

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

ANA PAULA BURATTO

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA FÚNGICA DE PLEUROTUS
OSTREATUS EM PROCESSO DE BIODISSORÇÃO DE ÍONS
COBRE (II)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

ANA PAULA BURATTO

**Aplicação de Biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em
Processo de Biossorção de íons Cobre (II)**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Licenciatura e Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharelado em Química.

Orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa

Coorientador: Me. Edilson Ferreira da Silva.

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Aplicação de Biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em Processo de Bioissorção de íons Cobre (II)** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 019B2 de 2010.

Fizeram parte da banca os professores.

Dra. Raquel Dalla Costa

Me. Edilson Ferreira da Silva

Dra. Cristiane Regina Budziak-Fukamachi

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram de alguma forma a concluí-lo, a aqueles que sempre depositaram a confiança em mim, e que torceram para que meus objetivos sempre fossem alcançados.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado me fortalecendo nos momentos mais difíceis e ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

À professora Dra. Raquel Dalla Costa, pela orientação, aprendizagem e pelo apoio no decorrer de todo o trabalho, pois colaborou muito para a realização deste projeto, com sua infinita paciência e dedicação.

Ao professor Me. Edilson Ferreira da Silva, pela coorientação, atenção, paciência e que procurou aconselhar e criticar, sempre que fosse necessário.

À responsável técnica pelos laboratórios de Química da UTFPR/PB Edenes Maria Schroll Loss pelo auxílio, colaboração e amizade que se firmou ao longo desses anos de graduação, e às laboratoristas pelo grande auxílio em todas as vezes que precisei.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade.

Aos colegas de curso, pela amizade durante todos esses anos de convívio e troca de experiências, pois trilhamos juntos nesta etapa importante de nossas vidas.

Ao Jones Fernando que sempre esteve ao meu lado, apoiando e nunca permitindo que eu desistisse de meus objetivos, e que soube entender os momentos difíceis e ausência nas horas que precisei dedicar-me aos estudos.

À minha família pelo apoio, confiança e motivação, principalmente à minha querida avó, pelo seu apoio em mais uma etapa da minha vida, batalhando junto comigo com suas orações, força e convivência.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram na realização desse trabalho, o meu sincero agradecimento.

"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende"

Leonardo Da Vinci

RESUMO

BURATTO, Ana Paula. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). 2011. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética da remoção de cobre (II) de soluções aquosas sintéticas, através da biossorção utilizando o fungo *Pleurotus ostreatus*. O fungo foi cultivado em meio mínimo, sob agitação constante e utilizado como biossorvente seco. Para a determinação das condições ótimas de biossorção utilizou-se um planejamento experimental, fatorial 2^3 com três repetições no ponto central, em batelada. O tempo máximo de biossorção foi determinado por estudos cinéticos. As isotermas de equilíbrio foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os íons Cu (II) foram quantificados pelo método colorimétrico com reativo de neocuproína. Os resultados mostraram que a melhor condição otimizada corresponde à menor concentração de biossorvente (0,05 g) e maior tempo de experimento (8 min), removendo 86,01% de íons cobre (II) de soluções aquosas sintéticas. Entre as três variáveis (pH, massa de biossorvente e tempo) usadas no planejamento experimental, o tempo foi o parâmetro mais significativo sobre o processo de biossorção. A variação do pH inicial não afetou significativamente, a um nível de confiança de 95%. O estudo cinético revelou que em 5 minutos a biomassa atingiu 82,63%, 75,45% e 52,46% da sua capacidade de saturação para as concentrações iniciais de íons metálicos de cobre de 3, 5 e 10 mg.L⁻¹, respectivamente. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do biossorvente *Pleurotus ostreatus*. A quantidade máxima de cobre (II) adsorvida pelo biossorvente foi 380,30 mg.g⁻¹.

Palavras-chave: *Pleurotus ostreatus*. Cobre (II). Biossorção.

ABSTRACTS

BURATTO, Ana Paula. Application of fungal biomass of *Pleurotus ostreatus* in the process of biosorption of copper ions (II). 2011. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

The present work aimed to study the kinetics of removal of copper (II) from synthetic aqueous solutions through biosorption using the fungus *Pleurotus ostreatus*. The fungus was grown in minimal medium, under stirring and used as biosorbent dry. For the determination of optimum conditions of biosorption used an experimental design, 2^3 factorial with three replications at the central point in batch. The maximum biosorption was determined by kinetic studies. The equilibrium isotherms were fitted to Langmuir and Freundlich models. The Cu (II) were quantified by colorimetric method with reactive neocuproíne. The results showed that the best optimum condition corresponds to the lowest concentration of biosorbent (0,05 g) and longer experiment (8 min), removing 86.01% of copper ions (II) from synthetic aqueous solutions. Among the three variables (pH, biosorbent mass and time) used in the experimental design, the time was the most significant parameter on the process of biosorption. The variation of initial pH did not significantly affect the level of 95%. The kinetic study revealed that in 5 minutes biomass reached 82.63%, 75.45% and 52.46% of its saturation capacity for the initial concentrations of metal ions copper 3, 5 and 10 mg.L⁻¹, respectively. The Langmuir model was the best fit to the experimental data of biosorbent *Pleurotus ostreatus*. The maximum amount of copper (II) adsorbed by biosorbent was 380.30 mg.g⁻¹.

