

APLICAÇÃO DE BIOMASSA FÚNGICA PARA BIOSSORÇÃO DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA

¹Diego Sanguino, ²Andressa Jenifer Rubio Luciano, ²Gabriela Magdalena Sartorelli da Silva Margonar, ³Natália Ueda Yamaguchi, ⁴Edneia Aparecida de Souza Paccola,

¹Acadêmico do curso de Agronomia, Centro Universitário de Maringá – Unicesumar. Bolsista PIBIC/Unicesumar. diegosanguino1997@hotmail.com

²Mestranda colaboradora do programa de pós-graduação em Tecnologias Limpas – Unicesumar. andressajrubio@gmail.com

²Mestranda colaboradora do programa de pós-graduação em Tecnologias Limpas – Unicesumar. Gabartorelli1@gmail.com

³Co-orientadora, Doutora, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR. Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. natalia.ueda@unicesumar.edu.br

⁴Orientadora, Doutora, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR. Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. edneia.paccola@unicesumar.edu.br

RESUMO

O crescimento populacional e industrial acarretou uma maior contaminação dos ecossistemas. As técnicas convencionais de descontaminação (precipitação, troca iônica e métodos eletroquímicos) são onerosas e, na maioria das vezes, possuem pouca eficiência de descontaminação para teores baixos de poluentes. Uma alternativa para o processo de tratamento de efluentes contendo pigmentos é a biossorção que pode ser realizada por diversos biossorbentes, tais como a biomassa fúngica. Seguindo este contexto o presente trabalho objetivou estudar a biossorção do corante azul de metileno em biomassa fúngica. O basidiomiceto foi coletado e através de métodos instrumentais, como esterilização e multiplicação do micélio fúngico, para secagem formando uma biomassa a qual foi submetida a estudos de adsorção conduzidos em sistema em batelada em temperatura ambiente e avaliados através dos modelos de Langmuir e Freundlich. Desta forma, foi verificado que a biomassa fúngica de granulometria 28-42 mash, adsorvendo de 92 a 98 % o azul de metileno. Na análise dos estudos cinéticos, os resultados obtidos observou-se que a velocidade de remoção do corante foi maior no início do estudo, devido à maior área superficial do biossorbente disponível; contudo, a remoção relativamente rápida e o alcance de um ponto de equilíbrio em um período de tempo relativamente curto, indicam que o adsorbente possui eficiência. Desta forma, foi verificado que a biomassa fúngica se apresenta como uma eficiente alternativa no processo de adsorção do corante azul de metileno. Desta forma, obtém-se uma solução simples e de baixo custo como alternativa para efluentes de indústrias contaminados com corantes.

PALAVRAS-CHAVE: Basidiomicetos; Biossorbente; Cinética; Isoterma.

1 INTRODUÇÃO

O equilíbrio ambiental está ligado a diversos fatores, incluindo o balanço nas cadeias alimentares, nas quais os microrganismos, principalmente os fungos, que ocupam papel de destaque como decompositores. Esses organismos se nutrem por absorção, sendo capazes de produzir enzimas que os tornam aptos a utilizar como fonte de carbono e energia uma ampla gama de substratos, tanto de alto e baixo peso molecular. O processo tecnológico de biorremediação utiliza sistemas biológicos para tratar a poluição e restaurar a qualidade ambiental por meio da degradação ou absorção de poluentes (SILVA; ESPOSITO, 2010). 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 (BISHNOI e GARIMA, 2005; ROCHA et al., 2005).

Muitos são os processos utilizados para o tratamento de efluentes, entre eles se encontra o processo de biossorção, técnica que utiliza diferentes biomassas (fungos, bactérias, algas etc.) na remoção, retenção ou recuperação de metais pesados. Alguns estudos realizados visando a biossorção de metais pesados pelo emprego de biomassas

fúngicas têm demonstrado o potencial destes micro-organismos em relação à sua grande 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, podendo ser usados em processos de tratamento de efluentes (JAVAID; BAJWA; JAVAID, 2010; MARANDI, 2011; PALLU, 2006).

Biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica quando realizado por biomassa morta, no qual as forças físico-químicas promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa, através de diversos mecanismos (BRASIL et al., 2007; SOUZA et al., 2008; VOSS & THOMAS, 2001). Este processo 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 (MORENO-CASTILLA et al., 2000).

Os mecanismos subjacentes à biossorção dependem de diversos fatores como a composição química da parede celular do biossorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal (MALKOC & NUHOGLU, 2006). 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 (GRAZZIOTTI et al., 2001; LAKSHMARAJ et al., 2009).

Como os corantes são amplamente utilizados em diversas indústrias para dar acabamentos finais em vários produtos industrializados, há uma grande geração de efluentes contaminados com esses compostos, gerando um problema de poluição. O tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes tem recebido uma atenção considerável em estudos ambientais (GOODELL, 2004).

Os fungos são micro-organismos que crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa. Além do mais, são considerados bons biossorventes devido à composição química de suas paredes celulares, que são compostas por vários grupos químicos responsáveis por atrair e reter 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 (GUPTA e RASTOGI, 2009).

Os fungos apresentam uma série de características que os tornam interessantes para a aplicação em sistemas de biorremediação, como capacidade de crescer sob condições de estresse ambiental; seu modo de crescimento, induzido quimiostaticamente em direção à fonte de carbono orgânico, através do alongamento e da ramificação das hifas, que permite a colonização de grandes áreas e o sistema de biodegradação fúngica, realizado por enzimas extracelulares. Dessa forma o contato superficial com o contaminante é otimizado, aumentando sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, sua biodegradação. (CHANDER; ARORA; BATH, 2004).

Estudos indicam que fungos basidiomicetos degradadores de lignina são eficientes na degradação de diversos compostos, apresentando alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados (KAMIDA et al., 2005).

A adsorção tem sido muito empregada no tratamento de efluentes industriais contendo corantes, pois é um processo de alta eficácia, simples, livre de lodos, e não exige altos investimentos iniciais, uma vez que o corante é retirado da fase aquosa e transferido para uma fase sólida, ou seja, para o material adsorvente (CARDOSO, 2010). Ainda, há um crescente interesse em encontrar adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes de solução aquosa (GOODELL, 2004). Entre os adsorventes alternativos,

podem ser citados: microorganismos tais como fungos e bactérias (AKSU,2008), matéria orgânica carbonizada não ativada (WANG, 2007) e resíduos agrícolas (PAVAN, 2007).

A busca por adsorventes alternativos, principalmente a partir de recursos naturais, foi pioneira por Tsezos e Volesky no início da década de 1980. Até à data, foram realizados vários estudos. A maioria se concentrou em encontrar adsorventes não convencionais incluindo os métodos mais eficazes. Dado que muitos estudos têm sido dedicados à biossorção de diferentes poluentes, esta pesquisa ainda é prevalente e necessária devido às seguintes razões (Kosasih et al., 2010): diferentes tipos de biomassa contêm tipos distintos de grupos funcionais de forma que o mecanismo de ligação do metal bem como a biossorção que afetam os parâmetros em cada caso é diferente; os materiais de biomassa são heterogêneos na medida em que suas composições químicas dependem em grande parte de sua origem, tipo, variação sazonal, localização geográfica; vários mecanismos de ligação ao contaminante ocorrem durante o processo de sorção; abundantemente disponível; atualmente, o uso de biossorvente não foi ampliado e aplicado para remoção de contaminantes na indústria.

As possíveis aplicações do complexo de enzimas ligninolíticas presentes nos fungos basidiomicetos têm sido alvo de grande interesse acadêmico e industrial, devido à sua capacidade de biodegradar uma série de poluentes tóxicos e recalcitrantes, como DDT, pesticidas organoclorados e vários corantes sintéticos. Estas enzimas encontram diversas aplicações na área ambiental e agrônômica. (DURAN; ESPOSITO, 2000; WESENBERG; KYRIAKIDES; AGATHOS, 2003).

