

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM SOB DIFERENTES TEMPERATURAS POR BIOMASSA MORTA DE *Aspergillus flavus* APÓS TRATAMENTOS

**Aline C. OLIVEIRA; Morgana C. G. MOTA , Luis E. A. DAMASCENO;
Ana R. C. QUEIROZ, Raimundo B. GOMES; Hugo L. B. BUARQUE**

Área de Química e Meio Ambiente
Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará
Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, CEP: 60040-531, Fortaleza-CE
Fones +55 (85) 3307-3647 Fax: +55 (85) 3307-3711
e-mails: alinecaroli@gmail.com, ganinha_mota@yahoo.com.br, bemvindo@cefetce.br, hbuarque@cefetce.br

RESUMO

Dentre os vários problemas ambientais existentes atualmente, a contaminação das águas naturais é um dos mais preocupantes. Diversos setores industriais (e.g., têxteis, de papel e celulose) produzem grandes quantidades de efluentes coloridos, muito prejudiciais aos ecossistemas dos corpos d'água em que são despejados. Tais efluentes devem, portanto, receber tratamento adequado antes de sua disposição final. Deste modo, novas tecnologias devem ser desenvolvidas para a remoção eficiente de cor de águas residuárias industriais. Uma delas se baseia na capacidade adsorvente de biomassa fúngica para descolorir efluente de natureza têxtil com elevada eficácia. Neste trabalho, avaliou-se a capacidade e a cinética de bioadsorção do corante índigo carmim, em diferentes temperaturas (30 e 50°C), a partir de soluções aquosas sintéticas, em biomassa morta de uma linhagem do fungo *Aspergillus flavus* após diferentes tratamentos ácidos, básicos e salinos. Para a execução deste estudo, a biomassa fúngica foi autoclavada e posteriormente imersa em soluções 0,1 mol/L de H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, NaOH e NaCl. As soluções de corante tinham 50 mg/L e aproximadamente 0,3 gramas de biomassa foram empregadas em cada sistema bioadsorvente. Medidas do pH da solução de corante foram determinadas periodicamente durante os experimentos. A fim de determinar os parâmetros de adsorção para os diferentes sistemas estudados, os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os tratamentos que proporcionaram os melhores resultados em eficiência na remoção do corante indigóide foram aqueles com H₂SO₄ e NaOH, que potencializaram a capacidade e a cinética bioadsorvente. Pôde-se, então, concluir que o emprego da biomassa de *A. flavus* pré-tratada utilizada neste estudo pode ser viável como adsorvente alternativo no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: adsorção, corantes, *Aspergillus flavus*, biomassa fúngica.

1. INTRODUÇÃO

A intensificação de atividades industriais que acompanha o crescimento dos grandes centros urbanos está intrinsecamente ligada a problemas ambientais, em especial à poluição de recursos hídricos. Indústrias têxteis, de papel e de celulose, dentre outras, fazem uso de água em grande quantidade nos seus processos produtivos, gerando elevados volumes de efluentes corados, que podem ocasionar sérios danos à biota do corpo aquático onde são despejados, como também aos seres vivos habitando no seu entorno.

A fim de evitar tal desequilíbrio em ecossistemas aquáticos toda água residuária proveniente de atividades industriais deve receber tratamento adequado antes de sua disposição no meio ambiente. No entanto tratar efluentes coloridos é bastante difícil devido à freqüente presença de corantes sintéticos, com estruturas moleculares complexas que os tornam mais estáveis e mais difíceis de serem biodegradados em processos biológicos convencionais. Os tratamentos baseados em métodos químicos ou físicos, como coagulação, floculação, ozonização, irradiação, entre outros, embora possam ser efetivos, também apresentam limitações que não devem ser ignoradas, tais como: o uso de altas quantidades de reagentes, o acúmulo de lodo e o alto custo para implantação e operação dos sistemas (AKSU, 2005).

