

CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM BIOMASSA FÚNGICA MORTA DE *Aspergillus flavus*

**Patrícia M. CARNEIRO; Ana Rafaelly C. QUEIROZ; Raimundo B. GOMES;
Rinaldo S. ARAÚJO; Hugo L. B. BUARQUE**

Grupo de Pesquisas para Desenvolvimento e Otimização de Processos Químicos
Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará
Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, Fortaleza, Ceará, CEP 60.040-531, fone: (85) 3307-3647, fax: (85) 3307- 3711
e-mails: pmcarneiro@yahoo.com.br, hbuarque@cefetce.br

1. RESUMO

O estudo da poluição causada pela presença de metais pesados nos ambientes aquáticos tem despertado bastante interesse, pois estes metais trazem alguns malefícios à vida aquática e humana. A bioissorção tem se mostrado uma técnica bastante promissora na remoção de diversos poluentes. Neste trabalho, foi avaliada a cinética e equilíbrio de bioissorção do íon cobre (Cu^{2+}) em biomassa fúngica morta de *Aspergillus flavus* submetida a diferentes tratamentos (autoclavagem a 121°C e 18 psi e imersão em soluções de caráter ácido, básico e alcalino). As biomassas produzidas e diferentemente tratadas foram inicialmente caracterizadas (e.g., ponto de carga zero). Curvas cinéticas de bioissorção a 30°C foram determinadas utilizando soluções sintéticas do metal contatadas com as biomassas. Um tempo de 24 horas foi suficiente para que os sistemas estudados atingissem o equilíbrio. Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados àqueles dados. Os desvios relativos obtidos para os modelos foram relativamente elevados, em geral, superiores a 10%. Contudo, os parâmetros permitiram avaliar comparativamente os diferentes tratamentos, mostrando como melhor aquele utilizando solução NaOH 0,1. Isotermas de equilíbrio para as biomassas tratadas com NaOH 0,1 mol/L e detergente comercial em diferentes temperaturas foram determinadas e modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados a estes dados, também resultando em elevados desvios relativos. Uma avaliação da variação do pH do adsorvivo em contato com a biomassa tratada com NaOH 0,1mol/L até o estabelecimento do equilíbrio também foi realizada, observando-se um decréscimo de no valor do parâmetro desde 5,1 até 4,0. Pode-se concluir que os tratamentos alcalinos melhoraram consideravelmente a cinética de remoção de cobre a partir de soluções aquosas, podendo ser uma alternativa promissora na recuperação de metais pesados a partir de efluentes industriais aquosos.

Palavras-chave: metal pesado, biomassa fúngica, *Aspergillus flavus*, bioissorção.

1. INTRODUÇÃO

O uso de metais pesados em diversos processos industriais tem contribuído de maneira significativa para a poluição de recursos naturais, representando uma importante fonte de contaminação ambiental (BAHADIR et al., 2007; VELI, ALYÜZ, 2007). Cerca de 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são constituídos por metais pesados (PINO, 2005).

Diferentes métodos físicos e químicos têm sido empregados para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados. Porém, a maioria destes métodos são bastante onerosos e trazem algumas desvantagens, dentre elas a necessidade de usar grande quantidade de reagentes e a geração de resíduos tóxicos que vão comprometer o tratamento e exigir extremo cuidado com o seu descarte final (KAPOOR et al., 1999; VIEIRA, BEPPU, 2006).

O uso de materiais biológicos no tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados surgiu como um método alternativo bastante promissor, pois apresenta alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo, a reutilização do biomaterial em novas etapas de remoção, como também a possível recuperação da espécie metálica e o bom desempenho na remoção (MUKHOPADHYAY et al., 2007; VIEIRA, BEPPU, 2006).

Deste modo, foi avaliada neste estudo a capacidade adsorptiva da biomassa morta de uma variedade de *Aspergillus flavus* na remoção de cobre, a partir de soluções aquosas sintéticas desse composto, bem como a influência de diferentes tratamentos sobre a cinética destes processos bioadsorptivos.