Neste trabalho foi avaliada a capacidade da biomassa fúngica de Basidiomicetos como biossorvente na remoção do corante azul de metileno, com objetivo de criar nova alternativa para o tratamento de efluentes indústrias.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O basidiomiceto foi coletado em troncos de árvores em áreas urbanas, o píleo foi retirado e lavado previamente com solução de hipoclorito de sódio em diferentes concentrações, 10, 20 e 40% por 10 minutos, e posteriormente, foram lavadas com água destilada estéril e então cortado ao meio. Os fragmentos do micélio fúngico foi repicado em placas de Petri com meio BDA (ágar batata dextrose) e então mantidos em BOD a 25°C durante dez dias. O micélio foi repicado em meio BD (batata dextrose) líquido foram então incubados em *shaker* com 180 rpm a temperatura de 23°C ± 2 por 7 dias.

Para a preparação do biossorvente, a biomassa produzida do fungo foi filtrada e lavada com água deionizada por três vezes. Após a lavagem, a biomassa foi seca em estufa a temperatura de 105°C por 24 horas, posteriormente moída até obtenção de um pó fino que foi submetido a peneiras de 12, 20, 28, 42 e 65 mash.

Os estudos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando 50 mg de biossorvente em 50 mL de solução do corante azul de metileno (05 ppm) em um erlenmeyer de 125mL e a 25°C, utilizando *shaker* com agitação de 200 rpm, as amostras foram agitadas por intervalos de tempo de 5 minutos a 24 horas. A quantidade de corante adsorvida na massa fúngica foi calculada pela equação:

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V$$

Na qual C_i (mg L⁻¹) é a concentração inicial do azul de metileno na solução, C_f (mg L⁻¹) é a concentração do azul de metileno remanescente na solução após o contato com o biossorvente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do material do biossorvente (MONTANHER, 2009). A quantificação de C_e foi verificada no espectrofotômetro.

Para o estudo cinético, foi utilizado 50 mg de massa fúngica e adicionado à 50 mL da solução com corante (05 mg L^{-1}), as misturas foram agitadas por intervalos de cinco minutos a 24 horas. Após o tempo de contato as misturas foram filtradas e as concentrações de azul de metileno remanescentes foram determinadas. Para obter as isotermas de adsorção, soluções de concentrações de 10, 15 e 20 mg L^{-1} do corante azul de metileno foram preparadas em água destilada. Alíquotas de 50 mL dessas soluções foram misturadas com 50 mg de massa fúngica. As misturas foram colocadas em *shaker* (15°C , 30°C e 40°C) com agitação 150 rpm pelo melhor tempo determinado com o estudo da adsorção. Após o tempo de contato as misturas foram filtradas e as concentrações de azul de metileno remanescentes foram determinadas e verificadas de acordo com os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para determinar a quantidade de corante remanescente do azul de metileno foi utilizado um espectrofotômetro e realizado uma curva de calibração, para posteriormente analisar os resultados obtidos com a adsorção. Para determinar as concentrações finais de azul de metileno nas soluções após o efeito da adsorção, utilizou-se a equação da reta obtida através da curva de calibração (Tabela 1).

Tabela 1: Concentrações e absorvância

Absorbância	Concentração
0	0
0,078	1
0,143	2
0,346	4
0,776	10
1,654	20

Fonte: Dados do autor.

