

Cinética de adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas usando sementes de acerola

J. C. T. Rezende¹; D. D. A. Nunes¹; E. N. Reis¹; E. Jesus¹; C. Ferraz; R. L. Pagano; A. S. Silva¹; J. A. Pacífico²; D. C. Silva¹

¹Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Química Industrial/Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

²Departamento de Matemática/Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

jessik_cristian@hotmail.com

(Recebido em 30 de julho de 2014; aceito em 15 de setembro de 2014)

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de sementes de acerola (*Malpighia emarginata*) na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Na obtenção do biossorbente foi utilizado tratamento térmico à temperatura de 170 °C, sendo posteriormente triturado e classificado granulometricamente. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorvância no comprimento de onda de 540 nm. Os experimentos foram realizados a 25 ± 1 °C, variando o tempo de contato de 10 a 140 minutos, o pH 2, 5, 7 e 8 e a massa de adsorbente de 0,1 a 0,6 gramas. A remoção média de Cr(VI) foi de 66% utilizando 0,1 g de biossorbente, pH 2 no tempo de equilíbrio de 120 min. A adsorção de Cr(VI) seguiu o modelo cinético de segunda ordem.

Palavras-chave: cromo hexavalente; sementes de acerola; adsorção.

Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions using acerola (*Malpighia glabra* L.) seeds

This study aimed to evaluate the use of the acerola seeds (*Malpighia emarginata* L.) in the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. The adsorbent was obtained by heat treatment at 170 °C, crushed and classified by particle size. The determination of Cr(VI) was carried out by UV-visible through the complexation with 1,5-diphenylcarbazine, measuring the absorbance at 540 nm wavelength. The experiments were performed at 25 ± 1 °C, varying contact time 10-140 minutes, pH 2-8 and adsorbent mass 0.1-0.6 grams. The average removal of Cr(VI) was 66% using 0.1 g of biosorbent, pH 2.0 and contact time 120 min. Uptake kinetics follows the pseudo-second-order model.

Keywords: Chromium hexavalent, acerola seeds, adsorption

1. INTRODUÇÃO

Uma questão que tem sido amplamente discutida em todo o mundo é a problemática dos resíduos sólidos. Com o elevado crescimento populacional, novas opções de consumo foram impostas pelo desenvolvimento industrial e, com isso, ampliou-se a geração de resíduos.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define resíduos nos estados sólido e semissólido como aqueles que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, todos provenientes de sistemas de tratamento de água, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções inviáveis economicamente [1].

Já a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), criada pela lei N° 12305 de agosto de 2010, propõe estabelecer metas de redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada, visando reduzir a quantidade de resíduos dos setores produtivos [2].

O setor agroindustrial é um dos principais segmentos que contribuem para o produto interno bruto brasileiro. Fatores que contribuem para este processo são a extensa área territorial que o Brasil dispõe para o desenvolvimento de atividades agrárias, bem como sua grande variedade de solos, climas e tipos de vegetação. Pertencente a este setor, as indústrias de polpas de frutas

estão em ampla expansão Nordeste do Brasil, gerando diversos tipos resíduos, especialmente os formados por sementes das frutas processadas [3].

No caso do estado de Sergipe, as frutas mais processadas são mangaba (*Hancornia speciosa*) e acerola (*Malpighia emarginata*). A acerola tem grande importância nutricional por ser fonte natural de vitamina C. Aliado ao aspecto nutricional e funcional do fruto, a acerola apresenta uma elevada produção e um forte potencial para industrialização, gerando resíduo agroindustrial que, geralmente, resulta em acúmulo de lixo e impacto ambiental. Vale destacar que as cascas e as sementes são frequentemente os maiores componentes de vários frutos e, geralmente, não recebem a devida disposição, não ocorrendo o reaproveitamento ou a reciclagem deste material, possivelmente, em decorrência da falta de valor comercial. Assim, a prática inadequada de disposição destas sementes pode levar a poluição de solos e hídrica.

