

TRATAMENTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO CHUMBO

PINO, G.H.¹, CARDOSO, A.P.¹, TOREM, M.¹, COSTA, V.R.¹, BUENO, B.M.¹, VENEU, D.M.²

¹Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio. gabriela@esp.puc-rio.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Programa de Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos - Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes Avenida Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908.

RESUMO

A contaminação dos corpos de água por metais pesados devido à crescente industrialização é um problema ambiental de nível mundial. Metais pesados como o chumbo afetam a saúde humana, e provocam alterações no ecossistema, deste modo, a remoção deste metal se faz necessária e essencial. A biossorção é uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes, utilizando uma grande variedade de biomassas. A biossorção de chumbo utilizando *Rhodococcus opacus*, *Streptomyces lunalinharesii* e pó de casca de coco foi estudada avaliando variáveis importantes como: pH, concentração de biomassa, concentração inicial do metal e o tempo de contato. Os dados de equilíbrio foram avaliados empregando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. Em pH 5,0 foram obtidos os melhores resultados de biossorção, utilizando uma concentração inicial de biossorvente de 1 g.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ e 6 g.L⁻¹ foi possível conseguir uma capacidade máxima de captação de 94,3 mg.g⁻¹, 81,3 mg.g⁻¹ e 71,4 mg.g⁻¹ para *R. opacus*, *S. lunalinharesii* e o pó de casca de coco respectivamente. As biomassas foram caracterizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura. Disponibilidade em abundância, alta capacidade de captação, possibilidade de dessorção e rentabilidade são fatores importantes que fazem destas biomassas alternativas econômicas para o tratamento de soluções aquosas.

PALAVRAS-CHAVE: chumbo; soluções aquosas; *Rhodococcus opacus*; *Streptomyces lunalinharesii*; pó de casca de coco.

ABSTRACT

The contamination of water by heavy metals due to growing industrialization is a worldwide environmental problem. Heavy metals such as lead affect human health, thus the removal of this metal is necessary and essential. Biosorption is an emerging technique for water treatment using biomaterials especially; microbial and agricultural wastes. Biosorption of lead from aqueous solutions using *Rhodococcus opacus*, *Streptomyces lunalinharesii* cells and coconut shell powder were investigated under various experimental conditions of pH, biomass concentrations, initial metal ion concentrations and time. The optimum pH value was determinate to 5.0 for all types of biomass and the optimum biomass concentrations were 1 g.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ and 6 g.L⁻¹ for *R. opacus*, *S. lunalinharesii* and coconut shell respectively. Lead biosorption was found to fit better to the Langmuir model for all types of biomass, Langmuir model gave maximum Pb(II) uptake capacity 94.3 mg.g⁻¹ for *R. opacus*, 81.3 mg.g⁻¹ for *S. lunalinharesii* and a little bit lower value of 71,4 mg.g⁻¹ for coconut shell powder. The biomass was characterized using scanning electron microscopy. Available abundantly, high biosorption capacity, and cost effectiveness are the important factors making these materials as economical alternatives for water treatment and waste remediation.

KEYWORDS: lead; aqueous solutions; *Rhodococcus opacus*; *Streptomyces lunalinharesii*; coconut shell powder.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos sistemas aquáticos é um problema de interesse global, os efeitos nocivos dos poluentes orgânicos e inorgânicos nos ecossistemas e na saúde humana são bem conhecidos e é necessário muito investimento para tratamento dos resíduos industriais, prevenindo ou limitando as descargas de metais tóxicos. Já que estes elementos apresentam um perigo potencial devido à sua acumulação na cadeia alimentar e a sua persistência na natureza, este fato resultou num aumento significativo no número de estudos para o desenvolvimento de tecnologias úteis e alternativas para o tratamento de efluentes contaminados (Kotrba, et.al. 2011). A biossorção é uma tecnologia para o tratamento de efluentes, a qual se baseia nas interações metal-biomassa (Beolchini, et.al. 2003), em que a biomassa é capaz de capturar os íons dos metais pesados presentes na solução e concentrá-los, mesmo a partir de soluções muito diluídas. Nos últimos anos tem sido vista como uma biotecnologia promissora para a remoção de poluentes em solução devido à sua simplicidade. A operação é análoga à tecnologia convencional de troca iônica, mostrando uma aparente eficiência na maioria dos casos (Gadd, 2009). As biomassas de origem vegetal contém hemicelulose, lignina, lipídios, proteínas, açúcares simples, água de hidrocarbonetos e amido; os grupos funcionais destes componentes têm um papel importante na remoção de metais pesados (Dhiraj, et.al. 2008).