Observou-se que a biomassa tratada com substâncias de caráter alcalino apresentou melhor capacidade de biossorção, bem como melhorou a cinética do processo, enquanto que os tratamentos com peróxido de hidrogênio e ácido acético diminuíram a eficiência de remoção do biomaterial. Dados de equilíbrio da biossorção de Cu^{2+} na biomassa fúngica tratada com detergente comercial e NaOH 0,1 mol/L também foram determinados em diferentes temperaturas. Modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados aos dados experimentais obtidos para obtenção de parâmetros fundamentais de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Cultivo e produção da biomassa

A espécie fúngica *A. flavus* utilizada para produção de biomassa foi isolada a partir de amostras coletadas em sistema de tratamento de águas residuárias de uma indústria têxtil localizada no município de Maracanaú, Ceará, Brasil, nos meses de setembro e outubro de 2005 e maio e junho de 2006.

Uma cepa do fungo *A. flavus* foi inoculada e incubada em meio Sabouraud sólido a 28 °C por 5 dias para esporulação. Os esporos gerados foram suspensos em 90 mL de água estéril e um inóculo de 1 mL desta suspensão foi transposto para erlenmeyers previamente esterilizados, contendo 100mL de Caldo Sabouraud Dextrose (DIFCO®).

Os erlenmeyers foram colocados em banho termostaticado sob agitação de 200 rpm, numa temperatura de 28°C, por 96 h, para crescimento do micélio. Após esse período, o micélio se desenvolveu em forma de grânulos (pellets). A massa fúngica produzida foi ainda purificada por filtração e lavagem, e posteriormente morta por autoclavagem a 121°C e 18 psi durante um período de 30 minutos. A Figura 3 apresenta o processo de cultivo e produção da biomassa fúngica de *A. flavus* utilizada nos ensaios de biossorção.

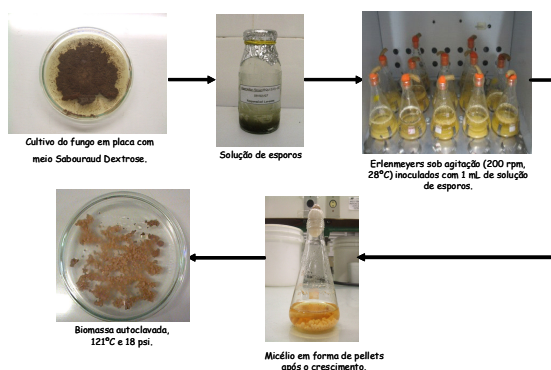


Figura 1 – Processo de cultivo e produção da biomassa fúngica de *A. flavus*

2.2. Tratamento da biomassa fúngica

Diversos estudos têm mostrado que vários processos de tratamento químico e físico podem aumentar a capacidade de adsorção de diversos bioissorventes (FU, VIRARAGHAVAN, 2002). Tais tratamentos podem consistir do contato da biomassa com compostos orgânicos ou inorgânicos, tais como ácidos, bases ou sais, sendo estes os tratamentos químicos, enquanto que os físicos consistem em autoclavagem e secagem. Deste modo, procurando-se avaliar a capacidade de adsorção do bioissorvente fúngico, previamente produzido, a biomassa autoclavada foi separada em porções e submetida a 7 tratamentos diferentes conforme apresentado e enumerado a seguir:

- (a) lavagem com bastante água destilada (alíquota sem tratamento químico);
- (b) fervida em 100mL de solução de NaOH 0,5 mol/L durante 15 minutos;
- (c) fervida em 100mL de solução de NaOH 0,1 mol/L durante 15 minutos;
- (d) fervida em 100mL de solução de HCl 0,1 mol/L durante 15 minutos;
- (e) fervida em 100mL de solução de CH₃COOH 10% durante 15 minutos;
- (f) fervida em 100mL de solução de H₂O₂ 10% durante 15 minutos;
- (g) fervida em 100mL de solução de detergente comercial 0,05g/L durante 15 minutos.

Após os tratamentos, as biomassas foram lavadas com água destilada em abundância a fim de remover o excesso da solução de tratamento. Estas lavagens somente eram concluídas quando o pH do líquido de lavagem se encontrava em faixa neutra (6,8 a 7,2). Por último, as biomassas eram filtradas e levadas para estufa a 65°C ± 5°C durante 48 horas para completa secagem. Após esta etapa, tendo perdido mais de 80% da água que a constitui, as biomassas se encontravam prontas para serem utilizadas como bioissorventes.

2.3. Ponto de Carga Zero (PZC)

O PZC é definido como o pH em que a superfície da biomassa fúngica possui carga neutra, correspondendo à faixa onde o pH final se mantém constante independente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PZC das biomassa avaliadas é descrita por Regalbuto et al (2004). Este procedimento implica em misturar 50 mg da biomassa com 50mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol/L e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol/L.