Neste contexto, a biossorção se apresenta como uma alternativa bastante atrativa na remoção da cor de efluentes industriais, visto que possibilita a disposição ambientalmente correta de tais resíduos. Além disso, quando comparada com outras tecnologias, a biossorção demonstra melhor relação de custo e benefícios por ter baixo custo e boa eficiência (MAURYA, MITTAL, CORNEL, ROTHER, 2005).

O presente trabalho apresenta uma compilação bibliográfica onde são apresentadas e discutidas as vantagens e desvantagens do uso de biomassa fúngica para remoção da cor de efluentes industriais, servindo como instrumento para a elucidação e avaliação de estudos tecnológicos futuros.

Diversos estudos têm mostrado que vários processos de tratamento químico e físico podem aumentar a capacidade de adsorção da biomassa (AKSU, 2004) (FU, VIRARAGHAVAN, 2000, 2001). 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.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Crescimento da biomassa fúngica

Uma linhagem do fungo *Aspergillus flavus* foi inoculada e incubada em meio Sabouraud sólido a 28 °C por 5 dias para esporulação. Os esporos gerados foram suspensos em água estéril e um inóculo de 1 mL desta suspensão foi transposto para erlenmeyers previamente esterilizados, contendo 100 mL de Caldo Sabouraud Dextrose DIFCO® (caseína – 10 g/L e dextrose – 20 g/L). Os erlenmeyers foram postos sob agitação em mesa agitadora a 200 rpm, numa temperatura de 28 °C, por 72h para crescimento do micélio. Após esse período, o micélio se desenvolve em forma *pellets* de tamanho entre 3 e 5 mm. A massa fúngica crescida é ainda purificada por filtração e lavagem, e posteriormente morta por autoclavagem a 121°C e 18 psi durante um período de 30 minutos.

2.2. Tratamento da biomassa fúngica

Para avaliar a capacidade de adsorção do biossorvente fúngico previamente produzido após tratamentos com soluções ácidas, básica e salina, a biomassa autoclavada foi dividida em seis alíquotas e tratadas conforme apresentadas e enumeradas a seguir:

- (a) lavagem de 30g da biomassa autoclavada com bastante água destilada (alíquota sem tratamento químico);
- (b) imersão de 30g da biomassa autoclavada em 100mL de solução de NaOH 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada;
- (c) imersão de 30g da biomassa autoclavada em 100mL de solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada;
- (d) imersão de 30g da biomassa autoclavada em 100mL de solução de HCl 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada;
- (e) imersão de 30g da biomassa autoclavada em 100mL de solução de H₃PO₄ 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada;

(f) imersão de 30g da biomassa autoclavada em 100mL de solução de NaCl 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada.

As biomassas tratadas foram lavadas com água destilada em abundância para que o excesso da solução do tratamento fosse removido. As lavagens eram concluídas quando o pH do líquido de lavagem se encontrava em faixa neutra. Em seguida as biomassas foram filtradas e levadas para estufa a $65^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas para completa secagem. Após esta etapa, as biomassas foram maceradas até se tornarem um pó fino e, só então, se encontravam prontas para serem utilizadas como bioadsorventes.

2.3. Ensaios de bioadsorção

Os ensaios para avaliação da cinética do processo de bioadsorção, bem como da capacidade máxima adsorptiva seguiram o método de imersão padrão em banho finito (ROUQUEROL, ROUQUEROL, SING, 1999), que consiste em, simplesmente, contatar as soluções de corante e de cobre, de massa e composição conhecidas, com o bioadsorvente, em um recipiente fechado, agitado e sob condições controladas de temperatura. A queda das concentrações do corante e do metal que se encontra diluído em água, ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida na biomassa. Admitindo-se que a água não seja adsorvida, um simples balanço de massa entre a condição inicial e a condição final permitirá obter um ponto da curva cinética para aquele sistema.