As principais vantagens dos processos biossorbitivos são relativas ao baixo custo, à disponibilidade de vários tipos de biomassas e a possibilidade de reutilização das mesmas através de ciclos de sorção e dessorção (Febrianto, *et al.* 2009). Diversos tipos de biomassas como microrganismos, material vegetal e subprodutos de rejeitos agrícolas e agropecuários são utilizados como biossorbentes de metais (Wang e Cheng, 2009). O objetivo de nosso estudo é avaliar o processo de biossorção de chumbo (II) utilizando três diferentes biomassas *Streptomyces lunalinharesii*, *Rhodococcus opacus* e pó de casca de coco. Para este propósito, as variáveis analisados foram o pH, concentração inicial da biomassa e concentração inicial do íon metálico. Os dados experimentais foram ajustados com as isotermas de Langmuir e Freundlich e foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura para caracterização da morfologia das diferentes biomassas. Com este estudo pretende-se abrir a possibilidade da aplicação do processo de biossorção utilizando estas biomassas como possíveis bioreagentes, as quais podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais que contem íons de chumbo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Crescimento da Biomassa

A espécie microbiana *Streptomyces lunalinharesii* foi obtida do Laboratório de Microbiologia Geral do Instituto de Microbiologia Professor Paulo Góes (IMPPG) e Trata-se de uma espécie não patogênica, isolada de solo. Já a cepa *R. Opacus* foi fornecida pela Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello - São Paulo. O crescimento dos microrganismos foi realizado em frascos Erlenmeyer de 500 ml em meio de cultivo YMA. O pH foi ajustado em 7,2 utilizando uma solução diluída de KOH 0,1 N. O crescimento foi realizado durante 48 horas a temperatura de 28 °C em uma incubadora com plataforma de agitação horizontal com uma velocidade de agitação de 150 rpm. Após o crescimento as culturas foram centrifugadas e a biomassa obtida foi lavada com água deionizada e suspensa em solução de NaCl 0,1 mM sendo posteriormente esterilizado em autoclave a 1 atm de pressão durante 20 minutos. A quantificação celular foi determinada por peso seco. O pó de casca de coco verde utilizados neste trabalho foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical - Bioprocessos Laboratório / Fortaleza, Ceará. A metodologia utilizada para a produção do pó é descrito em Rosa *et al.* (2001). Todos os biossorbentes foram obtidos por métodos baratos, assim, elas representam um baixo custo para o processo.

2.2. Soluções de Metais

Para realização dos experimentos, foi preparada uma solução padrão de chumbo (II) na concentração de 1000 mg.L^{-1} , que posteriormente foi diluída até a concentração desejada. As soluções estoque de Pb(II) foi preparada com água deionizada utilizando como reagente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. O pH das soluções foi ajustado ao valor desejado com $0,1\text{N HCl}$ e $0,1 \text{ N NaOH}$.

2.3. Estudos de Biossorção

Os experimentos de biossorção foram realizados com a ajuda de uma plataforma de agitação horizontal a 150 rpm, utilizando frascos erlenmeyer de 500 ml para elucidar as melhores condições experimentais. O efeito do pH no processo de biossorção foi examinado através da mistura de 0,2; 0,05 e 0,1 g de *R. opacus*, pó de casca de coco e *S lunalinharesii* respectivamente, com 100 ml de solução de chumbo com uma concentração de 20 mg.L^{-1} , numa faixa de pH entre 1,0 e 8,0. A concentração da biomassa foi variada entre 0,5 e $6,0 \text{ g.L}^{-1}$, para prever o efeito da concentração do biossorvente na remoção de chumbo (II). Após atingir o equilíbrio todas as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos com o objetivo de separar a fase sólida da líquida, o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer 1100B), para determinar a concentração dos íons metálicos presentes na solução. No estudo do efeito da concentração inicial de metal na solução, utilizou-se as condições obtidas de pH e tempo de contato, variando a concentração de Pb(II) de 15 a 200 mg.L^{-1} . Para todos os experimentos a temperatura foi mantida em aproximadamente 27°C .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do pH