Keywords: *Pleurotus ostreatus*. Copper (II). Biosorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático de um processo de bioissorção.....	17
Figura 2 – Inóculos do fungo <i>Pleurotus ostreatus</i>	24
Figura 3 - Biomassa fúngica utilizada como bioissorvente.....	25
Figura 4 - Frascos Erlenmeyer contendo biomassa fúngica de <i>Pleurotus ostreatus</i> de acordo com o planejamento fatorial.	27
Figura 5 - Superfície de resposta das melhores condições de acordo com um planejamento fatorial 2 ³ para a variável remoção (%) de cobre – interação massa x tempo.	30
Figura 6 – Cinética de bioissorção de cobre (II) por <i>Pleurotus ostreatus</i>	32
Figura 7 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para a bioissorção de cobre (II) por <i>Pleurotus ostreatus</i>	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental fatorial 2^3	26
Tabela 2 – Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental fatorial 2^3 ..	26
Tabela 3 – Resultado do planejamento experimental 2^3 para otimização do processo de bio sorção de cobre (II) por <i>Pleurotus ostreatus</i>	29
Tabela 4 – Análise de regressão da superfície de resposta para a bio sorção de Cu (II) em biomassa fúngica de <i>Pleurotus ostreatus</i>	31
Tabela 5 – Constantes dos modelos de isotermas e coeficientes de correlação para bio sorção de cobre (II).....	33

LISTA DE ACRÔNIMOS

NBR	Norma Brasileira Registrada.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	15
3.1.1 Biossorção.....	15
3.1.2 Mecanismos da Biossorção.....	17
3.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	18
3.2.1 Modelo de Langmuir.....	19
3.2.2 Modelo de Freundlich.....	20
3.3 FUNGOS.....	20
3.4 COBRE.....	21
4 METODOLOGIA	23
4.1 PRODUÇÃO DE BIOMASSA	23
4.1.1 Microrganismo e Meio de Crescimento	23
4.1.2 Condições de Cultivo.....	23
4.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	24
4.3 SOLUÇÃO SINTÉTICA DE COBRE (II)	25
4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE BIOSSORÇÃO	25
4.5 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO	27
4.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO	27
4.7 QUANTIFICAÇÃO DO METAL.....	28
4.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	29
5.2 ANÁLISE DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE COBRE (II) POR <i>PLEUROTUS</i> <i>OSTREATUS</i>	31
5.3 ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO.....	33
CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

A alta concentração de metais pesados introduzidos no meio ambiente é de extrema preocupação, pois estes são poluentes provenientes de diversas operações industriais que geram grandes quantidades de efluentes. E muitas vezes as concentrações destes metais são superiores aos limites permitidos pela legislação, o que representa um perigo para o ambiente.

Alguns estudos realizados visando a bioissorção de metais pesados pelo emprego de biomassas fúngicas têm demonstrado o potencial destes microrganismos em relação à sua grande capacidade de remover metais de soluções aquosas, podendo ser usado em processos de tratamento de efluentes.

A bioissorção é um processo de adsorção pelo qual certos microrganismos retêm metais pesados a partir de soluções aquosas, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam interações físico-químicas que promovem a atração e a ligação do metal aos compostos celulares das espécies biológicas (SOUZA *et. al.*, 2008).

A biorremediação pode ser efetuada através da adsorção de íons de metais pesados por microrganismos oferecendo assim um método alternativo para sua remoção de efluentes industriais. Portanto, a bioissorção realizada pelos fungos pode servir como um meio econômico e eficiente de tratamento de efluentes tóxicos.

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a capacidade de bioissorção de cobre (II) por biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* através de um planejamento experimental, a fim de estudar os efeitos de tempo, concentração de metal e concentração de biomassa, e bem como realizar estudos de equilíbrio e cinética da remoção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo os estudos de equilíbrio e cinética da remoção de cobre (II) de soluções aquosas sintéticas, através de biossorção utilizando o fungo *Pleurotus ostreatus*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade de retenção de íons cobre (II) de soluções aquosas sintéticas em biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus*;
- Otimizar as condições de biossorção utilizando um planejamento experimental;
- Obter curvas cinéticas de adsorção do íon cobre (II) para avaliar o tempo de equilíbrio;
- Determinar os parâmetros de equilíbrio de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre em diferentes interfaces, tais como gás-sólido, líquido-sólido, líquido-gás. Neste processo, uma substância fica retida na superfície de um adsorvente, através de interações entre forças de superfícies não balanceadas (MOREIRA, 2010). A substância que é adsorvida denomina-se adsorbato e, adsorvente é a substância que adsorve (PEREIRA, 2008).

Existem dois tipos de adsorção, a adsorção química e a adsorção física. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre interação de Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Sendo esta interação de natureza fraca e é um processo não específico, rápido e reversível. A adsorção química, podendo ser chamada de quimissorção, o adsorbato liga-se à superfície do adsorvente por ligações químicas. Este tipo de adsorção é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas (CRISPIM, 2009).

3.1.1 Biossorção

O tratamento de metais pesados presentes em efluentes industriais é usualmente realizado por meio de processos físico-químicos, tais como precipitação química, coagulação, troca iônica, calcinação, osmose inversa, eletrodeposição, extração por solventes, separação por membranas entre outros (QUINTELAS, 2007). Entretanto, alguns desses métodos apresentam desvantagens, como custo elevado, baixa eficiência de remoção do metal e alta demanda de reagentes, e ainda podem ser ineficazes, especialmente quando se tratam de grandes volumes e baixas concentrações (BARROS JÚNIOR *et. al.*, 2003).

Assim, biossorção é um processo que tem recebido atenção devido a sua capacidade de remover metais tóxicos de efluentes industriais, baseado na

ligação dos metais a diversos materiais biológicos através de vias metabólicas mediadas por interações físico-químicas. (AHALYA *et. al.*, 2003). É um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual devido às forças físico-químicas, promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa, através de mecanismos como troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização (SOUZA, 2008).

Segundo Thomé (2008) a biossorção é um processo que baseia-se no desequilíbrio de forças superficiais através do contato de uma superfície sólida com uma fase líquida formando uma camada superficial de solutos no adsorvente, sendo resultado da acumulação de metais por interações físico-químicas de íons metálicos com compostos celulares das espécies biológicas.

Esta técnica apresenta algumas vantagens em relação aos métodos convencionais como o baixo custo, capacidade de regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação do metal, como mostra a Figura 1. Outra vantagem é que este tipo de tratamento promove a eliminação do poluente e não a sua simples mudança de fase (QUINTELAS, 2007).