Para a realização dos ensaios de cinética, foram preparadas soluções aquosas sintéticas com concentração de 50 mg/L do corante Índigo carmim PA (C.I. 73.015), marca VETEC. Para os ensaios de remoção do corante utilizou-se erlenmeyers de 250 mL vedados contendo 200 mL da solução do corante indigóide recém preparada e aproximadamente 0,3 g das biomassas avaliadas. O sistema permaneceu na temperatura determinada (30 e 50°C), sob agitação constante e resguardado da luz. As concentrações de corante durante os ensaios de adsorção foram quantificadas por espectroscopia de absorção molecular, utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS da marca Bioespectro®, modelo SP-220.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

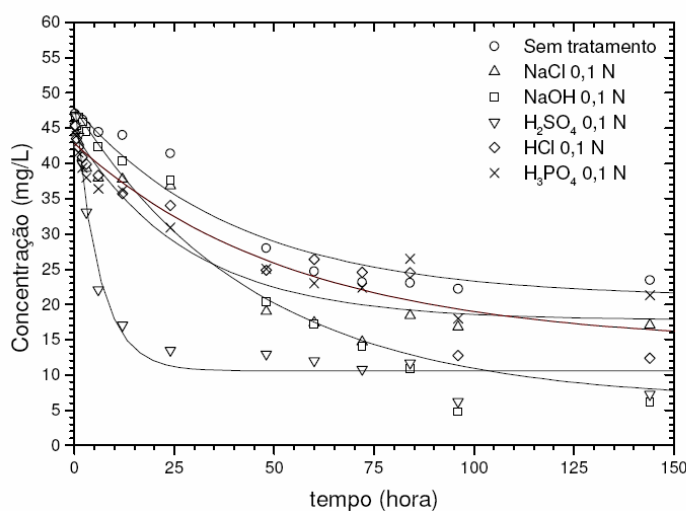


Figura 1. Cinética de bioadsorção de índigo carmim em biomassas de *A. flavus*. Pontos são dados experimentais e curvas são linhas de tendência.

Através de ensaios cinéticos, pode-se observar que os tratamentos químicos exercem grande influência na velocidade e na cinética com que a bioadsorção ocorre. Os melhores resultados, aproximadamente 90% em 144 horas, foram obtidos com as biomassas tratadas com NaOH e H_2SO_4 , ambos 0,1N, como pode ser observado abaixo.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram ajustados aos dados experimentais. Nas Tabelas 1 e 2 os parâmetros de ambos os modelos e os desvios médios relativos obtidos são apresentados para as biomassas tratadas e não tratada. As Figuras 2 e 3 demonstram as curvas cinéticas obtidas e os respectivos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para os sistemas de bioissorção.