É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de biossorção dos metais pesados (Wang e Chen, 2009; Volesky, 2004). Os diferentes valores de pH podem ser atribuídos à natureza das interações químicas de cada componente com as células microbianas (Kiran *et al.*, 2005). O pH pode influenciar a biossorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos. Adicionalmente, a dependência do pH na captação das espécies metálicas pela biomassa pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas (Yalçinkaya *et al.*, 2002; Evans *et al.*, 2002). É conhecido que para baixos valores de pH, os grupos carboxilas não estão dissociados e não podem ser ligados aos íons metálicos na solução, embora eles possam tomar parte nas reações de complexação.

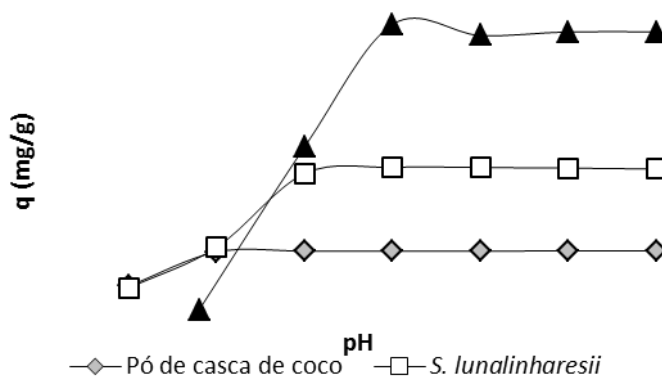


Figura 1. Efeito do pH na biossorção de chumbo (concentração inicial: 20 mg.L^{-1} , agitação: 150 rpm, tempo de contato: 2h.)

O efeito do pH na capacidade de captação do íon Pb(II) pelas diferentes biomassas foi investigado na faixa de pH entre 2,0 – 8,0. Com uma concentração inicial do metal de 20 mg.L⁻¹, e pode ser observado na Figura 1. O valor do pH foi ajustado ao início dos experimentos, sendo que não é observada uma mudança significativa no valor deste ao longo dos experimentos. Os resultados apresentados na Figura 1 indicam que a capacidade máxima de bioissorção das biomassas foi observada a pH 5,0. Em condições altamente ácidas o processo de bioissorção ocorreu de maneira pouco considerável. Especialmente em pH 2,0 onde quase não teve bioissorção. A capacidade de captação do *Rhodococcus opacus*, pó de casca de coco e *Streptomyces lunalinharesii*, incrementa-se de 0,05 para 38,5 mg.g⁻¹, 3,1 para 7,9 mg.g⁻¹ e 2,9 para 19,2 mg.g⁻¹, respectivamente, quando o pH da solução incrementa-se de 1,0 a 5,0.

O pH da solução é uma variável importante para a bioissorção dos metais sobre as biomassas. Sob condições ácidas, a superfície dos bioissorventes será completamente coberto com íons H⁺ e os íons de chumbo (II) não poderão competir com eles pelos sítios ativos. No entanto, com o aumento do valor do pH, a competição dos íons de hidrogênio diminui e os íons de chumbo, positivamente carregados, podem ser adsorvidas nos sítios ativos de carga negativa sobre o adsorvente (Gupta & Bhattacharyya, 2006). Sob estas condições experimentais, o chumbo pode-se encontrar nas espécies iônicas Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)₃⁻, Pb(OH)₄²⁻, em valores de pH menores a 8. Em valores superiores a espécie metálica de chumbo predominante é Pb(OH)² (Taty-Costodes *et al.* 2003, Gaballah & Kilbertus, 1998).