Alguns fatores podem influenciar na biossorção de íons metálicos e consequentemente sua eficiência de remoção, levando-se sempre em consideração o pH que afeta a química da solução dos metais, a atividade dos grupos funcionais da biomassa e da competição dos íons metálicos, a temperatura, concentração de metal, concentração de adsorvente, tempo, agitação, etc. (QUINTELAS, 2007; THOMÉ, 2008). Entretanto, o biossorvente depende não apenas da capacidade de sorção, mas também do seu potencial de regeneração e reutilização (PALLU, 2006).

De acordo com Voss *et. al.*, (2001), este tipo de tratamento pode envolver a bioacumulação de metais por microrganismos vivos, onde o transporte do metal é dependente de atividades metabólicas, ou por biomassa morta a qual retém os metais através dos grupos funcionais das células e em especial da parede celular.

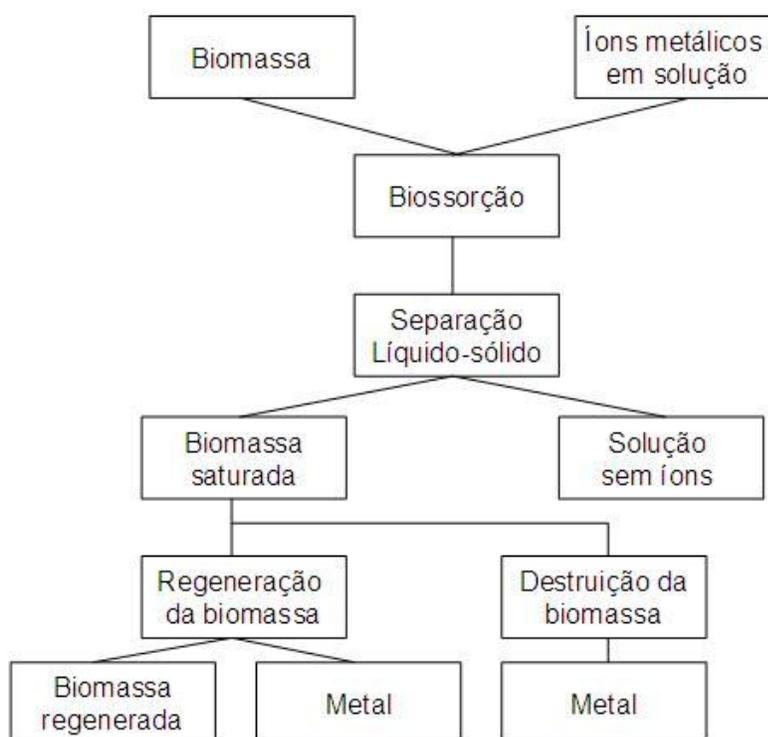


Figura 1 – Diagrama esquemático de um processo de biossorção.

Fonte: Adaptado de MOREIRA (2010 p.26)

3.1.2 Mecanismos da Biossorção

Os mecanismos subjacentes à biossorção dependem de diversos fatores como a composição química da célula, mais especificamente da parede celular do material biossorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal. O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para compreender o processo de biossorção e conhecer os sítios de ligação dos íons metálicos, e também quais tipos de ligações estão envolvidos no processo (PALLU, 2006).

A complexa estrutura de microrganismos implica que há muitas maneiras para o metal a ser tomado pela célula microbiana. Os mecanismos de biossorção podem ser compreendidos de acordo com a dependência do metabolismo celular. No caso de microrganismos vivos ocorre um mecanismo dependente do metabolismo da célula havendo uma acumulação intracelular através do transporte do metal em toda a produção da membrana da célula. Isto significa

que este tipo de biossorção pode ocorrer somente com células viáveis. Ela é freqüentemente associada com um sistema de defesa ativa dos microrganismos, que reage na presença de metais tóxicos. Já no caso de biomassa morta, a biossorção ocorre independente do metabolismo celular, desse modo a adsorção do metal é pela interação físico-química entre os metais e os grupos funcionais presentes na superfície da célula. Isto é baseado na adsorção física, troca iônica e sorção química que não é dependente sobre o metabolismo das células. Este tipo de biossorção é relativamente rápido e pode ser reversível (AHALYA *et al.*, 2003)

As paredes celulares da biomassa de microrganismos são compostas por vários grupos químicos que atraem e retêm os metais na biomassa como acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, aminoácidos e grupos fosfato em ácidos nucleicos, amido, amino, grupos carboxila em proteínas, hidroxilas dos polissacarídeos entre outros, onde os metais ficam adsorvidos através de interações eletrostáticas (SOUZA, 2008)

O seqüestro de íons metálicos pelas paredes celulares dos fungos é constituído de duas fases, a primeira em que ocorre ligação direta nos grupos funcionais e a segunda onde ocorre uma interação físico-química que é a própria adsorção (PALLU, 2006).

3.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

As isotermas de biossorção descrevem a quantidade de metal que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (VIEIRA, 2009)

A distribuição do íon metálico entre a fase líquida e a fase sólida envolve um equilíbrio de fases em consequência dos princípios da termodinâmica. Para que possa ser feita análise quantitativa desse processo, esse equilíbrio de biossorção dos metais pode ser descrito por modelos de isotermas de adsorção (THOMÉ, 2008). Os modelos de adsorção é uma ferramenta fundamental para a otimização do processo e muitas vezes são descritos pelo ajuste dos pontos experimentais Além do mais, descrevem como o adsorbato interage com o adsorvente (QUINTELAS, 2007). Existem dois modelos amplamente aceitos, são

eles Modelo de Langmuir e Modelo de Freundlich, e estes são utilizados para a modelagem do equilíbrio de biossorção na presença de um metal (AHALYA *et. al.*, 2003)

3.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume a remoção de íons metálicos através da interação com apenas um sítio ativo no biossorvente, onde essa adsorção é limitada a uma monocamada e a energia de adsorção é igual para todos os sítios. Este modelo de isoterma de adsorção é caracterizado pela adsorção física, isto é, fisissorção, em que ocorrem ligações do tipo Van der Waals formando apenas uma camada adsorvida, sendo este um processo rápido e reversível (AHALYA *et. al.*, 2003; FRANCISCHETTI, 2004).