2.4. Avaliação do pH antes e durante os ensaios de bioissorção

A variação do pH do adsorativo em contato com a biomassa tratada com NaOH 0,1 mol/L foi também avaliada antes e durante os ensaios adsorativos, utilizando-se um potenciômetro apropriadamente calibrado. O pH inicial das soluções de metal enquadrava em uma faixa ácida, 5,1.

2.5. Ensaios cinéticos de bioissorção

Os ensaios cinéticos seguiram o método de imersão padrão em banho finito (ROUQUEROL et al., 1999). Para a realização destes ensaios, Alíquotas de 200 mL de soluções sintéticas de 50 mg/L de Cu²⁺ eram contatadas com cerca de 0,1 g das biomassas avaliadas em erlenmeyers vedados de 250mL.

As soluções aquosas sintéticas foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de 1000 mg/L de Cu²⁺. Os sistemas cinéticos permaneceram em temperatura ambiente e sob agitação pendular constante de 200 rpm. Nesta etapa, utilizou-se um banho termostatizado tipo Dubnoff, marca Nova Técnica, modelo NT232.

Alíquotas do adsorativo eram retiradas para acompanhar a remoção do metal pela biomassa fúngica, sendo posteriormente diluídas numa razão de 1:10 e analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), modelo GBC 932AA, contra uma curva de calibração previamente obtida ilustrada na Figura 2.

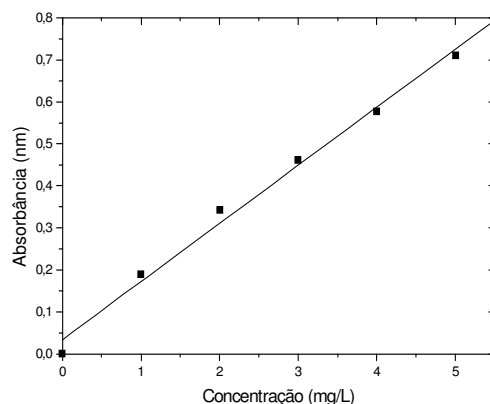


Figura 2 – Curva de calibração AAS para determinação da concentração de Cu^{2+} .

Procurando modelar o processo foram avaliados modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem para ajuste aos dados experimentais. Estes modelos podem ser representados respectivamente pelas seguintes equações:

$$q = q_{eq,1} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$q = \frac{K_2 \cdot q_{eq,2}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_{eq,2} \cdot t} \quad (\text{Eq. 2})$$

em que q é a quantidade de íons cobre adsorvida no tempo t ; K_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem; K_2 é a constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem; q_{eq} é a quantidade de íons cobre adsorvida no equilíbrio.

2.6. Ensaios de equilíbrio

Os experimentos de bioadsorção para a obtenção das isotermas de equilíbrio de adsorção foi realizado com as biomassas que apresentaram melhor comportamento cinético, conduzidos em batelada (método da imersão em banho finito) nas temperaturas de 30, 50 e 70°C, sob agitação em banho termostatizado com agitação pendular de 200 rpm (marca Nova Técnica, modelo NT232), por um período de 48 horas para garantir que o equilíbrio fosse atingido. Utilizaram-se frascos erlenmeyers de 250 mL contendo volumes de 100 ou 200 mL de soluções sintéticas de cobre para interagir com aproximadamente 0,05g da biomassa tratada com detergente comercial. A faixa de concentrações de cobre utilizada nesse ensaio foi de 10 a 100 mg/L.

Quando atingido o tempo suficiente para o equilíbrio (48 horas), as amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica (espectrofotômetro de absorção atômica, modelo GBC 932AA) para a determinação da concentração de equilíbrio do cobre.

Procurando modelar o equilíbrio, foram avaliados os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich, apresentados respectivamente nas Equações 3 e 4:

$$q = \frac{q_m \cdot b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q = K C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 4})$$

em que q é a quantidade de íons cobre adsorvida no equilíbrio; C_{eq} é a concentração do adsorvivo no equilíbrio; q_m , b , K e n são parâmetros dos modelos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. PZC

Os grupos funcionais tais como as hidroxilas, carboxilas, e outros grupos nitrogenados (aminas e amidas), existentes na parede celular da biomassa fúngica, podem ganhar ou perder prótons após os tratamentos realizados, ocasionando uma variação da carga líquida superficial com a variação do pH. Em potenciais hidrogeniônicos abaixo do PZC, os sítios superficiais estão protonados e a superfície carregada positivamente, enquanto que em pH abaixo do PZC os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície torna-se negativamente carregada. A partir dos ensaios realizados e apresentados na Figura 3, observa-se que abaixo de pH igual a 8,0 predominam as cargas superficiais positivas, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos, inclusive o índigo carmin para todas as biomassas avaliadas.