De modo geral, o tratamento de água ocorre pela remoção de partículas suspensas visíveis e coloidais, cor, gosto, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias que possam produzir efeitos fisiológicos prejudiciais [4]. Um dos fatores que afetam a qualidade da água e poluem o meio ambiente é o lançamento de resíduos aquosos que contêm metais pesados por muitas indústrias. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para os microorganismos, plantas e animais, porém, acima de determinadas concentrações, tornam-se perigosos aos seres vivos [5].

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais, estando presente geralmente como contaminante das águas expostas ao lançamento de efluentes industriais. Estes efluentes são provenientes geralmente de indústrias de extração de minério, fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, produção de arames, produção de lâmpadas elétrica, indústria de plástico, companhias de eletricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria [6]. Entre as espécies de cromo com diferentes estados de oxidação (0, +2, +3 e +6), traços de cromo trivalente são essenciais para manter a glicose de mamíferos normal, colesterol e metabolismo. Porém, o cromo hexavalente é tóxico e carcinogênico por causa do elevado potencial de oxidação e por sua elevada capacidade de penetrar em membranas biológicas. Excessiva exposição e inalação de Cr(VI) pode causar várias doenças, incluindo danos ao fígado, rins, sistema circulatório, tecidos nervosos e sistema sanguíneo. É importante salientar que Cr(III) pode ser convertido a Cr(VI) quando há presença de matéria orgânica [7].

Atualmente, existem fortes restrições governamentais relativamente à deposição de águas residuais, sendo especificados os limites máximos de descarga e os locais mais apropriados para a sua deposição. O Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução N° 20 [8], estabeleceu os valores máximos permissíveis de alguns metais em que para Cr(III) e Cr(VI) são, respectivamente, $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,5 \text{ mgL}^{-1}$.

Os processos convencionais para remoção de metais pesados apresentam custos elevados, exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes. Uma dessas alternativas é a biossorção que consiste na remoção de metais pesados dos efluentes utilizando materiais de origem biológica. Este processo torna-se bastante vantajoso uma vez que combina uma boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implantação e operação bastante reduzidos [6].

Diante do exposto, a remoção de cromo hexavalente utilizando pó de sementes é o objeto de estudo desse trabalho, tendo como objetivo principal apresentar dados experimentais que comprovem sua potencialidade. Na avaliação da eficiência de adsorção, foi empregado um sistema de batelada visando determinar a quantidade de Cr(VI) adsorvida em diferentes concentrações e alguns parâmetros operacionais tais como tempo de adsorção, quantidade de adsorvente e influência do pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades descritas a seguir foram desenvolvidas no Laboratório de Química Industrial e Laboratório de caracterização de materiais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe.

2.1. Preparação do pó das sementes

As sementes de frutas foram cedidas pela indústria Pomar do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda, situada no bairro Distrito Industrial, Aracaju-SE. Após a coleta, as sementes foram lavadas e, posteriormente, secas em mufla (GP Científica) a 170 °C. Após tratamento térmico, as sementes foram trituradas usando um processador de alimentos e classificadas utilizando peneiras de 4, 9, 12, 32, 100 e 200 mesh.

2.2. Determinação de acidez

1,0 g do pó do biossorvente 12 mesh foi misturado em 50 mL de água e levado para agitador magnético durante 24 horas. Logo após, a mistura foi filtrada e sendo 10 mL do filtrado titulado com NaOH 0,1 molL⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador. A acidez foi determinada pela Equação (1), na qual V é o volume gasto de NaOH na titulação, f é o fator de correção da solução de NaOH (0,9984), m é a massa da amostra usada e k é a correção igual a 10 para a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ [9].

$$\% \text{ acidez} = \frac{V f 100}{m k} \quad (1)$$

2.3. Batelada de biossorção de Cr(VI)

A solução concentrada de Cr(VI) foi preparada a partir de dicromato de potássio (Merk) dissolvendo 2,829 g em 1000 mL de água destilada, formando assim, uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Cr(VI). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L⁻¹ para determinação da curva de calibração, segundo procedimento de determinação de Cr(VI) por complexação 1,5-difenilcarbazida em meio ácido [10]. A análise de cromo foi realizada usando espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda de 540 nm. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em erlenmeyers cobertos e as leituras de pH foram feitas com o pH metro (LUTRON PH 206). A concentração de Cr(VI) após a adsorção foi determinada usando o valor da absorvância da amostra. A porcentagem de cromo hexavalente removida foi determinada pela Equação 2.

