

ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA BIOSSORÇÃO DE METAIS NÃO FERROSOS – ESTUDO DE CASO¹

Gabriela Huamán Pino²
Maurício Leonardo Torem³

Resumo

Os estudos buscando a remoção de íons de metais presentes em soluções aquosas através da biossorção têm um papel importante no controle de poluição de águas residuárias. Metais não ferrosos como cádmio, cromo (III), cromo (VI), zinco, níquel e arsênico são perigosos ao ecossistema aquático e apresentam risco à saúde humana já que podem se acumular ao longo da cadeia alimentícia afetando os seres humanos. Os métodos convencionais por remover estes elementos de soluções aquosas incluem a precipitação química, a troca iônica, a adsorção e processos de separação com membranas. A biossorção vem sendo considerada como um processo alternativo, onde os metais são removidos por sorção e/ou complexação a materiais biológicos, biomassas. Diferentes tipos de biomassas vêm sendo investigados, dentre elas podemos citar as diferentes espécies de microrganismos tais como as bactérias e fungos (vivos ou mortos), algas e subprodutos agrícolas (casca de cereais). No presente trabalho são apresentados os resultados referentes a estudos de biossorção empregando o pó da casca de coco verde como biossorvente na remoção de diferentes metais não ferrosos (As V, Cr III, Cr VI e Cd). A capacidade de remoção foi avaliada em ensaios de batelada, sendo estudadas a influência do pH, do tamanho de partícula e da concentração inicial dos íons metálicos. Os resultados obtidos foram avaliados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Palavras-chave: Biossorção; Metais não ferrosos; Efluentes; Biomassa.

FUNDAMENTAL ASPECTS OF BIOSORPTION OF NON-FERROUS METALS

Abstract

Studies about metal ions removal in aqueous solutions through biosorption have an important role in controlling pollution from wastewater. Non-ferrous metals such as cadmium, chromium (III), chromium (VI), zinc, nickel and arsenic are hazardous to the aquatic ecosystem and present risk to human health because it can accumulate along the food chain affecting humans. Conventional methods to remove these elements from aqueous solutions include chemical precipitation, the ion exchange, adsorption and separation processes with membranes. The biosorption is being considered as an alternative process, where the metals are removed by sorption and/or complexation by organic materials, biomass. Different types of biomass have been investigated; among them can be found different species of microorganisms such as bacteria and fungi (living or dead), algae and agricultural by-products (hulls, cereal). This work presents the results for studies of biosorption using coconut shell powder as biosorbent for the removal of various non-ferrous metals (As V, Cr III, Cr VI, Cd). The capacity of removal was evaluated in batch tests, and studied the influence of pH, particle size, and initial concentration of metal ions. The results were evaluated using the Langmuir and Freundlich isotherms.

Key words: Biosorption; Non-ferrous metals; Wastewater; Biomass

¹ Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.

² Eng. Química, DsC. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

³ Eng. Metalúrgico, DSc., Professor Associado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

1 INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas, e o notável aumento no consumo de toda sorte de recursos naturais, tem provocado graves problemas ambientais. O novo desafio é tornar compatível o desenvolvimento industrial com a preservação da natureza. Para isso são necessários: desenvolvimento de novos processos de exploração dos recursos naturais, modificação nos processos industriais existentes ou criação de processos inteiramente novos, bem como de novas técnicas de tratamento e aproveitamento de resíduos e efluentes. Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que são elementos tóxicos e poluentes não-biodegradáveis liberados no meio ambiente como resultado, principalmente, de atividades industriais, de mineração e também atividades agrícolas.^(1,2)

No caso dos efluentes líquidos, os tratamentos convencionais utilizados na remoção de metais pesados são a precipitação, a coagulação, a redução, a troca iônica e a adsorção. No entanto, a aplicação de tais processos é, em alguns casos, inadequada devido a aspectos técnicos e econômicos. O processo de precipitação, por exemplo, não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas (< 1mg/L), além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento. Já o processo que emprega a troca iônica é bastante efetivo, no entanto, requer o uso de resinas que apresentam custo elevado.

A remoção de metais (sob forma catiônica ou aniônica) baseado em técnicas de sorção, especificamente empregando biomassa (biossorção), vem se apresentando como uma alternativa promissora para a resolução do problema, em decorrência da afinidade natural que compostos biológicos (biomassas) têm por elementos metálicos.^(3,4) A biossorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume de efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica.