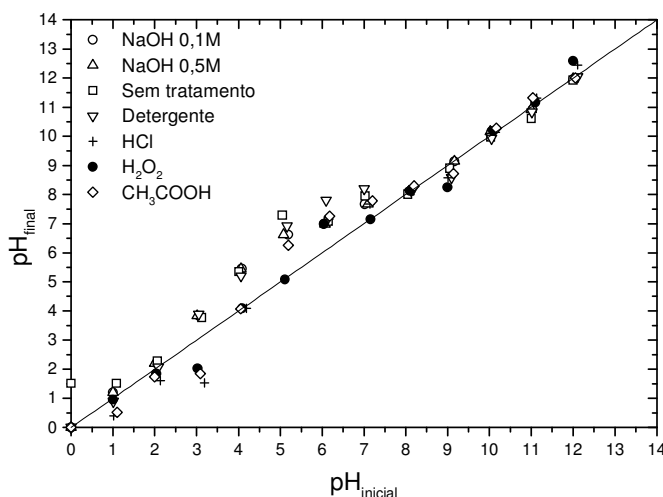


Figura 3 – Curvas de PZC.

3.2. Ensaios cinéticos de bioadsorção

A partir das curvas cinéticas do sistema de bioadsorção de cobre em temperatura ambiente para todas as biomassas avaliadas, apresentadas na Figura 4, observa-se que os tratamentos químicos têm grande influência tanto na cinética quanto na capacidade máxima de bioadsorção do íon metálico.

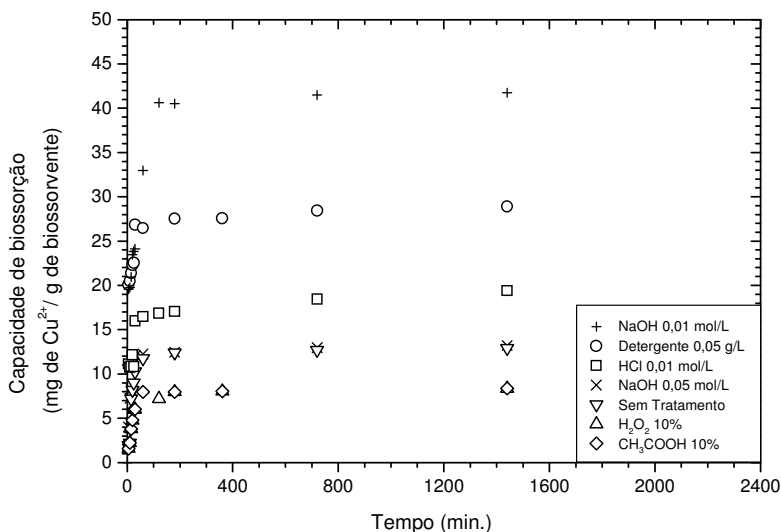


Figura 4 –Dados cinéticos de bioadsorção de Cu²⁺ nas biomassas de *A. flavus* avaliadas.

A capacidade de remoção de cobre para a biomassa tratada com o NaOH 0,1 mol/L e detergente comercial 0,05 g/L (DC) são as melhores dentre as apresentadas, tendo removido após 24 horas de ensaio, 41 mg e 28 mg do metal por cada grama de adsorvente, respectivamente. A curva cinética do metal para a biomassa tratada com HCl 0,1 mol/L também se apresentou satisfatória, ficando, entretanto, deslocada um pouco abaixo da curva cinética do metal para a biomassa tratada com detergente comercial. Mostrando que o tratamento com esse ácido pode também ser uma boa opção para remoção de cobre de soluções aquosas.