O modelo de Langmuir é descrito de acordo com a Equação 1.

$$q = \frac{K_L Q C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de biossorvente (mg.g^{-1}), Q é a capacidade máxima de adsorção na monocamada do biossorvente (mg.g^{-1}), K_L é uma constante de equilíbrio de adsorção relacionado com a energia de adsorção (L.mg^{-1}), e C é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1}).

O modelo de Langmuir baseia-se na suposição em que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada na superfície do adsorvente está saturada de soluto, e a energia de adsorção é constante (BISHNOI e GARIMA, 2005).

3.2.2 Modelo de Freundlich

Modelo de Freundlich é empírico e desenvolvido para superfícies heterogêneas, onde necessita-se ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas. Este modelo de isoterma caracteriza-se pela adsorção química, isto é, quimissorção, onde ocorrem ligações químicas mais fortes que na fisissorção formando várias camadas sendo este um processo irreversível (AHALYA *et. al.*, 2003; FRANCISCHETTI, 2004).

O modelo de Freundlich é descrito de acordo com a Equação 2

$$q = K_F C^{1/n} \quad (2)$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de biossorvente (mg.g^{-1}), C é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1}), K_F e n são constantes que denotam a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Se n for maior que 1, indica uma isotérmica favorável demonstrando que há uma elevada afinidade pela biomassa, mas se n for menor que 1, mostra que a isoterma é desfavorável (BISHNOI e GARIMA, 2005).

3.3 FUNGOS

Os fungos compreendem um grupo de organismos de dimensões consideráveis, como os cogumelos, bolores, leveduras e também muitas formas microscópicas. Estes microrganismos crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa, tornando-o um biossorvente a ter em conta, pois alguns processos industriais produzem elevadas quantidades de biomassa fúngica, como subproduto (QUINTELAS, 2007). Um exemplo é a variedade de processos de fermentação industrial, em que seu subproduto pode ser servir como uma fonte constante e econômica de fornecimento de biomassa para a remoção de íons metálicos, contribuindo assim com a diminuição de resíduos biológicos gerado no processo (BARROS JÚNIOR, 2003; PALLU, 2006)

Grazziotti (2001) afirma que em ambientes com excesso de metais pesados, como o solo, os fungos basidiomicetos podem aumentar a absorção de nutrientes e imobilizar os metais, conferindo maior tolerância a estes elementos, esta tolerância pode ocorrer incluindo-se processos externos às hifas, como precipitação dos metais, ligação a polímeros da parede celular, tais como: quitina ou melanina, e processos internos nas células fúngicas, que resultam na complexação ou compartimentalização dos metais.

De acordo com Quintelas (2007), as paredes dos fungos contêm grandes quantidades de polissacarídeos e proteínas, os quais possuem diversos grupos funcionais, tais como carboxilas, hidroxilas, sulfatos, fosfatos e grupos amina, capazes de fixar e retirar íons metálicos provenientes de soluções aquosas, por diversos processos.

A capacidade dos fungos basidiomicetos para absorver e acumular metais juntamente com excelentes propriedades mecânicas de micélio fúngico é uma oportunidade para utilizar esses candidatos na sorção seletiva de íons de metais pesados industrial de águas contaminadas (JAVAID, 2010).

3.4 COBRE

Para os seres vivos, o cobre é considerado um elemento traço essencial. Na natureza, encontra-se nas formas mono e bivalente, sendo o estado de oxidação Cu^{+2} o mais estável (LEE, 1999).

Os diversos elementos como o cádmio, cromo, mercúrio, níquel, chumbo, zinco e o cobre são considerados metais pesados, pois apresentam densidades atômicas superiores a 4 g.cm^{-3} , sendo que dentre eles, o cobre apresenta densidade igual a 8 g/cm^3 participando assim desse grupo. (SOUZA, 2004)

O acúmulo de metais pesados, entre eles o cobre (II), no solo e em meios aquáticos é resultado de diversas atividades (QUINTELAS, 2007). Em virtude disso, o CONAMA, através da Resolução nº. 357, instituída em 17 de março de 2005, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, e lagos, entre outras questões (BRASIL, 2005).

Para que estes limites sejam alcançados, é necessário um tratamento adequado aos efluentes contaminados, entretanto, diversos dos tratamentos

convencionais exigem um custo elevado, assim métodos alternativos de adsorção vêm sendo desenvolvidos com o propósito de reduzir essa toxicidade.

De acordo com Francischetti (2004), os métodos mais empregados para a remoção de cobre e dentre outros metais são a precipitação e a troca iônica. Para tanto, diversos tipos de adsorventes têm sido propostos para remover eficientemente íons cobre de soluções aquosas para a aplicação industrial da biossorção, sendo que esta técnica tem como vantagem o baixo custo, elevada eficiência de remoção, capacidade de regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação do metal.

4 METODOLOGIA

4.1 PRODUÇÃO DE BIOMASSA

4.1.1 Microrganismo e Meio de Crescimento

O microrganismo utilizado neste trabalho foi *Pleurotus ostreatus*, cedido pela Embrapa Recursos genéticos e biotecnologia. Para os cultivos, as linhagens foram repicadas para placas de Petry, contendo meio BDA (batata, dextrose e ágar). As placas receberam aproximadamente 1 cm² do micélio do fungo, e incubadas em estufa, à temperatura de 28°C por um período de 7 dias. Após a colonização de toda a superfície do meio pelo micélio fúngico, as placas foram armazenadas em refrigerador a 4°C para uso posterior. Essa metodologia foi baseada em Filho *et. al.* (2007).