3.2. Efeito da Concentração de Biomassa

Os dados obtidos nos experimentos com diferentes concentrações de biomassa são apresentados na Figura 2. Nesta figura podemos observar que o aumento da dosagem de bioissorvente resultou num aumento moderado no processo de bioissorção. A remoção de chumbo (II) utilizando *R. opacus*, casca de coco em pó e *S. lunalinharesii* atinge valores de 83, 98 e 97% quando a concentração de bioissorvente é 1, 6 e 3 g.L⁻¹ respectivamente, de forma que estes resultados foram selecionados para estudos posteriores.

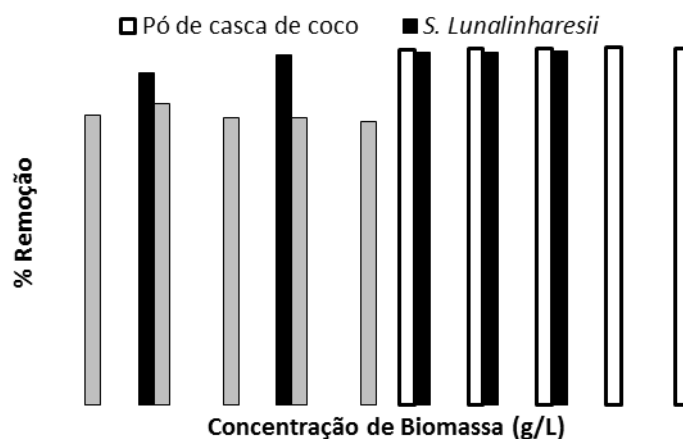


Figura 2. Efeito da concentração de biomassa na bioissorção de Pb (II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 5,0; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 2 h).

Para todos os bioissorventes, foi observado que, um incremento na concentração da biomassa resultou num pequeno aumento na remoção de chumbo. Um incremento maior ainda na concentração da biomassa, no entanto, resulta numa diminuição na capacidade de captação das biomassas. Estes resultados sugerem que numa concentração menor de biomassa os íons metálicos competem pelos sítios ativos, no entanto, assim que a quantidade de biomassa incrementa-se, a disponibilidade de sítios ativos diminui, resultando num elevado percentagem de remoção. O

incremento, quase imperceptível, na remoção de íons de chumbo pode ser atribuído à elevada presença de sítios ativos, os quais são rapidamente ocupados pelos íons metálicos, assim sendo, e não tendo mais íons disponíveis a remoção fica num valor quase constante. Estes resultados concordam com outros encontrados na literatura, no caso da biossorção de íons chumbo com diferentes biomassas biológicas (Saeed *et al.*, 2005; Xuan *et al.*, 2006).

3.3. Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção é fundamental no desenho e construção de sistemas de adsorção, já que elas indicam como os íons metálicos se comportarão na presença do biossorvente até atingir equilíbrio. O equilíbrio da sorção é estabelecido quando a concentração do sorbato no “bulk” da solução está em balanço dinâmico com a sua concentração na interface. A relação de equilíbrio entre o sorvente e o sorbato é descrita pelas isotermas de sorção, estas se caracterizam por certas constantes as quais expressam as propriedades superficiais e afinidade do sorvente por um determinado sorbato. Têm sido propostos vários modelos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida. Os modelos de Langmuir e Freundlich são provavelmente os mais populares devido a sua simplicidade e seu bom ajuste a os dados experimentais.

A faixa de concentração avaliada foi entre 5 mg.L⁻¹ a 400 mg.L⁻¹; com pH 5,0. Quando a concentração do metal se incrementa a eficiência na remoção diminui. A fim de investigar as isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e Freundlich foram avaliados para ajustar os dados experimentais obtidos. Os parâmetros de regressão e os coeficientes de correlação (R²) apresentados na Tabela I indicam que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. No entanto, a isoterma de Freundlich também é importante, uma vez que não assume uma superfície homogênea. Uma isoterma de adsorção é caracterizada por certas constantes ou valores que expressam as propriedades de superfície e afinidade do sorvente, e também podem ser utilizadas para encontrar a capacidade máxima de adsorção da biomassa.