Para a biomassa sem tratamento (ST) e para aquela tratada com NaOH 0,5 mol/L, o comportamento cinético é bem semelhante, fornecendo capacidades de equilíbrio de bioadsorção superiores a 12 mg Cu²⁺/g de bioadsorvente, após 24 horas de contato, nas condições experimentais. As cinéticas de bioadsorção de Cu²⁺ para as biomassas tratadas com o peróxido de hidrogênio 10% e com o ácido acético 10% se mostraram pouco satisfatórias, apresentando adsorção de apenas 7,54 e 8,36 mg de Cu²⁺ por grama de adsorvente, respectivamente, num tempo de 24 horas. Esses tratamentos diminuíram a capacidade de bioadsorção do bioadsorvente, visto que suas curvas se mantiveram sempre abaixo da curva da biomassa sem tratamento químico.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos, por métodos de regressão não-linear, fornecendo os parâmetros e médias dos desvios relativos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros e médias dos desvios relativos para os modelos cinéticos ajustados aos dados.

Tratamento	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	q_{eq}^* (mg/g)	δ^* (%)	$k_2 \times 10^3$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_{eq}^{**} (mg/g)	δ^{**} (%)
Detergente comercial 0,05 g/L	215,4 ± 54,5	25,40 ± 0,90	9,39	12,660 ± 3,03	27,00 ± 0,70	5,51
NaOH 0,5 mol/L	98,55 ± 18,5	11,68 ± 0,49	28,86	14,490 ± 5,67	12,19 ± 0,70	13,83
NaOH 0,1 mol/L	45,99 ± 8,46	39,69 ± 2,28	14,11	1,740 ± 0,40	41,97 ± 1,99	10,26
HCl 0,1 mol/L	72,56 ± 15,5	17,56 ± 0,96	13,25	7,160 ± 1,96	18,35 ± 0,82	10,20
Sem tratamento (ST)	53,90 ± 19,0	10,87 ± 1,08	33,77	4,800 ± 2,40	12,19 ± 1,24	33,27
H₂O₂ 10%	43,52 ± 4,65	8,316 ± 0,26	8,87	6,480 ± 1,22	8,964 ± 0,34	9,94
CH₃COOH 10%	36,88 ± 4,86	6,956 ± 0,27	10,19	6,110 ± 0,87	7,602 ± 0,23	8,59

δ^* ≡ média dos desvios relativos para o modelo de pseudo-primeira ordem;

δ^{**} ≡ média dos desvios relativos para o modelo de pseudo-segunda ordem.

Os desvios relativos médios obtidos mostram que, em geral, o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado na representação dos dados cinéticos, embora os valores observados sejam relativamente próximos para ambos os modelos.

De qualquer modo, as constantes cinéticas obtidas em ambos os modelos sugerem que a cinética do processo é incrementada na seguinte ordem: DC > NaOH 0,5 mol/L > HCl > ST > NaOH 0,1 mol/L > H₂O₂ > CH₃COOH. Desta forma, verifica-se que os tratamentos alcalinos concentrados (NaOH 0,5 mol/L e detergente comercial) e potencializam sobremaneira a cinética do processo. Com relação à capacidade de adsorção do metal, os tratamentos alcalinos ainda se destacam, elevando a capacidade adsorptiva em mais de duas vezes para a biomassa tratada com detergente comercial e quase quatro vezes para aquela tratada com NaOH 0,1 mol/L.

Os melhores resultados cinéticos e/ou de capacidade bioadsorptiva na remoção do íon cobre, obtidos para as biomassas tratadas com NaOH e detergente comercial, conforme explicam Akar et al. (2006), devem-se à formação de uma parede celular fúngica carregada negativamente por estes compostos alcalinos, o que aumenta a atração entre íons metálicos e sítios ativos do adsorvente, potencializando a cinética do processo. Outrossim, Huang e Huang (1996) sugeriram que o aumento da capacidade de bioadsorção de íons metálicos em biomassa tratada com alguns compostos químicos poderia estar relacionado à remoção de impurezas presentes na superfície da parede celular fúngica, o que liberaria mais sítios ativos, fato que poderia explicar o aumento da taxa de adsorção pelo tratamento com HCl.

A variação do pH do adsorptivo em contato com a biomassa tratada NaOH 0,1 mol/L (aquela que apresentou melhor potencial de remoção) foi avaliada em diferentes intervalos de tempo, até que fosse atingido o

equilíbrio. A Figura 5 apresenta a curva de variação de pH. Observou-se que ao longo do tempo um decréscimo no parâmetro de 5,1 para 4, sugerindo uma liberação de íons H^+ no meio a partir do processo biossortivo.