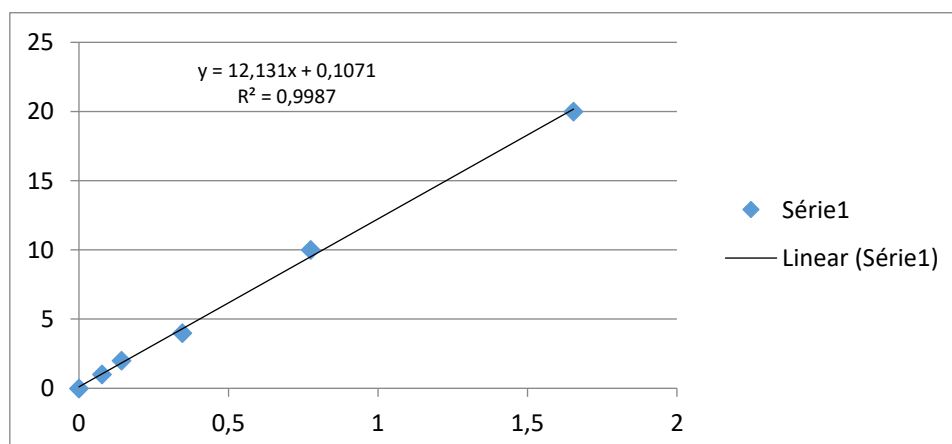


Gráfico 1: Curva de calibração do azul de metileno no comprimento de onda de 664nm.

Fonte: Dados do autor.

Foi analisado diferentes granulometrias utilizadas e caracterizado os resultados das mesmas na adsorção do azul de metileno (Quadro 1) e avaliado as porcentagens de remoção média correspondentes (Gráfico 2).

Tabela 1: Resultados da adsorção do azul de metileno pelo bioissorvente de acordo com a granulometria.

Amostras	Granulometria	Amostras	Absorbância	Concentração	Remoção (%)	Remoção Média (%)	qe=
12	12 a 20	12A	0,037	0,56	92,87	93,34	7,24
		12B	0,031	0,48	93,80		7,32
20	20 a 28	20A	0,037	0,56	92,87	93,10	7,24
		20B	0,034	0,52	93,34		7,28
28	28 a 42	28A	0,040	0,59	92,40	95,52	7,21
		28B	0,000	0,11	98,63		7,69
42	42 a 65	42A	0,056	0,79	89,92	89,84	7,01
		42B	0,057	0,80	89,76		6,99
Azul de metileno	--	azul de metileno	0,634	7,80			

Fonte: Dados do autor

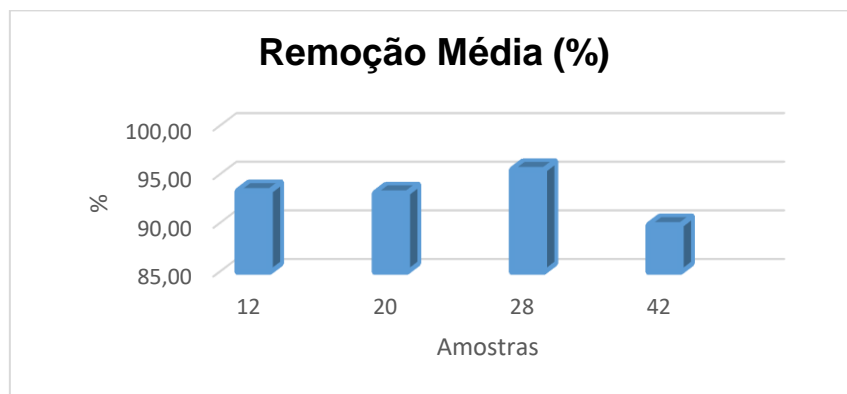


Gráfico 2: Porcentagem da remoção média do azul de metileno pela massa fúngica bioissorvente de acordo com a granulometria.

Fonte: Dados do autor.

Observa-se que as granulometrias diferentes do bioissorventes não influenciaram diretamente na pesquisa, visto que apresentou resultados semelhantes com diversas granulometrias. Com tudo, o melhor resultado ficou com a amostra 28, que possuía granulometria de 28-42, aonde foi utilizado peneira com o *mash* 28.

Estudos que utilizavam o azul de metileno como um efluente para ser adsorvido, também comprovam que as granulometrias empregadas nos adsorventes não estabeleceram diferenças significativas entre elas. Seguindo os estudos, a casca de mandioca em diferentes granulometrias empregadas para adsorver o corante azul de metileno não obteve diferenças significativas na adsorção. (RUBIO, A. J.; 2017),

