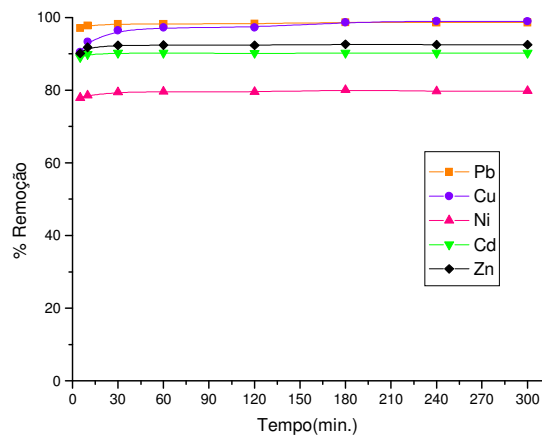


Figura 3 - Percentual de remoção dos íons metálicos em solução multielementar (100 mg/L) dos íons Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, em pH 5,0 e temperatura ambiente.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram analisados usando-se os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (Ho e McKay, 1999). Para isto foram utilizadas as Equações de Langergren de primeira ordem (Equação 2) e segunda ordem (Equação 3) e a Equação de difusão intrapartícula (Equação 4).

$$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad [\text{Eq. 02}]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{t}{q} \quad [\text{Eq. 03}]$$

$$Q_t = K_f \times t^{0,5} \quad [\text{Eq. 04}]$$

onde, Q_e e Q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e a capacidade individual num determinado tempo (em mg/g), enquanto que K_1 , K_2 e K_f as constantes de primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, e t o tempo em minutos.

A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico linear de $\log (Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem, t/Q_t versus t para pseudo-segunda ordem e Q_t versus $t^{0,5}$ para difusão intrapartícula (Figuras 4-6). As constantes K_1 , K_2 e K_f mostradas na Tabela 2 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das retas dos gráficos obtidos.

Os resultados mostraram que os valores experimental (Q_e) apresentam concordância com os valores calculado (Q_c) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Entretanto, a correlação linear de ambos os modelos (R), indica que os resultados de pseudo-segunda ordem estão mais bem correlacionados que o de pseudo-primeira ordem. Assim, estes resultados indicam que a cinética de adsorção do bagaço de caju para uma solução sintética multielementar segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o soluto (Mohan *et al.*, 2006; Vijayaraghavan *et al.*, 2006).

O modelo de difusão intrapartícula foi verificado para o gráfico de Q_t versus $t^{0,5}$, o qual preconiza que se o gráfico é linear e passa pela origem o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão (Ho e McKay, 1999). Neste estudo, o comportamento do gráfico de Q_t versus $t^{0,5}$ (Figura 6) e o valor do coeficiente de correlação mostraram que não há uma boa correlação linear, nem obstante, uma reta que passe pela origem.

Tabela 2. Parâmetros de cinética de adsorção no bagaço de caju tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3h, massa do adsorvente de 0,5g e granulometria de 20-59 mesh.

Íon	C_o (mg/L)	$Q_{e(exp)}$ (mg/g)	Primeira Ordem			Segunda Ordem			Difusão Intrapartícula	
			$Q_{c(cal)}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R	$Q_{c(cal)}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R	K_f (g/mgmin ^{1/2})	R
Pb ⁺²	99,78	1,97	1,97	0,010	0,771	1,97	2,854	1,000	0,002	0,842
Cu ⁺²	102,18	1,98	1,98	0,016	0,933	1,98	0,653	1,000	0,011	0,782
Ni ⁺²	82,93	1,59	1,58	0,012	0,707	1,59	1,986	1,000	0,004	0,877
Cd ⁺²	90,70	1,80	1,80	0,133	0,977	1,80	8,615	1,000	0,004	0,682
Zn ⁺²	94,30	1,85	1,85	0,037	0,769	1,85	3,656	1,000	0,004	0,540

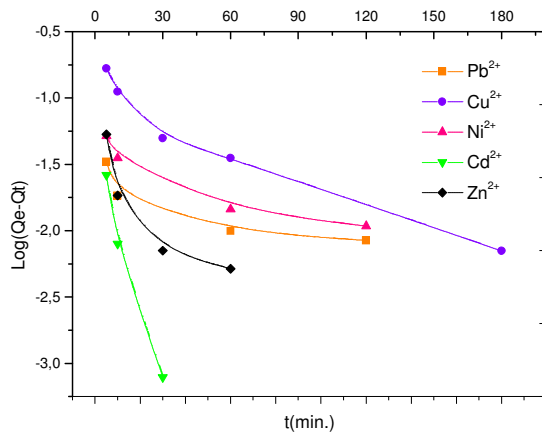


Figura 4 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2}). Concentração de 100mg/L, massa de adsorvente 0,5g, pH 5,0 e temperatura ambiente.