4.1.2 Condições de Cultivo

O fungo *Pleurotus ostreatus* foi cultivado em fase líquida, em frascos Erlenmeyer (500 mL) contendo 300 mL de meio mínimo. O meio mínimo de cultivo foi preparado utilizando-se 10 g de glicose, 6 g de NaNO₃, 1,5 g de KH₂PO₄, 0,5 g de KCl, 0,5 g de MgSO₄.7H₂O, 0,0001 de FeSO₄ e 0,0001 de ZnSO₄ para 1L de água destilada. O valor do pH foi ajustado para 5,5 utilizando soluções de HCl 0,5 mol.L⁻¹ e NaOH 0,5 mol.L⁻¹. O meio mínimo foi distribuído nos frascos e esterilizado em autoclave a 121 °C (1 atm) por 30 minutos. A composição do meio de crescimento foi baseada na composição de cultura determinada por Niebisch (2009), mas com algumas modificações.

Após o resfriamento do meio, dentro da câmara de fluxo laminar, nos frascos Erlenmeyer foram inoculados 7 unidades do fungo com aproximadamente 1 cm², da região periférica da placa de Petry, que foram adicionados ao meio de cultura líquido. A incubação foi realizada a temperatura ambiente em um agitador

rotativo com agitação recíproca de 100 rpm, durante 14 dias, como mostra a Figura 2.



Figura 2 – Inóculos do fungo *Pleurotus ostreatus*.

Fonte: A autoria própria.

4.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A biomassa produzida do fungo *Pleurotus ostreatus* foi filtrada e lavada com quantidades generosas de água deionizada. Após a lavagem, a biomassa foi seca em estufa a temperatura de 105 °C por 24 horas, e moída em moinho Marconi MA 630 e utilizada como bioissorvente para a realização dos testes, como mostra a Figura 3.



Figura 3 - Biomassa fúngica utilizada como bioissorvente.

Fonte: Autoria própria.

4.3 SOLUÇÃO SINTÉTICA DE COBRE (II)

Os experimentos foram realizados empregando-se uma solução sintética de Sulfato de cobre (II) pentahidratado, de forma molecular $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, diluído em água destilada, nas devidas concentrações utilizadas de acordo com o experimento. Foram utilizados soluções de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para controlar o pH das soluções dos experimentos.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE BIOSSORÇÃO

As condições experimentais de bioissorção para o íon Cu (II), foram determinadas por meio de planejamento experimental, fatorial 2^3 e três repetições no ponto central, em regime batelada.

Todos os experimentos de bioissorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, contendo 25 mL de solução de cobre (II) e agitados em um agitador rotativo conforme mostra a Figura 4, à temperatura ambiente. As variáveis de entrada correspondem a quantidade de bioissorvente, tempo de

experimento e pH. Os demais parâmetros foram constantes, como temperatura, agitação e concentração inicial de íon metálico (10 mg.L^{-1}). A variável resposta para essa etapa foi a quantidade de íons adsorvidos. As tabelas 1 e 2 mostram os níveis e os fatores utilizados no modelo experimental, com três repetições no ponto central.

Tabela 1 – Planejamento experimental fatorial 2^3 .

Experimento	pH	Massa (g)	Tempo (min)
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental fatorial 2^3 .

Níveis	-1	0	+1
pH	5,0	5,5	6,0
Massa (g)	0,05	0,10	0,15
Tempo (min)	2	5	8

Fonte: Autoria própria.

Para a otimização do processo de biossorção foi considerado maior quantidade de biossorção do íon metálico com menor quantidade de biossorvente e em menor tempo de experimento possível.



Figura 4 - Frascos Erlenmeyer contendo biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* de acordo com o planejamento fatorial.

Fonte: Autoria própria

4.5 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO

Os experimentos cinéticos foram em regime batelada e parâmetros utilizados foram os obtidos na otimização do processo.

Foram realizados estudos cinéticos em 3 concentrações diferentes do metal pesado (3, 5 e 10 mg.L⁻¹), e o procedimento foi conduzido em frascos erlenmeyer de 250 mL, contendo 25 mL da solução de cobre (II) e cerca de 0,02 g de biomassa. A biomassa foi colocada em contato com a solução metálica e agitada em um agitador rotativo. Amostras da solução de cobre foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e filtradas para a quantificação do metal.

4.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

Com o objetivo de alcançar uma compreensão do processo de biossorção e obter a capacidade máxima de biossorção do biossorvente natural construíram-

se isothermas de biossorção, que permitiu verificar graficamente a quantidade máxima de adsorvato que pode ser biossorvida em uma dada massa de biossorvente.

As isothermas de biossorção foram obtidas pela adição de massa conhecida de biossorvente, em diferentes concentrações de íons metálicos na solução. Os resultados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos de isothermas de biossorção, como o Modelo de Langmuir e o Modelo de Freundlich.

4.7 QUANTIFICAÇÃO DO METAL

A quantificação dos íons de cobre II nas amostras dos experimentos foi realizada por método colorimétrico, utilizando como agente de complexação o reativo de neocuproína, segundo NBR 11020 (1989).

4.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados foram submetidos a análises estatísticas empregando o programa Statistica™ versão 8.0 para o tratamento dos dados do planejamento experimental, desenvolvimento de curvas de cinética e obtenção de isothermas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de verificar a influencia de parâmetros como pH, quantidade de bioissorvente e tempo, a fim de alcançar uma maior eficiência no processo de bioissorção de cobre (II) por biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus*, um planejamento fatorial foi utilizado dentro da faixa experimental, definida na Tabela 3, para delinear as melhores condições de trabalho.

Tabela 3 – Resultado do planejamento experimental 2³ para otimização do processo de bioissorção de cobre (II) por *Pleurotus ostreatus*.

Exp	pH	Massa (g)	Tempo (min)	Remoção (%)
1	-	-	-	41,53
2	-	-	+	85,97
3	-	+	-	44,76
4	-	+	+	44,43
5	+	-	-	38,22
6	+	-	+	86,01
7	+	+	-	44,69
8	+	+	+	76,86
9	0	0	0	44,24
10	0	0	0	42,91
11	0	0	0	47,52

Fonte: Autoria própria.