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

em que C_i e C_f são as concentrações inicial e final de Cr(VI).

2.4. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI)

A concentração de cromo hexavalente foi medida na faixa de tempo de 10 a 140 min, utilizando o método de batelada de adsorção citado anteriormente para determinar o tempo de equilíbrio da adsorção. A concentração de Cr(VI) inicial utilizada foi de 5 mgL⁻¹ com pH 2.

2.5. Efeito do pH na remoção de Cr(VI)

A adsorção do Cr(VI) foi estudada no pH inicial 2, 5, 7 e 8, concentração de 5 mgL⁻¹ de Cr(VI) no tempo de equilíbrio. O pH de cada solução foi ajustado com HCl 1,0 molL⁻¹ e NaOH 0,1 molL⁻¹.

2.6. Efeito da massa na remoção de Cr(VI)

No estudo da influência da massa foram utilizadas 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,6 g de biossorvente, com concentração inicial de Cr(VI) igual a 5 mgL^{-1} e pH 2.

2.7. Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são o pseudoprimeira ordem e o pseudosegunda ordem. O modelo pseudoprimeira ordem é representado pela Equação 3.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3)$$

em que k_1 é a constante de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), Q_e e Q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biossorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mmols g^{-1}). Integrando a Equação 1 de $Q_t = 0$ em $t=0$ a $Q_t = Q_e$ em $t = t$ obtém-se a Equação 4.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

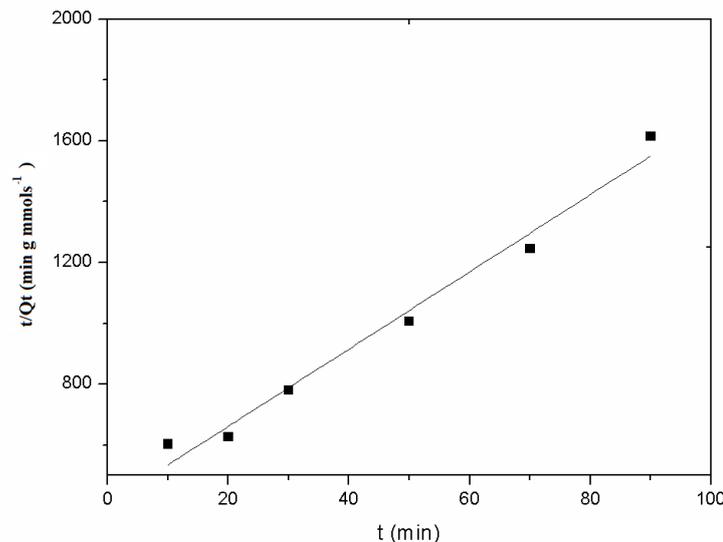


Figura 5: Cinética de adsorção pseudosegunda ordem

O valor de k_1 e de Q_e não experimental podem ser obtidos do gráfico $\ln(Q_e - Q_t)$ em função de t .

O modelo pseudosegunda ordem é representado na Equação 5,

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (5)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Integrando a Equação 5 nos moldes da Equação 3 e linearizado-a tem-se a Equação 6,

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

De acordo com Weber e Moris se a difusão intrapartícula for fator determinante da velocidade de adsorção, os dados cinéticos experimentais devem seguir a Equação 7:

$$Q_t = k_{\text{dif}} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

sendo Q_t a quantidade de Cr(VI) adsorvida (mmols g^{-1}), t o tempo de adsorção (min), C (mmols g^{-1}) uma constante relacionada como resistência à difusão intrapartícula e k_{dif} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmolsg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$). Este modelo fornece informações sobre os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção, por exemplo, se ocorre difusão intrapartícula, se há ou não formação de camada limite externa.