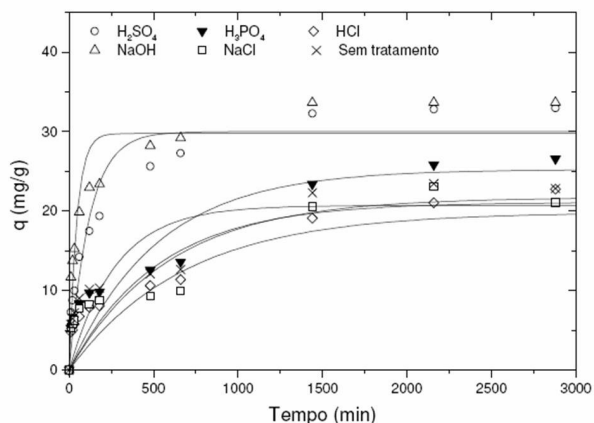


Figura 1- Dados ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem

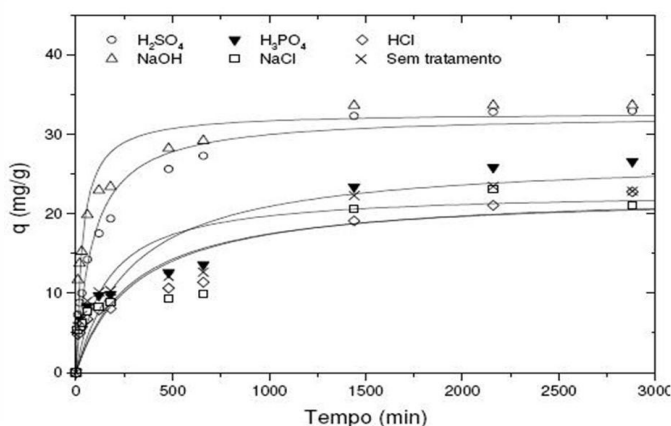


Figura 2- Dados ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem

Tabela 1 – Parâmetros e desvios médios produzidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem ajustados aos dados. Concentração inicial de 50 mg/L e temperatura de 30 °C.

Tratamento	$K_1 \times 10^3$ (g/mg·min)		q_{eq} (mg/g)		δ (%)
NaOH	19,38	± 4,3	32,17	± 2,05	17,19
H ₂ SO ₄	9,21	± 1,57	32,31	± 1,58	20,86
Sem tratamento	3,66	± 1,52	20,69	± 2,38	38,68
NaCl	1,70	± 0,72	21,69	± 3,07	46,77
HCl	1,89	± 0,66	21,08	± 2,38	41,43
H ₃ PO ₄	1,93	± 0,66	25,24	± 2,80	41,54

δ = média dos desvios relativos

Tabela 2 – Parâmetros e desvios médios produzidos pelos modelos de pseudo-segunda ordem ajustados aos dados. Concentração inicial de 50 mg/L e temperatura de 30 °C.

Tratamento	$K_2 \times 10^3$ (g/mg·min)	q_{eq} (mg/g)		δ (%)
NaOH	0,95 ± 0,18	32,71	± 1,18	10
H ₂ SO ₄	0,37 ± 0,07	32,48	± 1,24	13,68
Sem tratamento	0,36 ± 0,20	21,47	± 2,27	37,14
NaCl	0,28 ± 0,11	22,81	± 1,86	39
HCl	0,14 ± 0,07	22,81	± 2,77	34,1
H ₃ PO ₄	0,12 ± 0,06	27,14	± 3,19	34,33

δ = média dos desvios relativos

Os dados cinéticos ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem foram mais satisfatórios que aqueles obtidos no de pseudo-primeira ordem, visto que a média dos desvios relativos para todas as biomassas tratadas e não tratada foram, neste modelo, inferiores aos de pseudo-primeira ordem.

Pôde ser observado, de acordo com os valores de q_{eq} , que as biomassas tratadas com NaOH e H₂SO₄ 0,1 mol/L tiveram suas capacidades máximas potencializadas, oferecendo os melhores resultados dentre as apresentadas após 48 horas de contato, com remoção de 32,41 e 32,48 mg do corante por cada grama de adsorvente, respectivamente. Ressalta-se também que a biomassa tratada com a solução básica praticamente triplicou sua taxa de bioissorção ($k = 0,95$ g/mg·min) em relação à biomassa não tratada

3.1. Ensaios Cinéticos à 50°C

Assim como a 30°C, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem sendo o de pseudo-segunda ordem o mais satisfatório também a essa temperatura como podemos observar nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Parâmetros e desvios médios produzidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem ajustados aos dados. Concentração inicial de 50 mg/L e temperatura de 50 °C.

Tratamento	$K_1 \times 10^3$ (g/mg·min)	q_{eq} (mg/g)	δ (%)
NaOH	75,61 ± 14,05	32,74 ± 1,15	38,45
H ₂ SO ₄	48,00 ± 11,25	30,98 ± 1,65	18,8
Sem tratamento	328,07 ± 170,19	15,06 ± 0,29	43,27
NaCl	62,01 ± 24,6	21,64 ± 1,60	31,74
HCl	78,91 ± 55,38	19,41 ± 2,32	34,36
H ₃ PO ₄	60,81 ± 21,07	21,45 ± 1,40	21,1

$\delta = \text{média dos desvios relativos}$

Tabela 4 – Parâmetros e desvios médios produzidos pelos modelos de pseudo-segunda ordem ajustados aos dados. Concentração inicial de 50 mg/L e temperatura de 50 °C.