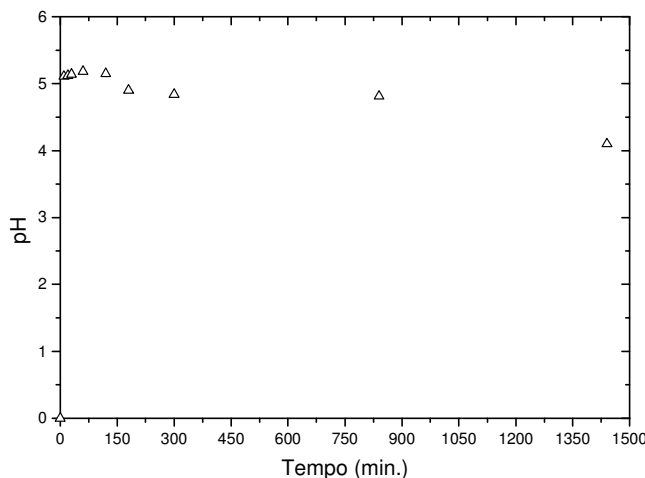


Figura 5 –Variação do pH do adsorvivo em contato com biomassa de NaOH ,0,1 mol/L com o tempo.

3.3. Equilíbrio de biossorção

Nos experimentos de equilíbrio de biossorção, utilizou-se as biomassas tratadas com detergente comercial e NaOH 0,1 mol/L, pois estas biomassas foram as que apresentaram bom comportamento cinético e maior capacidade de adsorção dos íons cobre. As Figura 5 e Figura 6 apresentam as isotermas de adsorção aparente para a biomassa tratada com o detergente comercial a 30, 50 e 70°C, e para a biomassa tratada com NaOH 0,1 mol/L.

As isotermas obtidas a partir dos dados experimentais se comportaram como isotermas do tipo S (Giles et al., 1960). Este comportamento é típico para espécies monofuncionais (adsorvendo num único sítio ativo) competindo com a água pelos sítios ativos no material adsorvente. Pode-se observar a partir dos dados experimentais que a temperatura tem influencia direta no processo, a medida que ela aumenta, diminui a quantidade de íons cobre adsorvida no equilíbrio.

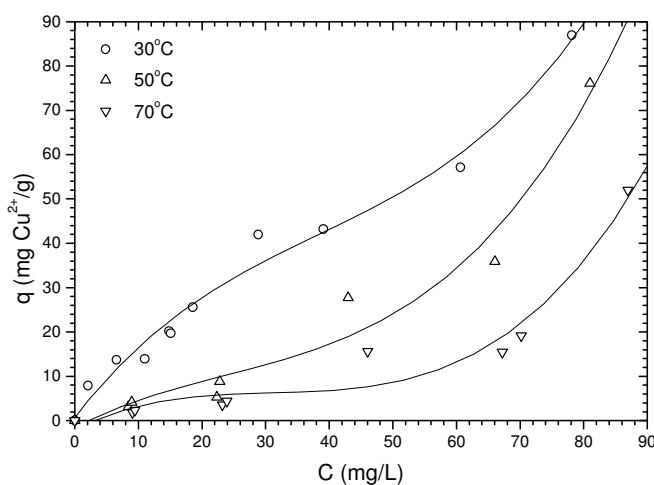


Figura 6 – Dados de equilíbrio de biossorção de Cu^{2+} na biomassa de *A. flavus* tratada com detergente comercial nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. Pontos são valores experimentais e as curvas são linhas de tendência.

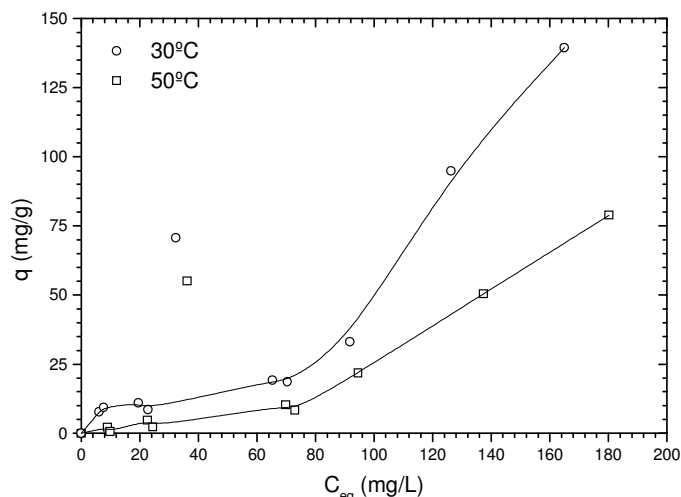


Figura 7 – Dados de equilíbrio de biossorção de Cu^{2+} na biomassa de *A. flavus* tratada com NaOH 0,1 mol/L nas temperaturas de 30 e 50°C. Pontos são valores experimentais e as curvas são linhas de tendência.