Na análise dos estudos cinéticos, no quadro 2 e no gráfico 3 foi possível observar que para a adsorção do azul de metileno, onde utilizou-se 50 ml do corante na concentração de 05 ppm com 50 mg da massa fúngica (20-28 mash), onde variou o tempo de cinco minutos a 24 horas, apresentou uma variância na adsorção do corante, sendo possível quantificar o tempo onde o bioissorvente não adsorveu mais o corante. Com os resultados obtidos no estudo da cinética, observa-se que a velocidade de remoção foi maior no início

do estudo, devido à maior área superficial do bioissorvente disponível; contudo, a remoção relativamente rápida e o alcance de um ponto de equilíbrio em um período de tempo relativamente curto, indicam que o adsorvente possui eficiência. Observa-se que com 4 horas de contato do bioissorvente com o azul de metileno, não houve variâncias significativas na remoção do corante, com isso pode-se dizer que o sistema entrou em equilíbrio.

As adsorções possuem tempo de equilíbrio diferentes, dependendo do adsorvente e do composto a ser adsorvido. O tempo de equilíbrio é um fator muito importante nos estudos de adsorção, sendo fundamental saber quanto tempo que o adsorvente leva para alcançar sua capacidade máxima de adsorção (RUBIO, A. J., 2017).

Tempo (h)	Absorção A	Absorção B	Média abs.	Concentração	Remoção (%)
0	0,63	0,63	0,634	7,79	
0,08	0,15	0,17	0,160	2,04	74,84
0,025	0,14	0,16	0,146	1,87	76,97
0,5	0,09	0,08	0,081	1,08	87,30
1	0,06	0,09	0,075	1,01	88,24
2	0,07	0,08	0,074	0,99	88,40
3	0,08	0,07	0,075	1,01	88,17
4	0,04	0,03	0,037	0,55	94,16
6	0,04	0,04	0,041	0,59	93,61
8	0,04	0,05	0,046	0,66	92,74
24	0,04	0,03	0,036	0,53	94,40

Quadro 2: Resultados do estudo da cinética, com a variância do tempo de contato da massa fúngica (20-28 mash) com o azul de metileno.

Fonte: Dados do autor.

Em geral, as paredes celulares dos fungos contêm uma percentagem muito elevada de conteúdo de polissacarídeo (80-90%). Alguns íons inorgânicos, proteínas, lipídios e polifosfatos também são encontrados. A quitina, um ingrediente comum da parede celular fúngica, é forte, mas flexível, contendo polissacarídeo contendo nitrogênio, resíduos de N-acetilglucosamina. (Volesky 2007; Verma et al. 2013).

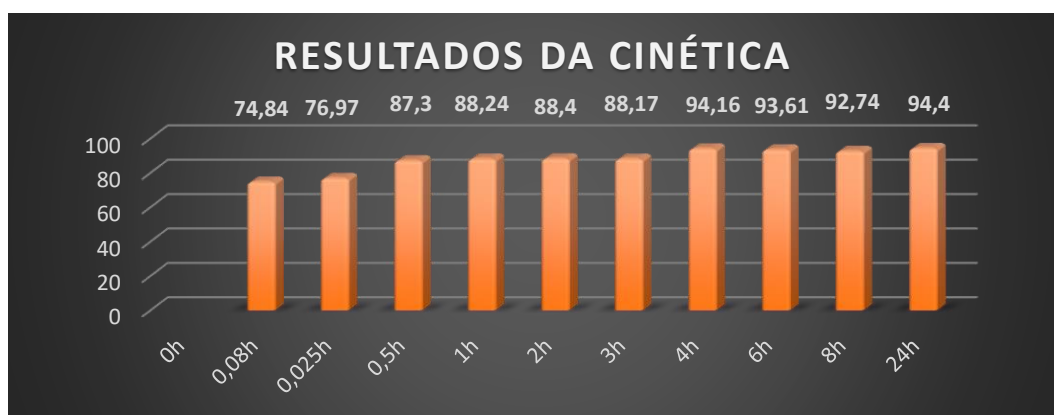


Gráfico 3: Resultados do estudo da cinética, com a variância do tempo de contato do bioissorvente com o azul de metileno.

Fonte: Dados do autor.