Tratamento	$K_2 \times 10^3$ (g/mg·min)	q_{eq} (mg/g)	δ (%)
NaOH	4,69 ± 0,82	32,11 ± 0,77	21,85
H ₂ SO ₄	2,40 ± 0,51	32,23 ± 1,13	21,85
Sem tratamento	54,19 ± 20,44	15,99 ± 0,25	7,14
NaCl	4,80 ± 2,14	21,82 ± 1,30	30,13
HCl	5,56 ± 2,89	20,70 ± 1,67	33,57
H ₃ PO ₄	4,82 ± 1,72	21,68 ± 1,03	17,1

$\delta = \text{média dos desvios relativos}$

As curvas cinéticas de todos os sistemas bioissorativos foram bastante potencializadas quando comparadas àquelas alcançadas à temperatura de 30 °C, especialmente para a biomassa sem tratamento, o que pode ser visualizado através dos valores de k_2 aumentados. Desta forma, o equilíbrio foi alcançado mais rapidamente quando a temperatura foi elevada em 20 °C. Porém, quando se faz um comparativo entre as duas temperaturas percebe-se que as capacidades máximas de bioissorção são todas reduzidas com o aumento da temperatura, comportamento bem característico de um processo de adsorção física.

Apesar de menos satisfatórios que NaOH e H₂SO₄ 0,1 mol/L, os demais tratamentos apresentaram capacidades máximas de remoção melhores que aquelas obtidas para a biomassa sem tratamento, mas suas taxas de bioissorção foram bastante inferiores à mesma.

3.2. Estudo do pH

Tendo em vista a influência do pH na absorbância, foi realizado o estudo do pH durante os ensaios cinéticos das biomassa tratadas com NaOH e H₂SO₄, observando-se um leve aumento em ambos os pHs, no entanto, sem causar interferências nas medidas das absorbâncias.

Os dados obtidos podem ser observados no gráfico a baixo:

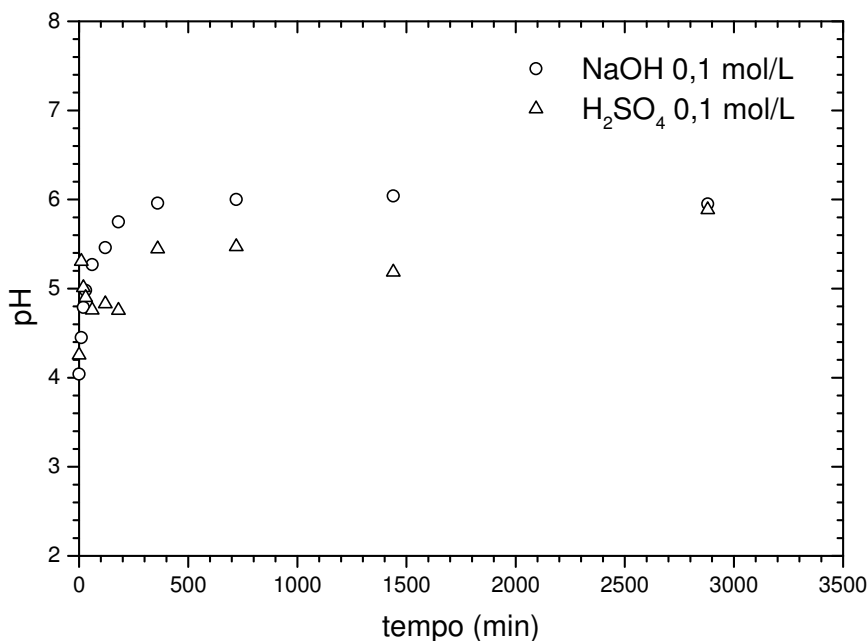


Figura 3- Dados referentes ao estudo de pH para biomassas tratadas com NaOH e H₂SO₄

Com isso, pôde-se observar que em estudos de bioissorção de corantes indigoides, utilizando-se a biomassa de *A. flavus*, não é necessário tamponar a amostra.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados a cima apresentados, pode-se concluir que a adsorção de corante pela biomassa fúngica de *A. flavus* é eficiente, podendo ser otimizada através de tratamentos químicos, em especial com NaOH e H₂SO₄.