Tabela I. Constantes de adsorção estimadas com os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich na biossorção de Pb(II) usando *R. opacus*, *S. lunalinharesii* e pó de casca de coco.

Biomassa	Isoterma		Freundlich			
	Langmuir					
	q _{max} (mg/g)	K _{ads} (L/mg)	R ²	K _F (L/g)	n	R ²
<i>R. opacus</i>	94,34	0,071	0,9706	18,44	3,15	0,856
<i>S. lunalinharesii</i>	81,30	0,068	0,9851	7,00	1,89	0,716
Pó de casca de coco	71,43	0,499	0,9890	12,19	3,04	0,704

A partir da Tabela I, a magnitude de *K_f* e *n*; constantes de Freundlich mostraram uma fácil absorção de chumbo a partir de soluções aquosas, com uma capacidade de adsorção elevada. Os maiores valores de *K_f* para o chumbo foram encontrados como 18,44; 7,0 e 12,19 L.g⁻¹ e os valores de *n* foram: 3,15; 1,89 e 3,04 para *R. opacus*, *S. lunalinharesii* e pó de casca de coco, respectivamente.

A aplicabilidade de ambos os modelos de isotermas, para o processo biossorção de chumbo, implica que tanto a adsorção em monocamada como as condições da superfície heterogêneas coexistem sob as condições experimentais testadas. Assim, a biossorção de chumbo por estes três biossorventes é complexa, e envolve mais do que um único mecanismo. Isto poderia acontecer devido a que a adsorção de chumbo na superfície do biossorvente formaria uma monocamada com mais frequência do que forma uma camada heterogênea (Han *et al.*, 2005). Também é possível que a adsorção seja

produzida pela interação entre os íons metálicos e os sítios ativos presentes na superfície do biossorbente. Porém, encontrar sítios ativos livres não é muito comum no processo de biossorção, assim a troca iônica seria o mecanismo presente com mais frequência. Além disso, foi observado que com o incremento da concentração inicial de chumbo a remoção diminui; isto poderia ser devido a uma diminuição progressiva na proporção das interações covalentes, e um incremento na proporção das interações eletrostáticas nos sítios ativos com pouca afinidade pelo chumbo, quando a concentração inicial de chumbo incrementa-se (Argun, 2008).

3.4. Análises de MEV

O uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a observação direta da microestrutura das diferentes biomassas, este procedimento tem sido utilizado por vários pesquisadores para realizar a caracterização da biomassa, assim como tentar esclarecer o possível mecanismo envolvido no processo de biossorção.

A Figura 3 apresenta as micrografias das partículas de casca de coco antes e após o processo de biossorção. Estas partículas apresentam uma morfologia irregular e porosa, o que poderia facilitar a adsorção de íons metálicos na superfície da biomassa. Esta característica da superfície poderia justificar a elevada absorção observada nas partículas de maior tamanho, já que esta poderia ser realizada a través da transferência de massa dentro das partículas da biomassa.