Curiosamente, muitos grupos funcionais carregados negativamente atuam como locais doadores durante a biossorção, que têm a capacidade de se ligar com numerosos cátions de metal. Esses grupos incluem carboxil (RCOO^-), hidroxil (HO^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato e grupos amino (Volesky 2007; Verma et al. 2013). Diferentes mecanismos físico-químicos ou uma combinação de vários processos (tais como troca iônica, complexação, coordenação, quelatação, adsorção e interação eletrostática) podem estar envolvidos (Volesky 2001; Wang e Chen 2009) durante a ligação passiva da biomassa fúngica.

Esses fatores são representativos para demonstrar o potencial de adsorção dos fungos em influentes, tais como foram demonstrados no estudo.

4 CONCLUSÕES

A biomassa deste Basidiomiceto apresenta grande potencial para a adsorção de azul de metileno, podendo-se considerar este material como uma alternativa economicamente viável, visto que é de fácil obtenção e apresentam custos reduzidos de produção, em comparação aos outros materiais adsorventes.

Outro ponto que deve ser destacado é a importância ambiental do material adsorvente, visto que o mesmo pode ser produzido de forma sustentável e renovável, e consequentemente auxiliando na solução do problema que é o tratamento eficiente de efluentes contendo azul de metileno.

REFERÊNCIAS

BISHNOI, N.R.; GARIMA, A. Fungus – an alternative for bioremediation of heavy metal containing wastewater: a review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, n. 2, p. 93-100. Disponível em:

<https://pdfs.semanticscholar.org/e5a9/5cef54bca7541affd2b857c3af9237db8405.pdf>.

Acesso em 10 mar. 2017.

BRASIL, J.L. *et al.* 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**, v. 30, n. 3, p. 548-553. Disponível em:

http://www.quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1682. Acesso em 10 marc.

2017.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. 2010, 54f.

Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química.

Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A. *et al.*; Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations.

Hydrometallurgy 60:129–141. 2001. doi:10.1016/S0304-386X(00)00195-X. Disponível

em:

https://www.researchgate.net/publication/223787679_Biosorption_of_heavy_metals_by_Sphaerotilus_natans_An_equilibrium_study_at_different_pH_and_biomass_concentrations.

Acesso em: 20 marc. 2018

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 91f. Dissertação (Mestrado). 2004 – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Acesso em: 20 marc. 2018.

GRAZZIOTTI, P. H. *et al.* Tolerância de fungos ectomicorrízicos a metais pesados em meio de cultura adicionado de solo contaminado. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 839-848, Dec. 2001. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832001000400007&lng=en&nrm=iso)

[06832001000400007&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832001000400007&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 20 marc. 2018.

GUPTA, V.K. & RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 396-402. 2009. Disponível em:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18691812>. Acesso em 20 marc. 2018.

KOSASIH A.; FEBRIANTO, J.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*).

Journal of Hazardous Materials. v. 180:366-74, 2010. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410004863>. Acesso em 20

marc. 2018.

MONTANHER, Silvana F.; **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009, 156 f.

Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

Acesso em: 20 marc. 2018.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, V.M.; CARRASCO-MARIN, F.; Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995-2001. Disponível em: <http://hera.ugr.es/doi/15020344.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2010.

RUBIO, A. J.; SILVA, I. Z. ; GASPAROTTO, A. F. ; PACCOLA, E. A. S. ; SILVA, C. N. ; EMANUELLI, I. P. ; BERGAMASCO, R. ; YAMAGUCHI, N. U. . Removal of Methylene Blue Using Cassava Bark Residue. **Chemical Engineering Transactions**, v. 65, p. 751-756, 2018. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/18/65/126.pdf>. Acesso em 25 ago. 2019.

Tsezos M, Volesky B.; Biosorption of uranium and thorium. **Biotechnology and Bioengineering**. 1981;23:583-604. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bit.260230309>. Acessado em: 31 jul. 2019.

VOSS, Marcio; THOMAS, Robert Wayne Stefen Phillip. Sorção de cobre e manganês por bactérias rizosféricas do trigo. **Cienc. Rural**, Santa Maria , v. 31, n. 6, p. 947-951, Dec. 2001 . Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782001000600004&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 31 jul. 2019.