3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

3.1. Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr utilizando o equipamento Nicolet, modelo i-10 FTIR, com acessório SMART-OMNI, na região compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2 Cinzas

O procedimento consistiu na queima das amostras (1,0 g) em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a 800 ± 25 °C por 2 horas. O resultado foi expresso em porcentagem de cinzas em relação à massa das amostras na base seca [11].

3.3 Matéria orgânica

O procedimento consistiu na queima das amostras (1,0 g) em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a 550 ± 25 °C por 2 horas. O percentual de matéria orgânica foi calculado pela diferença entre a massa antes e depois da queima. A análise foi feita em duplicata [11].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A acidez média de 12% do biossorvente obtido de sementes de acerola é decorrente dos grupos hidroxilas (OH) de ácidos carboxílicos. Os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (-C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH), fosfato (-OPO₃H₂) e outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para adsorção [12].

Através da Figura 1, que mostra os principais grupos, orgânicos presentes no biossorvente. Foram identificados os grupos hidroxila e carbonila de ácidos carboxílicos, que agem como sítios ativos.

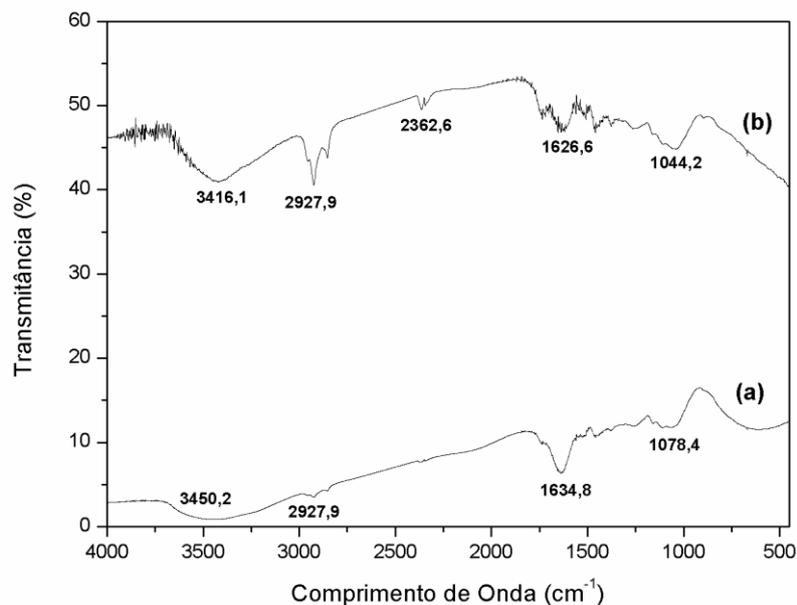


Figura 1: Espectro FTIR para o biossorvente (pó de acerola), sem (a) antes da adsorção e (b) após à adsorção.

As análises FTIR foram realizadas no biossorvente antes e depois da adsorção. Nota-se pelo espectro que provavelmente todos os grupos da superfície do biomaterial estiveram envolvidos na adsorção, havendo aumento na transmitância no comprimento de onda dos grupos identificados, talvez em decorrência da interação com a espécie metálica. As bandas largas e fortes em 3450,2 e 3416,1 cm⁻¹ foram atribuídas ao grupo hidroxila (-OH), provavelmente de ácidos carboxílicos, o que pode indicar que este último grupo foi fortemente envolvido na biossorção [13]. O pico em 2927,9 cm⁻¹ indica o estiramento de ligações C-H de alcanos ou grupo alquila [13]. As bandas de 1634,8 e 1626,6 cm⁻¹ foram atribuídas à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos [13]. Os picos em 1078,4 e 1044,2 cm⁻¹ são referentes ao estiramento de ligações C-O, provavelmente, de ácidos carboxílicos [14]. Nota-se que, após a adsorção, surgiu um novo pico de 2362,6 cm⁻¹ que pode indicar a presença de interações Cr-CO [15].

Com o biossorvente produzido, foi analisado comportamento cinético da biossorção de Cr(VI). O intervalo de tempo de contato estudado foi 10 a 140 minutos. A Figura 2 mostra que em 120 min o equilíbrio foi atingido, sendo este o tempo de contato utilizado para cada experimento. No equilíbrio a taxa de moléculas que são adsorvidas é igual à taxa das moléculas que deixam a superfície do sólido [5].