A figura 5 apresenta a superfície de resposta das melhores condições de otimização do planejamento experimental, realizado com o cobre (II) e a biomassa fúngica, obtidas no experimento. A condição otimizada neste processo corresponde à menor concentração de bioissorvente (0,05 g) e maior tempo de experimento (8 min), removendo 86,01% de íons Cu (II). Dos três fatores aplicados no estudo do planejamento experimental, o tempo foi o parâmetro mais significativo sobre o processo de bioissorção. A variação do pH inicial do meio não afetou significativamente, a um nível de confiança de 95%.

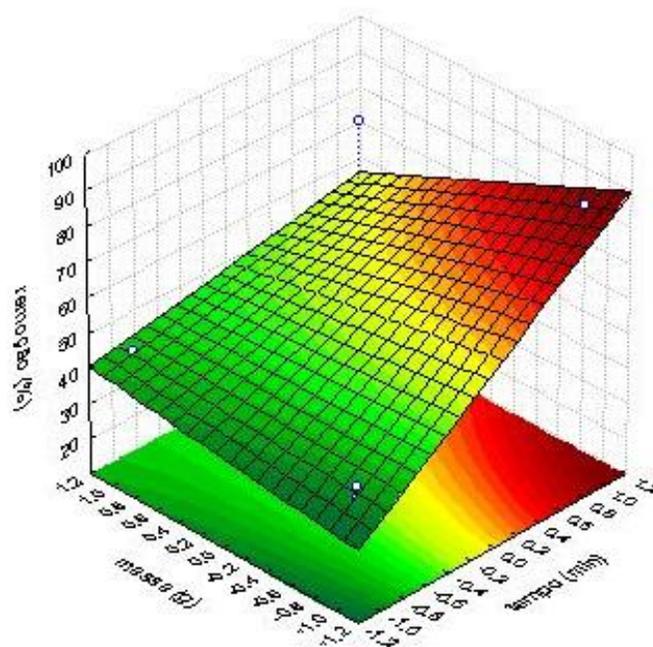


Figura 5 - Superfície de resposta das melhores condições de acordo com um planejamento fatorial 2^3 para a variável remoção (%) de cobre – interação massa x tempo.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 4 mostra a análise de regressão da superfície de resposta para bioissorção de cobre (II) em biomassa fúngica. Observa-se que o tempo foi um fator significativo com probabilidade igual a 0,016 ($p < 0,05$) para o processo de bioissorção, estando dessa forma a um nível de confiança a 95%. Entretanto, os demais fatores, pH e massa, não foram significativos, nas condições utilizadas no presente trabalho para o processo de bioissorção, pois apresentaram probabilidade maior que 0,05. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 95%.

Tabela 4 – Análise de regressão da superfície de resposta para a bioissorção de cobre (II) em biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus*.

Variáveis	SS	df	MS	F	p
pH	105,7	1	105,7	0,877	0,401
Massa	209,9	1	209,9	1,743	0,257
Tempo	1924,0	1	1924,3	15,97	0,016
pH x massa	158,7	1	158,7	1,317	0,315
pH x tempo	160,7	1	160,7	1,334	0,312
Massa x tempo	456,0	1	456,0	3,785	0,123
Erros	481,8	4	120,4		
Total SS	3497,0	10			0,050

Legenda: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = média dos quadrados; F = fator de Student; p = probabilidade.

Fonte: Autoria própria.

O modelo linear com um nível de confiança de 95% obtido para a função de resposta de remoção (%) é representado pela Equação 4, em que os valores das variáveis A, B e C representam valores de pH, massa de bioissorvente (g) e tempo (min), respectivamente.

$$\% = 54,29 + 7,27A - 10,25B + 31,02C + 8,91AB + 8,96AC - 15,10BC \quad (3)$$

5.2 ANÁLISE DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE COBRE (II) POR *Pleurotus ostreatus*

Os estudos sobre a cinética do processo de remoção de cobre pela biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* foram realizados com a finalidade de observar o tempo de equilíbrio de adsorção do íon metálico da solução. O equilíbrio da distribuição do adsorbato entre o bioissorvente e a solução é importante para a determinação da capacidade máxima de bioissorção. Dessa forma, o estudo da cinética de bioissorção permite prever a velocidade de remoção do íon metálico e fornece uma abordagem importante para o conhecimento do mecanismo do processo. A bioissorção de cobre em relação ao tempo em diferentes valores de concentração inicial do metal é mostrada na Figura 6.

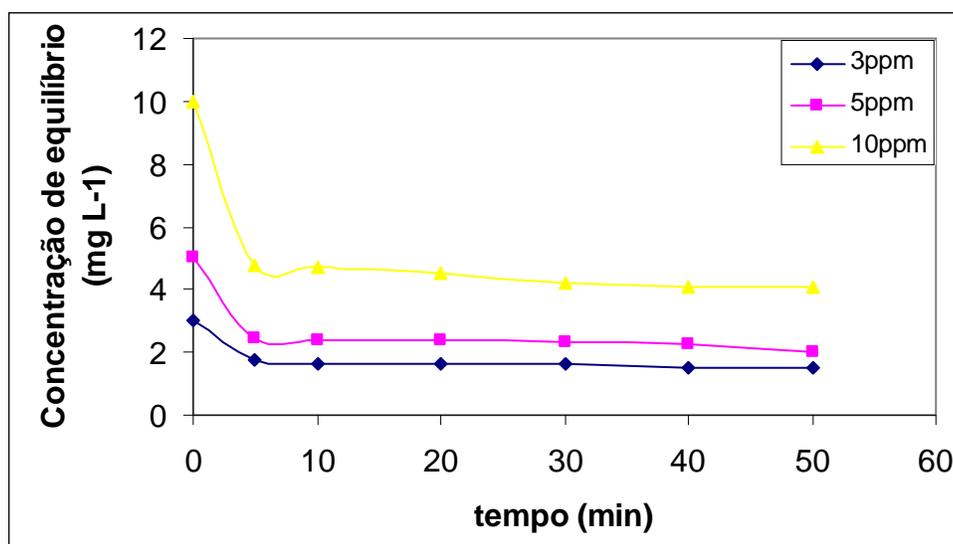


Figura 6 – Cinética de bioadsorção de cobre (II) por *Pleurotus ostreatus*.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 6 que a concentração de íons cobre (II) diminuiu com o tempo chegando a uma concentração de equilíbrio nos primeiros 5 minutos, alcançando uma bioadsorção constante. A partir desse tempo a remoção de cobre não foi significativa. A cinética de bioadsorção de cobre constou de duas fases, uma fase inicial onde bioadsorção foi rápida e contribuiu significativamente para a captação de equilíbrio e uma segunda fase mais lenta que a contribuição para a bioadsorção dos metais de cobre totais na solução, não foi significativa.