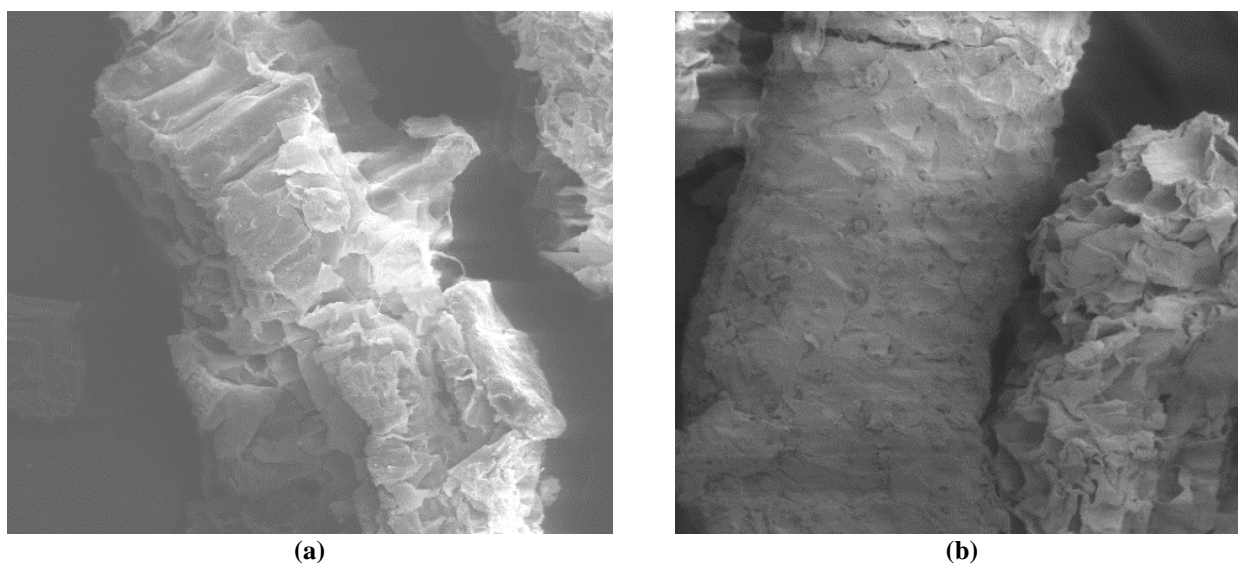


Figura 3: Micrografias de (a) Pó de casca de coco (200X) e (b) Pó de casca de coco carregada com íons Pb(II) (200X). Concentração de biomassa 6 g.L⁻¹ e tempo de contato 2h.

As micrografias apresentadas na Figura 4 correspondem à biomassa *S. lunalinharesii* antes e após o processo de biossorção de chumbo. Estas revelam a natureza da biomassa, que é escura, áspera e heterogênea com escassos poros, e também mostram que a biomassa *S. lunalinharesii* forma um micélio altamente ramificado característico do gênero, este atributo pode ser extremamente favorável para o processo de adsorção, uma vez que uma grande área superficial pode ser exposta aos íons metálicos (Veneu, 2010). Com o objetivo de obter imagens que pudessem comprovar a adsorção dos íons metálicos na biomassa *S. lunalinharesii*, a interação por espalhamento elástico que acontece devido à interação entre os elétrons do feixe e os núcleos dos átomos referentes ao chumbo foi aplicada. Uma parcela dos elétrons é espalhada elasticamente o suficiente para voltar a energia da superfície da amostra, sendo coletada por um detector de elétrons que gera um sinal elétrico com intensidade proporcional à quantidade de elétrons detectados. Podemos ver na Figura 4b que esta intensidade é representada pela coloração vermelha em vários pontos da imagem,

mostrando que o Pb (II) está presente com uma boa distribuição sobre a amostra da biomassa após os ensaios de biossorção.