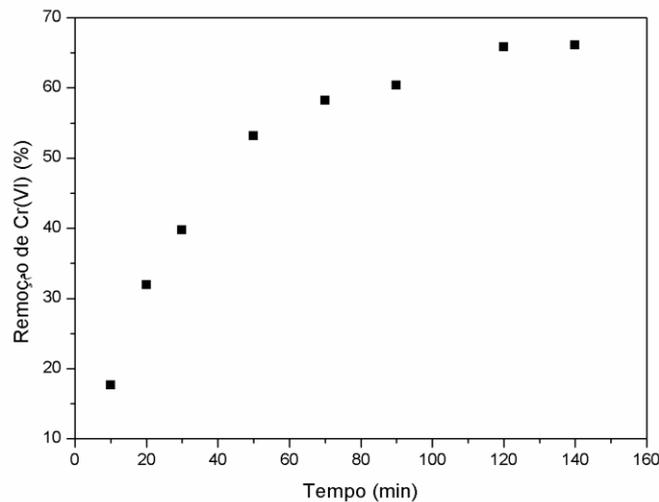


Figura 2: Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mgL^{-1} ; volume do meio, 5 mL; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2 para o pó da semente de acerola.

O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todos os sítios ativos do bioadsorvente. Durante a adsorção, o cromo hexavalente impregna-se na superfície do adsorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons do metal. Neste ponto, a concentração de Cr(VI) deixa de diminuir e se mantém em equilíbrio com o adsorvente em solução. Com isso, o tempo de equilíbrio da adsorção modifica-se de acordo com a natureza do bioadsorvente [16].

O pH do meio é um fator mais importante na adsorção de espécies em decorrência da protonação do meio. Devido à precipitação de íons de cromo em pH elevado, a remoção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de pH de 2 a 8. A maior remoção foi obtida no pH 2, de acordo com a Figura 3.

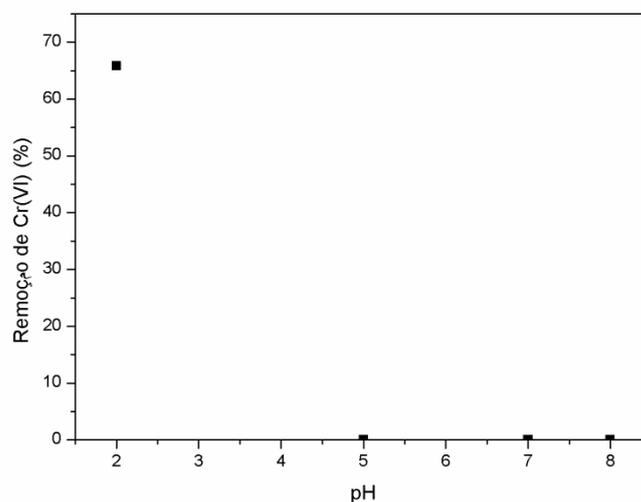


Figura 3: Efeito do pH na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mgL^{-1} ; volume do meio, 5 mL; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; para o pó da semente de acerola.

O Cr(VI) pode existir nas fases aquosas em diferentes formas iônicas, tais como cromato (CrO_4^{2-}), predominante acima de pH 6,5, íon hidrogeno-cromato (HCrO_4^-) abaixo de pH 6,5 e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que é um dímero do HCrO_4^- e predomina quando a concentração de cromo

excede 1000 mgL^{-1} . À medida que o pH é alterado ocorre o deslocamento do equilíbrio, que no caso da especiação do cromo, no intervalo de pH 2 a 6, os íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estão em equilíbrio.

Como todas as espécies de Cr(VI) são carregadas negativamente, uma diminuição no pH faz com que a superfície do adsorvente seja carregada positivamente devido à protonação dos grupos ativos, criando uma forte atração de espécies negativas. No entanto, à medida que aumenta o pH, o H^+ na concentração diminui e a carga de superfície do adsorvente torna-se negativa, o que dificulta a retenção dos oxianions de cromo. Resultados semelhantes aparecem na literatura utilizando pH ácido na adsorção de metais, a exemplo de folhas de Araucária secas [15], casca de nozes [17], carvão ativado granular [18], casca de coco [19], algas marinhas [6], pó de quiabo [20] e casca e polpa de laranja [21].