Essa rápida bioadsorção nos primeiros tempos de contato entre adsorbato e bioadsorvente é explicada pela ligação direta do íon nos grupos funcionais da célula fúngica, que em segundo tempo ocorre apenas uma interação físico-química, o que mostra uma diminuição na capacidade de remoção.

Também verificou-se que em 5 minutos a biomassa atingiu 82,63%, 75,45% e 52,46% da sua capacidade de saturação para as concentrações iniciais de íons metálicos de cobre de 3, 5 e 10 mg.L⁻¹, respectivamente. A concentração de bioadsorvente utilizada foi de 0,8 g.L⁻¹.

5.3 ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

O equilíbrio de bioadsorção dos íons metálicos de cobre (II) foi modelado utilizando isotermas de adsorção. Estas isotermas permitem expressar a relação entre a concentração do adsorbato e seu grau de adsorção na superfície do bioadsorvente, em constante temperatura.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever este equilíbrio, e são modelados pela Equação 1 e 2, respectivamente. Com dados de bioadsorção em batelada foram montados os dois modelos de isotermas. A Tabela 5 mostra as constantes dos modelos, juntamente com os coeficientes de correlação para a bioadsorção de cobre (II) por *Pleurotus ostreatus*.

Tabela 5 – Constantes dos modelos de isotermas e coeficientes de correlação para bioadsorção de cobre (II).

Langmuir			Freundlich		
Q (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	k	n	R ²
380,30	0,119	0,990	45,42	- 0,691	0,984

Fonte: Autoria própria.

Observando-se os coeficientes de correlação (R²) de cada modelo, Langmuir (0,990) e Freundlich (0,984), verifica-se que a bioadsorção de cobre (II) pela biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* se ajusta melhor ao modelo de Langmuir, na concentração estudada. Para tanto, calculou-se o valor de R_L, fator de separação, que relaciona à qualidade da bioadsorção, em que para valores entre 0 e 1, indica que o modelo de Langmuir é favorável. O valor de R_L encontrado no presente trabalho (0,022) indica, portanto, que o modelo se ajusta a bioadsorção estudada. O cálculo do parâmetro R_L é feito através da Equação 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_{m\acute{a}x}}$$

(4)

Onde b é o parâmetro de Langmuir e $C_{m\acute{a}x}$ é a concentração máxima de adsorção.

Os modelos também podem ser comparados através do valor da constante n do modelo de Freundlich, sendo este valor (- 0,691) menor que 1, o que mostra que a isoterma é desfavorável.

A figura 7 mostra o gráfico dos modelos de Langmuir e Freundlich para a bioadsorção de cobre em diferentes valores de concentração inicial de íon metálico.

Desse modo, o modelo de Langmuir explica o porquê da rápida adsorção nos primeiros minutos de contato entre os íons metálicos e o bioadsorvente, pois a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada na superfície do adsorvente se saturada de soluto, havendo, portanto uma grande afinidade entre o adsorbato e o bioadsorvente.

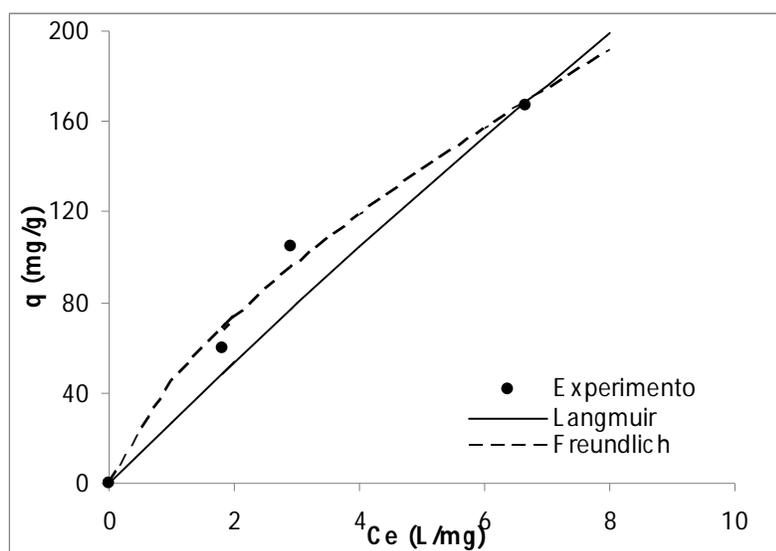


Figura 7 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para a bioadsorção de cobre (II) por *Pleurotus ostreatus*.

Fonte: Autoria própria.

A saturação do bioadsorvente ocorreu quando a quantidade bioadsorvida do íon metálico atingiu $380,30 \text{ mg.g}^{-1}$. A quantidade de biomassa utilizada no processo de bioadsorção foi de 20 mg e o tempo foi de 4 h.