Os materiais de origem biológica (biomassas) passíveis de serem empregados como biossorventes devem ter as seguintes características: possuir capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos; apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo. Dentre os diversos materiais estudados estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes), onde a remoção do metal pela biomassa ou biossorvente pode ocorrer via complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e/ou precipitação inorgânica.⁽⁵⁾ A efetividade de um biossorvente vai depender do pH da solução, da espécie metálica e da faixa de concentração em que se encontra dissolvido, do sistema operacional empregado e da composição do efluente, dentre outros fatores.

O presente trabalho trata de um estudo preliminar sobre a utilização da casca do coco verde (*Cocos nucífera*), um resíduo industrial ou lixo urbano da orla marítima, como material biossorvente de metais pesados. A utilização do coco verde (*Cocos nucífera*) como material sorvente apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de lignina, cerca de 35-45%, e celulose, cerca de 23-43 %.⁽⁶⁾ A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados.⁽⁷⁻⁹⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e Amostras

O pó de casca de coco (*Cocos nucifera*) foi fornecido pelo Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical (Fortaleza, Ceará), após as seguintes etapas de processamento: dilaceração, moagem, classificação, lavagem e secagem. Análises de MEV/EDS foram realizadas no microscópio eletrônico Digital Scanning Microscope DSN 960 Zeiss.⁽¹⁰⁾

As soluções de As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , foram preparadas com água destilada utilizando como reagentes $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 , e $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente, fornecidos pela Merck. As soluções de Ni^{2+} e Zn^{2+} foram também preparadas com água destilada onde foram empregados como reagentes $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 , fornecidos pela Vetec.

2.2 Experimentos de Biossorção

Nos experimentos de biossorção 0,5 gramas de pó de casca de coco foram adicionados a 100 ml das diferentes soluções contendo as espécies metálicas, em frascos *Erlenmeyers*, os quais foram agitados em *shaker* por duas horas a 175 rpm e temperatura de 27 °C.

Uma primeira série de experimentos de biossorção foi realizada para as espécies metálicas As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , na concentração inicial de 20 mg L⁻¹, onde foi avaliada a influência do pH inicial. Neste ensaio foi determinado o pH ótimo para a biossorção dos diferentes íons metálicos. Numa segunda série de experimentos a influência do tamanho de partícula do material biossorvente foi avaliada para as espécies que apresentaram melhor resultado de remoção.

A influência da concentração inicial do metal também foi estudada, onde concentrações variando de 20 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹ foram avaliadas. Com os dados obtidos foram elaboradas as isotermas de adsorção.

Em cada série de experimentos realizada, as amostras foram filtradas com o objetivo de retirar todo o pó de casca de coco, e proceder às análises químicas de determinação da concentração final das espécies metálicas. Soluções de NaOH e HCl em concentrações de 1 N, 0,1 N e 0,01 N foram utilizadas para ajustar o pH inicial das soluções.

As análises químicas para quantificação das espécies metálicas foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin-Elmer. As medições de pH foram obtidas utilizando um medidor de pH marca Analion modelo HI 0850.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da Capacidade de Biossorção em Função do pH

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do metal na solução é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor.⁽³⁾ A Figura 1 apresenta o efeito do pH inicial na capacidade de biossorção das diferentes espécies metálicas utilizando o pó de Cocos

nucifera como bioissorvente. Diferentes faixas de pH foram empregadas em função da predominância das diferentes espécies metálicas avaliadas.

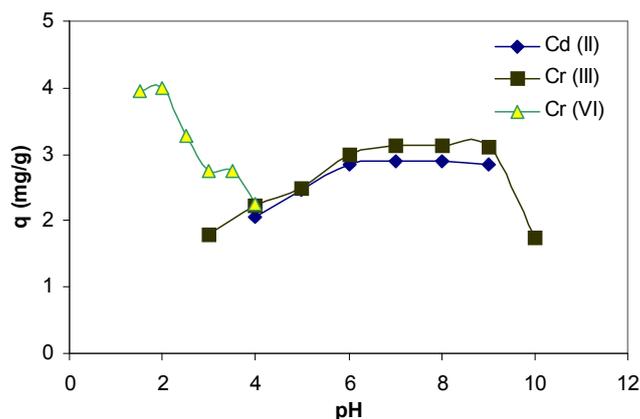


Figura 1 - Capacidade de adsorção da casca de coco em função do pH para Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , na concentração inicial de 20 ppm. Agitação: 175 rpm, Concentração do bioissorvente: 5 g/L. Tamanho de Partícula: 200 μm - 297 μm .