A Figura 4 mostra o efeito da quantidade de biossorvente na remoção de Cr(VI), notando-se que a eficiência adsorção aumenta com o aumento da massa. Este comportamento é atribuído ao aumento de área superficial e ao número de sítios ativos [20,21].

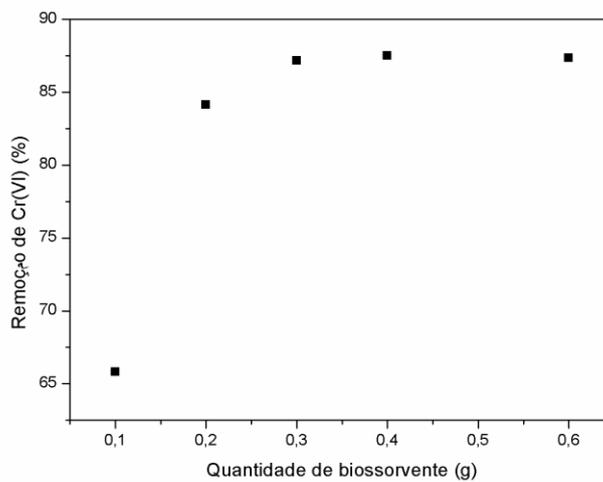


Figura 4: Efeito da massa na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) de 5 mgL^{-1} ; volume do meio, 100 mL; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2 para o pó da semente de acerola.

No estudo cinético e segundo a Figura 5 os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo pseudosegunda ordem (Equação 6), com $R^2 = 0,9823$, valor de k_2 de $0,3958 \text{ g mmols}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e Q_e calculado de $0,0787 \text{ mmols g}^{-1}$. Utilizando o modelo de adsorção de Weber e Moris (Equação 7), obtendo-se R^2 igual a 0,9200, k_{dif} de $0,0063 \text{ mmols g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ e C igual a $0,0018 \text{ mmols g}^{-1}$. Como o valor de C foi diferente de zero e os dados experimentais pouco se ajustaram ao modelo intrapartícula de Weber e Morris, sugere-se que o mecanismo de transferência de massa na adsorção do Cr(VI) provavelmente é dominado pela formação de uma camada limite externa [22], não excluindo contudo outros mecanismos.