Os dados cinéticos ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram-se mais satisfatórios que aqueles obtidos no modelo de pseudo-primeira ordem para todas as biomassas tratadas e não tratada, em ambas as temperaturas avaliadas.

A elevação da temperatura de 30 para 50 °C provocou uma pequena redução nas capacidades máximas de bioissorção para todas as biomassas tratadas e não tratadas. Desta forma, pode-se concluir que, nas condições supracitadas, a capacidade máxima de bioissorção não foi fortemente influenciada pelo aumento da temperatura.

Assim sendo, pode-se afirmar que a bioissorção de indigoides poderá ser usada, com eficiência, no tratamento de efluentes industriais.

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, pela bolsa de iniciação científica concedida, e aos laboratórios LCA e LIAMAR do CEFETCE, pelo suporte analítico e acadêmico, na realização deste estudo.

6. REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** Process Biochemistry, v. 40, 997 - 1026, 2005.
- ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; ÇELİKÇAPA, S. **Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite.** Journal of Hazardous Materials B, 116, 135–145, 2004.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. **Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso.** Química Nova, v. 28, 3, 433-437, 2005.
- Ed. Prentice Hall International, 8ª ed, London, 1997.
- ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. **The removal of textile dyes by diatomite earth.** Journal of Colloid and Interface. Science, v. 282, 314-319, 2005.
- FU, Y., VIRARAGHAVAN, T. **Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised Aspergillus niger fungal biomass.** Water SA, v. 29, 465-473, 2003.
- FU, Y., VIRARAGHAVAN, T. **Fungal decolorization of dye wastewaters: a review.** Bioresource Technology, v. 79, 251-262, 2001.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis: revisão.** Química Nova, v. 23, 71-78, 2000.
- HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação / floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 7, 30-36, 2002.
- HO, Y. S., McKAY, G. **Sorption of dyes and cooper ions onto biosorbents.** Process Biochemistry, v. 38, 1047-1061, 2003.
- KUMARI, K., ABRAHAM, T. E. **Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast.** Bioresource Technology, v. 98, 1704–1710, 2007
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, 78-82, 2002.
- MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms,**
- MAURYA, N. S., MITTAL, A. K., CORNEL, P., ROTHER, E. **Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH.** Bioresource Technology, v. 97, 512–521, 2006.
- PURVES, W. K., SADAVA, D., Orians, G. H., HELLER, H. C. **Vida. A Ciência da Biologia.** 6.ed – Artmed, Porto Alegre, 2002.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids.** Academic Press 1999
- TATARKO, M., BUMPUS, J. A. **Biodegradation of Congo Red by Phanerochaete chrysosporium.** Water Res., v. 32, 1713-1717, 1998.
- TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L.; **Microbiologia,** 6.ed – Artmed, Porto Alegre, 2000.
- VIEIRA, M.G.A.; OISIOVICI, R.M.; GIMENES, M.L.; SILVA, M.G.C. **Biosorption of chromium(VI) using a Sargassum sp. packed-bed column.** Bioresource Technology 99 (2008)
- VIJAYARAGHAVAN, K.; MAO, J.; YUN, Y. **Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized Corynebacterium glutamicum: Batch and column studies.** Bioresource Technology 99 (2008)
- WU, J.; YU, H. **Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized Phanerochaete chrysosporium biomass in fixed-bed column.** Chemical Engineering Journal 138 (2008)