Podemos observar que para o cromo (III) há um crescente aumento na capacidade de adsorção, q , para faixa de pH entre 3 e 6. A partir de pH 6 se mantém constante até o valor de pH 9. A partir deste valor há uma queda na remoção atribuída a precipitação de cromo (III) sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.⁽⁸⁾ Esses resultados indicam que a faixa ideal para a remoção do Cr^{3+} por biomassa de *Cocos nucifera* encontra-se entre 6 e 9. No caso do cádmio, pode-se observar que há um aumento na adsorção com o incremento do pH, até atingir o valor de pH igual a 6. A partir deste valor a adsorção se mantém praticamente constante até um valor de pH 9. Acima deste valor, a espécie predominante passa a ser o $\text{Cd}(\text{OH})_2$, sendo esperada uma queda da remoção do cádmio devido à sua precipitação.⁽⁸⁾

Para o Cr^{6+} a melhor capacidade de adsorção foi observada em valor de pH igual 2. Neste valor de pH as espécies predominantes na solução são: CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ⁽⁸⁾. A partir do valor de pH igual a 2,5 a remoção diminui, atingindo valores mais baixos. A redução da capacidade de adsorção da casca de coco com relação ao Cr^{6+} , pelo aumento do valor do pH é devido à redução de solubilidade da espécie metálica.⁽¹¹⁾

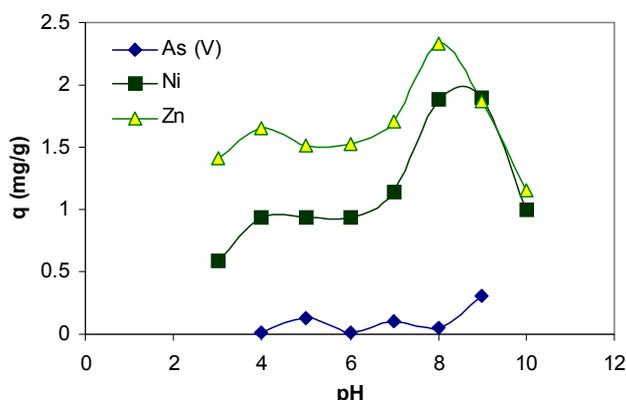


Figura 2 - Capacidade de adsorção da casca de coco em função do pH para As^{5+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} , na concentração inicial de 20 ppm. Agitação: 175 rpm. Concentração do bioissorvente: 5 g/L. Tamanho de Partícula: 200 μm - 297 μm .

Na Figura 2, podemos observar que a capacidade de remoção para As^{5+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} são inferiores quando comparadas com as obtidas para Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , resultados apresentados na Figura 1

No caso do As^{5+} , os resultados apresentados na Figura 2 mostram que o pó da casca de coco não apresenta afinidade pela espécie metálica, refletindo uma baixíssima capacidade de remoção. Podemos observar um comportamento semelhante para o Ni^{2+} , e Zn^{2+} , apresentando um ligeiro incremento entre pH 3 e 4 passando a uma sorção constante entre os valores de pH de 4 e 6, e um aumento entre 6 e 8, para pH acima de 8 a remoção cai rapidamente para ambas espécies metálicas. No caso do níquel, esta queda é devido a sua precipitação como $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os resultados experimentais obtidos para o Ni^{2+} e Zn^{2+} apresentam uma capacidade de adsorção muito inferior quando comparada com as obtidas pela casca de coco para o Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} .

Os resultados apresentados mostram claramente a importância do pH no processo de remoção de metais por biomassa. A influência do pH na biossorção de íons metálicos se dá pela competição entre os íons do metal e os íons H^+ presentes em solução pelos sítios ativos da superfície da biomassa. A dependência da captura de íons pela biomassa em função do pH pode justificar-se pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes, como as carboxilas em *Cocus nucífera*. É conhecido que em baixos valores de pH, a maioria dos grupos carboxila não se encontram dissociados, não podendo unir-se aos íons dos metais em solução, embora possam participar de reações de complexação. Quando o valor do pH aumenta uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxilas) encontra-se com cargas negativas e podem atrair os íons de carga positiva.^(12,13)

Face aos resultados obtidos nos experimentos anteriores, os estudos objetivando avaliar tamanho de partícula e a concentração inicial da espécie metálica, foram realizados apenas para Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} .