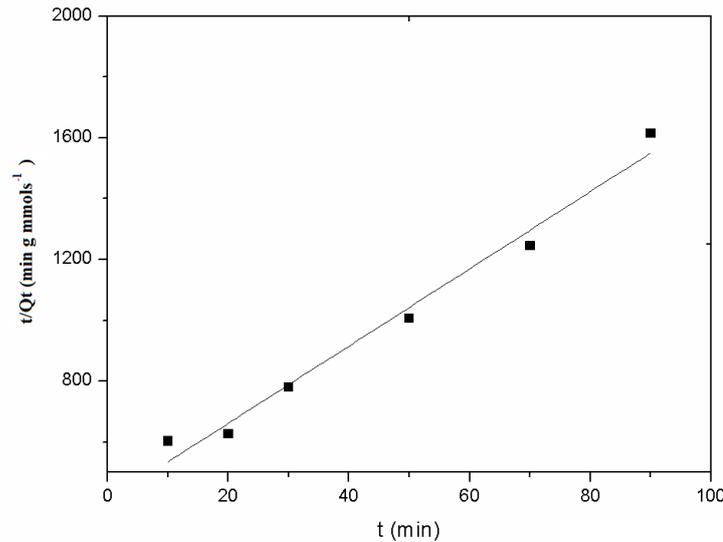


Figura 5: Cinética de adsorção pseudosegunda ordem

A remoção de metais pesados é bastante estudada na literatura por processo de adsorção. Veit *et al.* [23] investigaram a remoção dos íons cromo e níquel presentes no efluente do processo de galvanoplastia pela biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*. Os resultados obtidos demonstraram que a alga empregada demonstrou boa capacidade de bioadsorção dos íons metálicos, porém necessita passar por um pré-tratamento, o que agrega um maior valor ao processo. Pehlivan *et al.* [21] usaram casca de laranja na remoção de Cr(VI) obtendo 78% e polpa da laranja obtendo 88% de remoção, porém o tempo necessário para a remoção foi de 120 minutos. Pino [19] utilizou pó da casca de coco verde removendo 85% de Cr(VI), sendo que a dosagem da biomassa utilizada nesse processo foi 5 gL⁻¹.

5. CONCLUSÃO

O bioadsorvente produzido apresentou remoção média de Cr(VI) de 66% utilizando 0,1 g (12 mesh) no pH inicial igual a 2. Verificou-se uma cinética rápida, sendo que em 120 min foi atingido equilíbrio. A transferência de massa durante a adsorção foi dominada pela formação de camada limite externa. Por se tratar de material de baixo custo, considerado como resíduo da agroindústria, as sementes de acerola apresentam-se como uma alternativa a ser estudada no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à Universidade Federal de Sergipe, ao Centro de Inovação tecnológica (CINTEC) e à FAPITEC/SE - Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação pelo apoio financeiro.

-
1. Brasil. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT - NBR 10004. Classificação de Resíduos Sólidos; 2004.
 2. Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional dos resíduos sólidos. PNRS. Brasília; 2011.
 3. Jerônimo CEM, Cezar GM, Santiago Júnior AFS, Oliveira VG, Melo HNS. Caracterização dos resíduos das indústrias potiguares de beneficiamento de polpas de frutas. In Natal-RN: 2002.
 4. Richter CA, Azevedo Netto JM. Tratamento de água. São Paulo: Ed. Blucher; 1991.

5. Moura MCPA. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2001.
6. Pina FDS. Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas [Tese]. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal; 2011.
7. Caetano ACS, Melo EA; Lima VLGA, Maciel MIS, Araújo CR. Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. *Brazilian Journal Food Technology* 2009; 12(2):155-160.
8. Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 20, de 18 de julho de 1986. Classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional; 1986.
9. Instituto Adolfo Lutz. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4 ed. São Paulo: IAL; 2008.
10. Morita T, Assumpção RM. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos. São Paulo: Editora Blucher; 2007.
11. Petroni SLG. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa [Tese]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP; 2004.
12. Kumar MN. A Review of Chitin and Chitosan Applications, Reactive and Functional. *Polymers* 2000 Nov; 46 (1): 1-27.
13. Barbosa LCA. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV; 2008.
14. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons; 2005.
15. Shukla D, Vankar PS. Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves. *Environmental Science and Pollution Research*. *Environmental Science and Pollution Research* 2012 Jul;19(6):2321-8.
16. Ramos VHS, Conceição JC, Jesus E, Marques JJ, Silva AS, Silva DC. Remoção de cromo hexavalente por biossorção usando pó de quiabo. XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. In. Maceió-AL; 2013.
17. Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnuts shells. *Food Chemistry* 2012;132:693-700.
18. Souza RS, Carvalho SML, Garcia Júnior MLR, Sena RSF. Adsorção de cromo(VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *ACTA Amazonica*. 2009; 39(3):661-8.
19. Pino GAH. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera) [Tese]. Pontifícia Universidade Católica-PUC; 2005. Rio de Janeiro.
20. Conceição JC, Ramos VHS, Jesus E, Silva AS, Costa AWMC. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Okra Powder. *Journal of Basic and Applied Sciences* 2014;10:73-9.
21. Pehlivan E, Pehlivan E, Tutar E, Tutar HK. Hexavalent chromium removal by Osage Orange. *Food Chemistry* 2012; 133(4):1478-84.
22. Rocha ORS, Nascimento GE, Campos NF, Silva VL, Duarte MB. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quim. Nova* 2012; 35(7):1369-1374.
23. Veit MT. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. *Acta Scientiarum. Technology* 2009; 31(2): 175-183.