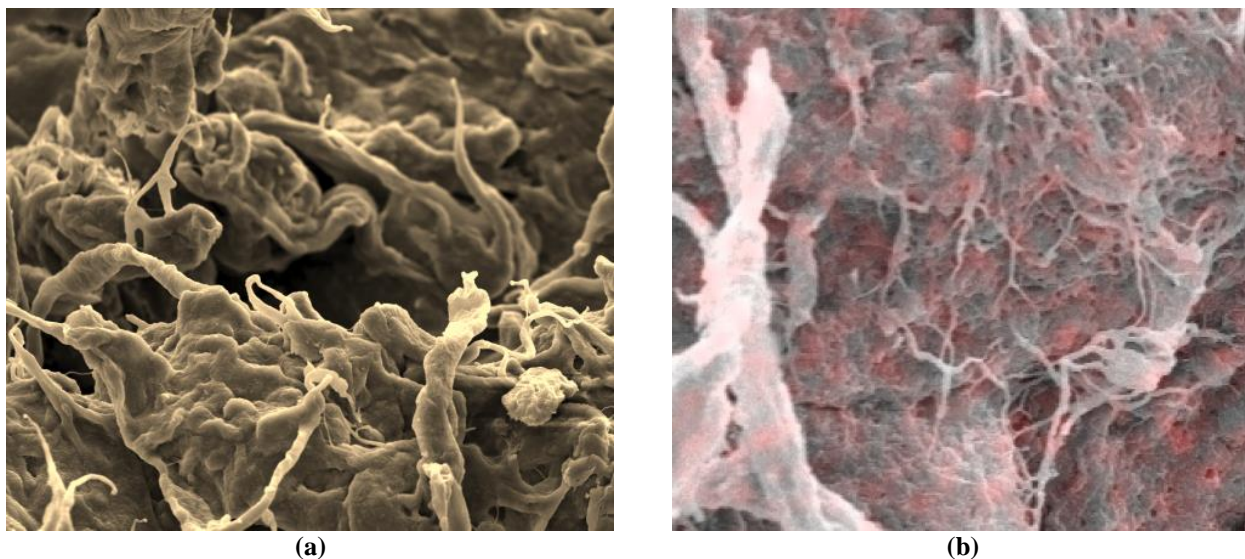


Figura 4: Micrografias de (a) *S. lunalinharesii* (500X) e (b) *S. lunalinharesii* carregada com íons Pb(II) (500X). Concentração de biomassa 3 g.L⁻¹ e tempo de contato 2h.

As micrografias obtidas antes e após o processo de biossorção de chumbo com a biomassa *R. opacus* são apresentadas na Figura 5. A morfologia clássica de “cocos” da biomassa foi confirmada, mas, nestas micrografias não se mostra claramente a presença das partículas de chumbo, somente representadas a través de pequenos pontos brilhantes sobre a superfície, os quais estavam ausentes antes do processo de biossorção. No entanto, a presença dos íons de chumbo foi confirmada a través de análises de EDS, os quais não estão sendo mostrados.

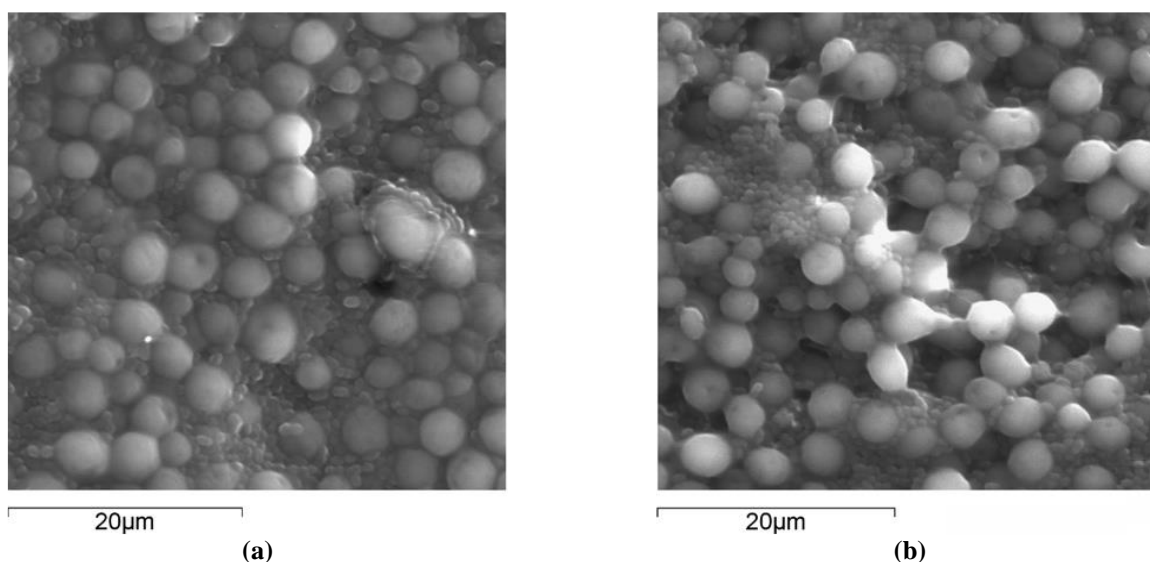


Figura 5. Micrografias de MEV da biomassa *R. opacus* (a) antes e (b) após o processo de biossorção de chumbo. pH =5, concentração de biomassa 2g.L⁻¹ e tempo de contato 2h.