3.2. Avaliação da Capacidade de Biossorção em Função do Tamanho de Partícula

Outro parâmetro estudado para a biossorção foi o tamanho de partícula do pó de casca de coco, já que este parâmetro apresenta uma forte influência no custo de operação de um processo. É sabido que vários materiais têm uma melhor capacidade de adsorção com um tamanho de partícula menor, conseqüentemente, a superfície de contato entre o sorvente e a fase líquida (solvente) também tem um papel importante neste processo.⁽¹⁴⁾

Para a determinação da influência do tamanho de partícula na eficiência de remoção dos íons, foram realizados ensaios para diversas faixas de granulometria. Os tamanhos de partículas variaram entre 0,3 mm a 0,044 mm e foi utilizada uma concentração de biomassa de 5 g/L, sendo o pH ajustado em 7 para o Cd^{2+} e Cr^{3+} e em 2 para o Cr^{6+} . O tempo de contato foi de 2 horas e a concentração inicial de 100 ppm para todas as espécies metálicas.

Como se pode observar na

Tabela 1 há uma diminuição na adsorção com o decréscimo do tamanho de partícula para os íons de Cd^{2+} e Cr^{3+} . O mesmo não é observado para o Cr^{6+} que apresenta um ligeiro incremento na adsorção com a diminuição do tamanho de partícula.

Tabela 1 – Efeito do tamanho de partícula na biossorção de Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} com pó da casca de coco verde

Faixa de tamanho de partícula (mm)	% Remoção		
	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}
0.297 a 0.200	98.222	89.451	74.808
0.210 a 0.105	82.436	83.367	90.033
0.105 a 0.070	82.181	73.265	88.514
0.074 a 0.044	81.809	68.571	88.842

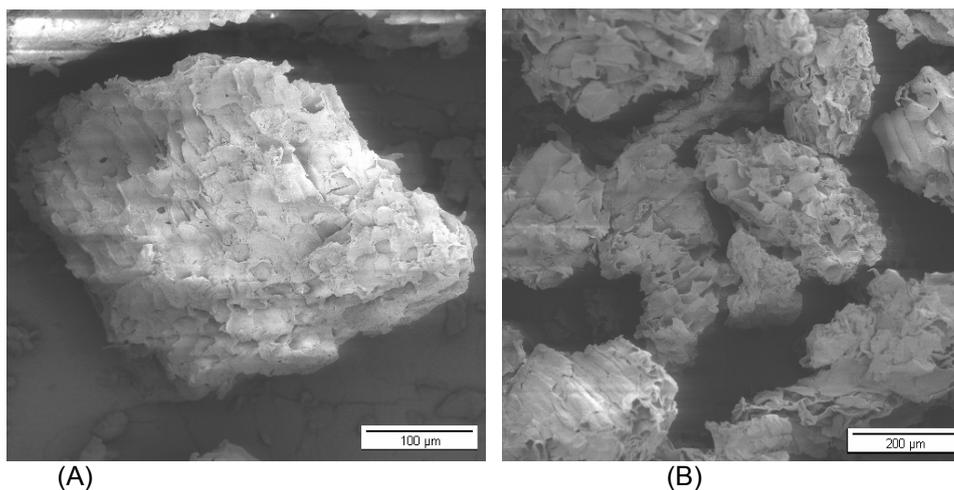


Figura 3 – Micrografias de partículas de pó de casca de coco verde: (A) 200X, (B) 100X.

É importante ressaltar que a forma e superfície das partículas influenciam na adsorção. Segundo Volesky,^(4,5) partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam uma maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Neste caso a maior adsorção nestas partículas é atribuída à transferência de massa para dentro das partículas do sorvente. Quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores.

De acordo com as microfotografias obtidas pelo MEV, as amostras analisadas apresentam diferentes morfologias. Como pode ser observado na Figura 3, as partículas do pó da casca de coco verde são porosas, apresentando furos tubulares grandes distribuídos em toda a superfície e algumas fibras com superfícies lisas. Portanto, as diferentes morfologias da casca de coco facilitam a adsorção dos íons metálicos das diferentes espécies presentes na solução.^(3,15)

3.3 Avaliação da Capacidade de Biossorção em Função da Concentração Inicial da Espécie Metálica – Isotermas de Adsorção

Os estudos de equilíbrio da biossorção dos metais pesados foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir e Freundlich^(16,17) que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que ficam na solução (C), a uma temperatura constante. Nestes ensaios experimentais de biossorção optou-se por utilizar os valores de pH mais adequados obtidos nos experimentos anteriormente discutido, a saber: Cr^{3+} - pH 7; Cr^{6+} - pH 2 e Cd^{2+} - pH 7.