Para fins de modelagem, as curvas de equilíbrio obtidas foram feitas ajustar os modelos de Langmuir e de Freundlich. No caso do modelo de Langmuir, a regressão para a determinação dos parâmetros não convergia, resultando em valores sem significado físico e com desvios relativos bem superiores a 100% para todas as isotermas experimentais. Com relação ao ajuste do modelo de Freundlich, apesar de a regressão ter se mostrado satisfatória, os desvios relativos obtidos são elevados, confirmando a ineficácia desse modelo na representação dos dados obtidos. A Tabela 2 apresenta os parâmetros do modelo de Freundlich determinados pelo ajuste ao sistema.

Tabela 2 – Parâmetros e médias dos desvios relativos para os modelos de equilíbrio ajustados aos dados.

Tratamento		Freundlich		
		$K \times 10^3$ (U.A.)	n	δ (%)
Detergente comercial	30°C	$2.293,0 \pm 582$	$1,223 \pm 0,097$	14,19
	50°C	$17,0 \pm 26,0$	$0,526 \pm 0,102$	35,97
	70°C	$0,004 \pm 0,010$	$0,272 \pm 0,062$	61,90
NaOH 0,1 mol/L	30°C	$28,0 \pm 65,0$	$0,600 \pm 0,176$	56,93
	50°C	$54,0 \pm 139,0$	$0,720 \pm 0,271$	64,87

δ = média dos desvios relativos para o modelo de Freundlich.

4. CONCLUSÕES

A remoção do metal pesado cobre foi realizada a partir de soluções aquosas sintéticas. A biomassa fúngica inativada de *Aspergillus flavus* foi selecionada, preparada, caracterizada e submetida a diferentes tratamentos físicos e químicos, na qual apresentou elevada capacidade de adsorção para o metal avaliado. Foi observado que tais tratamentos são capazes de potencializar ou diminuir a cinética e/ou capacidade de adsorção do metal. Os parâmetros determinados através dos ensaios cinéticos e de equilíbrio avaliados indicam que as biomassas tratadas com NaOH e com detergente comercial foram os que apresentaram melhores resultados, sugerindo que estes adsorventes alternativos possam ser bastante promissores para a remoção de íons Cu^{2+} . As isotermas de adsorção obtidas nas temperaturas de 30, 50 e 70°C apresentam características de isotermas do tipo S, as quais são típicas para adsorção de espécies monofuncionais competindo com o solvente. Também, como esperado, a quantidade adsorvida no equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Primeiros Projetos da FUNCAP e ao Programa de Apoio à Pesquisa (PROAPP) do CEFETCE, pelo apoio financeiro, ao Programa PIBIC/CNPq do CEFETCE e ao Programa PIBICJ da FUNCAP, pelas bolsas de iniciação científica concedidas, e aos laboratórios LCA, LIAMAR e LTQ do CEFETCE, pelo suporte analítico e acadêmico, na realização deste estudo.

6. REFERÊNCIAS

AKAR, T.; TUNALI, S. **Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1780–1787, 2006.

BAHADIR, T. BAKAN, G.; ALTAS, L.; BUYUKGUNGOR, H. **The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters.** Enzyme and Microbial Technology. v. 41, p. 98–102, 2007.

GILES, C.H.; MacEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A System of Classifications of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids.** J. Chem. Soc. p. 3973-3993, 1960.

HUANG, C., HUANG, C.P. **Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal.** Water Res. v.30, p.1985–1990, 1996.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment.** Bioresource Technology. v. 63, p. 109-113, 1999.

MUKHOPADHYAY M.; NORONHA, S.B. et al. **Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass.** Bioresource Technology. v. 98, p. 1781-1787, 2007.

PINO, G.A.H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera).** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation,** University of Illinois: Chicago, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications,** ed. Academic Press, San Diego – EUA, 1999.

VELI, S. ALYÜZ, B. **Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay.** Journal of Hazardous Materials. v. 149, p. 226-233, 2007.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. **Interaction of natural and crosslinked Chitosan membranes with Hg (II) ions** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v. 279, p. 196–207, 2006.