4. CONCLUSÕES

As biomassas *R. opacus*, *S. lunalinharesii* e pó de casca de coco, foram estudadas como possíveis bioissorventes amigáveis com o meio ambiente para a remoção de chumbo de soluções aquosas. Os estudos de bioissorção sugerem que o melhor valor de pH para ser realizada a bioissorção é no valor de 5 para todas as biomassas testadas. A concentração de biomassa é um parâmetro importante, foi observado que a melhor relação entre remoção e captação dos íons metálicos foi obtida com as concentrações de 1; 6 e 3 g.L⁻¹ para *R. opacus*, pó de casca de coco e *S. lunalinharesii* respectivamente, os dados experimentais foram ajustados com as isotermas de Langmuir e Freundlich sendo que o primeiro foi o que melhor ajustou os dados experimentais. De acordo com este modelo a capacidade máxima de captura foi de 94,3; 81,3 e 71,4 mg.g⁻¹ para *R. opacus*, *S. lunalinharesii* e pó de casca de coco respectivamente. As biomassas testadas apresentam desempenhos adequados para a remoção de chumbo de soluções aquosas, indicando que qualquer uma delas poderia ser utilizada numa aplicação a nível industrial, uma das vantagens do uso destas biomassas é a sua eficiência na remoção de íons de chumbo e seu baixo custo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ por apoiar esta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- ARGUN, M.E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics', *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 587–595, 2008.
- BEOLCHINI, F., PAGNANELLI, F., TORO, L., & VEGLIO, F. Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilised in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis, *Hydrometallurgy*, v. 70 p. 101–112, 2003.
- DHIRAJ, S., MAHAJAN, G., & KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—a review, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6017–6027, 2008.
- EVANS, J. R. DAVIDS, W. G. MACRAE J. D, AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, v. 36, n. 13, p. 3219-3226, 2002.
- FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. INDRASWATI, N. AND ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 2009.
- GABALLAH, I. & KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal Geochemical Exploration*, v. 62 p. 241–286, 1998.
- GADD, G.M. Heavy metal pollutants: environmental and biotechnological aspects, In: Schaechter M (ed) *Encyclopedia of microbiology*, 3rd edition. Elsevier, Oxford, p. 321–334, 2009.
- GUPTA, S.S. & BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of Ni(II) on clays', *Journal Colloid Interface Sci.*, v. 295, p. 21–32, 2006.
- HAN, R., ZHANG, J., ZOU, W., SHI, J., & LIU, H. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 125, p. 266–271, 2005.

KIRAN, I., AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*, *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3550–3558, 2005.

KOTRBA, P., MACKOVA, M., & MACEK, T. *Microbial Biosorption of Metals*, Springer; 1st Edition. 390 p. 2011.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. MONTENEGRO, A.; ABREU, F.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F.; NORÕES, E. Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola, *Comunicado Técnico N°54*, p. 1-6, 2001.

SAEED, A., IQBAL, M. & AKHTAR, M.W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solution by crop milling waste (black gram husk)', *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, p. 64–67, 2005.

TATY COSTODES, V.C., FAUDUET, H., PORTE, C. & DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 105 p. 121–142, 2003.

VENEU, D.M., Tratamento de soluções aquosas contendo Zinco, Cobre e Cádmiio pelo processo combinado de biossorção/Bioflotação. Dissertação de mestrado, PUC-Rio, 228 p, 2010.

VOLESKY B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex Inc., St. Lambert, 2004.

WANG, J. AND CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 195-226, 2009.

XUAN, Z.X., TANG, Y.R., LI, X.M., LIU, Y.H. & LUO, F. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel, *Biochemical Engineering Journal*, v. 31, p. 160–164, 2006.

YALÇINCAYA, Y., SOYSAL, L., DENIZLI, A., ARICA, M. Y., BECTAŞ, S., GENÇ, Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*., *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 21-40, 2002.