A isoterma de Langmuir é utilizada para uma sorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a biossorção, e é representada pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f} \quad (1)$$

Onde: q - quantidade de adsorvato (íon) retido no sólido (mg/g); q_{\max} - parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g); b - constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (mg/l ou mmol/l); C_f - concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/l). Linearizando a Equação 1, obtemos

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich está baseada na sorção em superfícies heterogêneas, e é dada pela equação:

$$q = K_f C^{1/n} \quad (3)$$

Onde: q - quantidade de adsorvato (íon) retido no sólido (mg/g); C - concentração de equilíbrio do adsorvato; K_f e n são constantes.

Linearizando a Equação 3, obtemos

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Os dados obtidos para cada espécie metálica em função de sua concentração inicial são apresentados nas Figuras 4 e 5, onde são mostrados as linearizações das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada espécie, de acordo com as Equações 2 e 4, respectivamente. As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir das isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Constantes de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados à biossorção de Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} pelo pó da casca de coco verde

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
Cd^{2+}	295,81	0,019	0,986	9,780	1,748	0,962
Cr^{3+}	580,45	0,003	0,679	2,048	1,113	0,992
Cr^{6+}	20,55	0,091	0,955	4,182	1,567	0,909

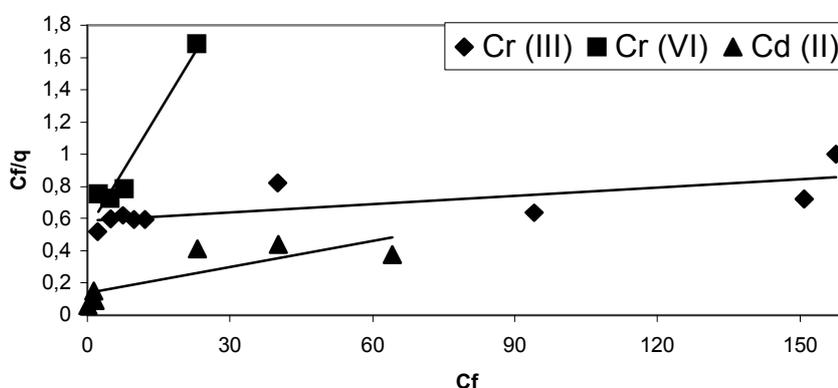


Figura 4 - Linearização das isotermas de Langmuir para o Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , à partir da Equação 2. Temperatura 27°C. Agitação: 175 rpm. Concentração de Biomassa: 5 g/L. Tamanho de Partícula: 200 μm - 297 μm .

Os valores apresentados na Tabela 2 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para as espécies Cd^{2+} e Cr^{6+} , como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados. Os valores de q_{max} obtidos pelo modelo para estas espécies metálicas refletem a capacidade de carga destes metais pela biomassa, refletindo uma elevada capacidade para o Cd^{2+} , que apresentou um valor de 295 mg/g.

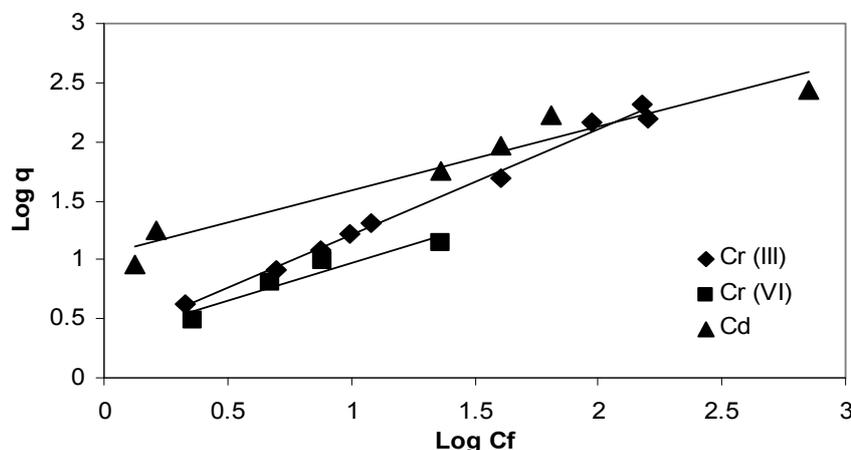


Figura 5 - Linearização das isotermas de Freundlich para o Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , à partir da Equação 4. Temperatura 27°C. Agitação: 175 rpm. Concentração de Biomassa: 5 g/L. Tamanho de Partícula: 200 μm - 297 μm .