Brasil *et. al.* (2007), analisando a bioadsorção de Cu (II) em cascas de nozes pecã obteve valores de quantidade máxima adsorvida de íons em torno de 20 mg.g^{-1} , utilizando 30 mg do bioadsorvente em um tempo de 2 h. Minura *et. al.* (2010), encontrou valores ainda menores, adsorvendo íons de Cu (II) em casca de arroz, obteve valores de $5,32 \text{ mg.g}^{-1}$, estudados em concentração inicial de íons cobre igual a 30 mg.L^{-1} , valor de pH 5,0, utilizando 0,5 g de bioadsorvente. Vaghetti (2009), utilizou 5 g.L^{-1} de casca de noz para remoção de íons Cu (II) e obteve valores de $91,20 \text{ mg.g}^{-1}$, em um tempo de 120 min e pH igual a 5,5. JAVAID *et. al.* (2010), obteve valores de $4,54 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando o fungo *Schizophyllum commune* e SAY *et. al.* (2001) encontrou valores de $26,55 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando o fungo *Phanerochaete chrysosporium*.

Com base nos resultados observados no presente trabalho, considera-se que a capacidade máxima de adsorção de cobre (II) apresentada pela biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* foi superior às capacidades estudadas por bioadsorventes utilizados por outros autores. Contudo, a capacidade de adsorção pode ainda ser maior por alterações em fatores como tratamentos térmicos e químicos.

CONCLUSÃO

A biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus*, utilizada como bioissorvente, foi capaz de remover íons metálicos de cobre (II) de soluções aquosas sintéticas.

A condição otimizada neste processo corresponde à menor concentração de bioissorvente e maior tempo de experimento, sendo o tempo o parâmetro mais significativo sobre o processo de bioissorção, com um nível de confiança a 95%.

A cinética de bioissorção permitiu verificar que o tempo de equilíbrio de remoção do íon metálico da solução foi de 5 minutos, em que a partir desse tempo o processo alcançou uma bioissorção constante.

A isoterma de Langmuir é o melhor modelo ajustado aos dados experimentais, resultando em uma saturação em $380,30 \text{ mg.g}^{-1}$ do íon metálico.

REFERÊNCIAS

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V. L.; KANAMADI, R.D. **Biosorption of Heavy Metals**. Research Journal of Chemistry and Environment., Vol. 7 (4) dezembro (2003).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 3186**: Águas Minerais e de mesa – Determinação de Cobre. Rio de Janeiro, 1989.

BARROS JÚNIOR, L. M.; MACEDO, G. R; DUARTE, M. M. L.; SILVA, E. P.; LOBATO, A. K. C. L. **Biosorption of cadmium using the fungus *Aspergillus niger***. Brazilian Journal of Chemical Engineering. vol.20 no.3 São Paulo Jul./Set. 2003.

BISHNOI e GARIMA, N. R. **Fungus – An Alternative for Bioremediation of Heavy Metal Containing Wastewater: A review**. Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 64, February 2005, pp 93–100.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR., A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã como Biossorvente**. Química Nova, Vol. 30, No. 3, 548-553, 2007.

BRASIL, Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Brasília, DF, 02 mai. 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 02 de maio de 2011.

CASTILLA, M. C., RAMÓN, L. V. M., MARIN, C. F., **Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation**. Carbon, v. 38, p. 1995-2001, 2000.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de Cálcio (II) em Solução Aquosa por Meio de Carvões Ativado Submetidos a Tratamentos Superficiais**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

FILHO, G. N. S.; OLIVEIRA, V. L. **Microbiologia Manual de Aulas Práticas**. 2ª edição. Editora da UFSC. Florianópolis-SC. 2007.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

GRAZZIOTTI, P. H., SIQUEIRA, J. O., MOREIRA, F. M., CARVALHO, D. **Tolerância de Fungos Ectomicorrízicos a Metais Pesados em Meio de Cultura Adicionado de Solo Contaminado**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:839-848, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. Companhia Melhoramentos de São Paulo, Indústria de Papel: São Paulo. Vol I. 2ªed. Pg 46. 1976.

JAVAID, A.; BAJWA, R.; JAVAID, A. **Biosorption of Heavy Metals Using a Dead Macro Fungus *Schizophyllum Commune* Fries: Evaluation of Equilibrium and Kinetic Models**. *Pak. J. Bot.*, 42(3): 2105-2118, 2010.

KAMIMIRA, R. **Constrained Information Maximization to Control Internal Representation**. *J. Braz. Comp. Soc.*, Campinas, v. 4, n.1, p. 50-60, jul. 1997.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Editora Blucher. São Paulo. 1999.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Aplicação da Casca de Arroz na Adsorção dos Íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}** . *Química. Nova*, Vol. 33, No. 6, 1279-1284, 2010.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento De Adsorventes Naturais Para Tratamento De Efluentes De Galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

NIEBISCH C. H. **Biodegradação do Corante Têxtil Remazol Azul por *Lentinus crinitus*, *Lepista sordida* e *Hydnopolyporus fimbriatus***. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Bioquímica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

PALLU, A. P. S. **Biossorção de Cádmiio por Linhagens de *Aspergillus sp.*** 2006. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

PEREIRA, F. V. **Remoção De Íons Zinco (II) de Efluentes Derivados de Processos de Galvanoplastia Utilizando Rejeitos de Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2008.

QUINTELAS, C. M. C. **Implementação e Desenvolvimento de Sistemas de Biossorção para Fixação de Metais Pesados**. 2007. 130 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho. Braga, 2007.

Say, R.; Denizli, A.; Arica, M Y. **Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium***. *Bioresource Technology* 76 (2001) 67-70.

SOUZA, J. I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I. H.; PIRES-ZOTTARELLI, C. L. A.; SCHOENLEIN, N. C. **Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes)**. *Acta Botânica Brasílica*. 22(1): 217-223. 2008.

SOUZA, P. M. **Caracterização Bioquímica, Fisiológica e Ultraestrutural do Processo de Biossorção do Cobre por *Cunninghamella Elegans* - Ucp 542**. 2004. 79 f. Dissertação

(Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Biologia de Fungos, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2004.

THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de Íons de Pb⁺² na Macrófita *Salvinia Auriculata***. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

VIEIRA, P. M. C. **Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de crômio**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança. Bragança, 2009.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 2009. 99 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

VOSS, M.; THOMAS, R. W. S. P. **Sorção de Cobre e Manganês por Bactérias Rizosféricas do Trigo**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.31, n.6, p.947-951, 2001.