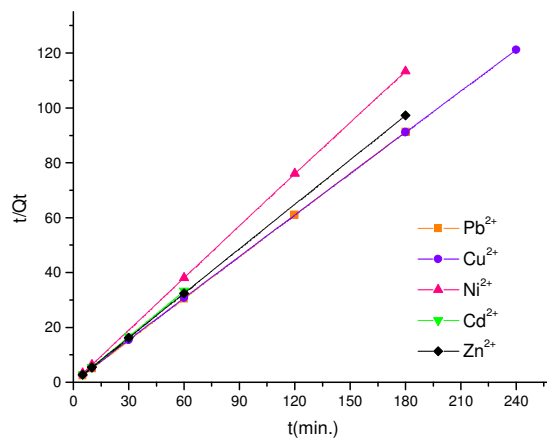


Figura 5 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2}). Concentração de 100mg/L, massa de adsorvente 0,5g, pH 5,0 e temperatura ambiente.

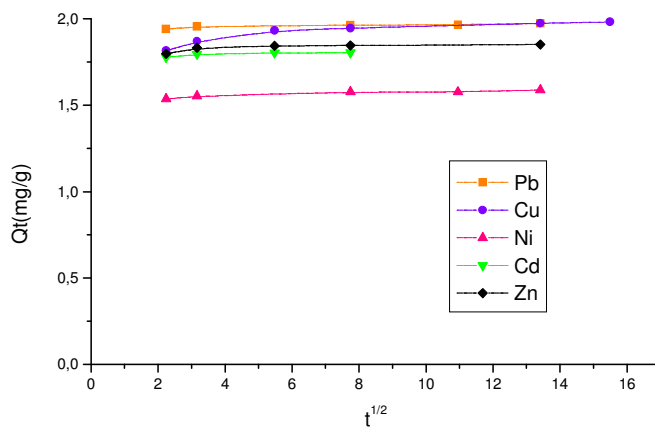


Figura 6 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2}). Concentração de 100mg/L, massa de adsorvente 0,5g, pH 5,0 e temperatura ambiente.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o bagaço de caju tratado com NaOH 01mol.L⁻¹/3h apresenta características favoráveis ao seu uso como material adsorvedor dos íons tóxicos: Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺² em solução aquosa.

O estudo do efeito da granulometria mostrou que a faixa 20-59mesh é suficiente para a remoção dos íons metálicos em solução.

Uma concentração de 50g/L do material é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos.

O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 60 minutos e segue um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.

5. 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.

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.

Campos, A.R.N. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*Anarcadium occidentale* L.) por fermentação semi-sólida. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.

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. 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.

Ho, Y. S.; McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water research**, v. 33, p. 578-584, 1999.

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.

Junior, O. K.; Gurgel, A. L. V.; Melo, J. C. P.; Botaro, V. R.; Sacramento, T. M. M.; Gil, R. P. F.; Frederic Gil, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

Kim, J W.; Sohn, M. H.; Kim, D. S.; Sohn, S. M.; Know, Y. S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. **Journal hazardous materials** B85, p. 301-315, 2001.

Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 135, p. 280-295, 2006.

Moreira, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.

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.

Pino, G. H.; Mesquita, L. M. S.; Torem, M. L.; Pinto, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals engineering**, v. 19, p. 380 – 387, 2006.

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.

Ruthven, M. D.; *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons: New York, 1984.

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.

Singh, K. K.; Hasan, S. H.; Rastogi, R. J. Hazard. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. **Journal of hazardous materials** A121, p.51-58, 2005.

Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F. ;Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, publicado na web em 24/7/07.

Sousa, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratada. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

Vijayaraghavan, K.; Palanivelu, K.; Velan, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.