Para o modelo de Freundlich, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para todas as espécies avaliadas, como mostra os valores de R^2 , em particular para Cr^{3+} . Os valores elevados das constantes k_f e n (constantes de Freundlich) mostram uma fácil adsorção dos metais pela casca de coco. O valor de n que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos na biomassa, é representado pelos valores: 1,748 para o Cd^{2+} ; 1,113 para o Cr^{3+} e 1,567 para o Cr^{6+} , portanto, valores maiores à unidade, indicando que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas ⁽¹⁸⁾.

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir é o que melhor representa os dados experimentais para o Cd^{2+} e para o Cr^{6+} , enquanto que o modelo de Freundlich melhor representa a adsorção de Cr^{3+} pelo pó da casca de coco verde. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas. ^(18,19)

4 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados mostraram uma elevada capacidade de remoção de Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} pelo pó da casca de coco verde, não sendo o mesmo observado para As^{5+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . A importância do pH na remoção dos metais ficou constatada, sendo observados os seguintes valores ótimos de pH: Cr^{3+} - pH 7; Cr^{6+} - pH 2 e Cd^{2+} - pH 7.

A aplicação dos dados obtidos aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de adsorção obtidas para os íons de Cr^{6+} e Cd^{2+} foram satisfatórias para ambos modelos, e para Cr^{3+} apenas para o modelo de Freundlich, nas condições experimentais testadas. Isto sugere a ocorrência da

biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas.

Os resultados preliminares apresentados neste trabalho mostram a possibilidade de utilização da casca de coco como material biossorvente, sendo uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades, cerca de 400 mil toneladas anuais, que requer o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento.

REFERÊNCIAS

- 1 Veglio, F., Esposito, A., Reverberi, A.P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study, *Process Biochemistry*, v. 38, p. 953-961, 2003.
- 2 Cañizares, V. R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de microbiología*, v 42, p. 131-143, 2000.
- 3 Atkinson, B.W.; Bux, B. ; Kasan, H. C. Considerations for Application of Biosorption Technology to Remediate Metal-contaminated Industrial Effluents. *Water SA*, vol. 24, nº 2, abril 1998.
- 4 Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*, Volesky, B. (Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 pgs, 1990.
- 5 Volesky, B. *Sorption and Biosorption*, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 pgs, 2004.
- 6 Carrijo, O.A.; Liz, R.S. Makishima, N.; Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola, *Horticultura Brasileira*, Brasília, v 20, p 533-535 dezembro 2002
- 7 Gaballah, I.; Kilbertus, G.; Elimination of As, Hg and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, In: Misra, M. (ed.), *Separation process: Heavy metals, Ions and minerals*, The minerals, Metals & Materials society, 1994.
- 8 Gaballah, I.; Goy, D.; Allain, E.; Kilbertus, G.; Thauront, J.; Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, p. 13-23, 1997.
- 9 Hunt, S. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications, In: *Immobilization of Ions by Bio-sorption*, Ed. H. Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood Limited publishers, 1986.
- 10 Pino, G. H., 2005. *Biossorção de Metais Pesados Empregando Pó da Casca de Coco Verde*. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 109 p.
- 11 Gaballah, I.; Kilbertus, G.; Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, v 62, p 241-286, 1998
- 12 Chubar, N., Carvalho, J.R., Neiva, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces*, v. 230, p. 57-65, 2004.
- 13 Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Kertous, L., Mansouri Y. Biosorption of Cd⁺² from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces Rimosus* biomass. *Hidrometallurgy*, v. 75, p. 11-24, 2004.
- 14 Schneider, I.; Rubio, J.; Smith, R.; Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?, *International Journal of Mineral Processing*, v. 62, p. 111-120, 2001.
- 15 Gomes, L.M.B.; *Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes*, tese de doutorado UFRJ, 2000.
- 16 Langmuir, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*; v. 40, p. 1361-1403, 1918;
- 17 Freundlich, H.; Ueber die Adsorption in Loesungen. *Z.; Physik. Chem.* v. 57, p. 385-470, 1907.

- 18 Loukidou, M.X., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D., Matis, K.A. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Colloids and Surfaces*, v. 242, p. 93-104, 2004.
- 19 Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F., Cosar, T. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea sp. TEM18*, *Chemical Engineering Journal*, v. 102, p. 249-253, 2004.