

ADSORÇÃO DE ÍNDIGO CARMIM EM BIOMASSAS MORTAS DE *ASPERGILLUS NIGER*

ADSORPTION OF INDIGO CARMINE ON DEAD BIOMASS OF *ASPERGILLUS NIGER*

KARINA OLIVEIRA CHAVES

Graduanda de Tecnologia em Processos Químicos, CEFETCE

CARLO RANNYÊR LOPES MONTEIRO

Tecnólogo em Gestão Ambiental, CEFETCE. Mestrando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), UFC

CELLI RODRIGUES MUNIZ

Bacharela em Ciências Biológicas, UFC. Mestre em Tecnologia de Alimentos, UFC. Professora da Área de Química e Meio Ambiente, CEFETCE

RAIMUNDO BEMVINDO GOMES

Bacharel em Engenharia de Alimentos, UFC. Mestre em Engenharia Civil, UFPB. Professor da Área de Química e Meio Ambiente, CEFETCE

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

Bacharel em Engenharia Química, UFC. Doutor em Física, UFC. Professor da Área de Química e Meio Ambiente, CEFETCE

Recebido: 29/01/08 Aceito: 18/08/08

RESUMO

As indústrias têxteis geram efluentes ricos em corantes durante toda a sua cadeia produtiva. Neste estudo, ensaios cinéticos foram realizados utilizando biomassas mortas de *Aspergillus niger*, diferentemente tratadas, como adsorvente para a remoção de índigo carmim a partir de soluções aquosas. Ensaio cinético com carvão ativado comercial também foi realizado para comparação. Os resultados obtidos indicam que a biomassa fúngica sem tratamento algum foi capaz de remover 95% do índigo carmim da solução aquosa, remoção equivalente àquela obtida pelo carvão ativado comercial. Os experimentos mostraram que os tratamentos ácidos melhoraram consideravelmente a cinética da remoção do corante, não influenciando, contudo, a capacidade adsorptiva máxima do material. Os tratamentos salinos e alcalinos diminuíram tanto a capacidade máxima quanto a cinética de adsorção.

PALAVRAS-CHAVES: *Aspergillus niger*, adsorção, índigo carmim, remoção de corante.

ABSTRACT

Textile industries produce effluents rich in dyes throughout its production chain. In this study, kinetic experiments were carried using the dead and treated biomass of *Aspergillus niger* for indigo carmine removal from the synthetic aqueous solutions of this dye. A kinetic run with activated carbon was also carried for comparison. The obtained results suggest that non-treated fungal biomass has been capable of remove 95% of carmine indigo from the aqueous solutions. This removal was similar to that obtained with activated carbon. The results also indicate that acid treatments considerably improve the kinetic of the dye removal, but they are not influenced the maximum adsorptive capacity of the adsorbent. Moreover, saline and alkaline treatments decreased both the maximum capacity and the kinetic of adsorption.

KEYWORDS: *Aspergillus niger*, adsorption, carmine indigo, removal of dye.

INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são geradoras de uma significativa quantidade de despejos aquosos altamente poluidores do meio ambiente, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (Paschoal, Tremiliosi-Filho, 2005). Diversos problemas são inerentes às características dos efluentes

têxteis, especialmente a dificuldade de remoção, no tratamento, da cor intensa causada pela presença de corantes oriundos dos processos de tingimento e acabamento.

Os corantes indigóides são os de maior uso na indústria têxtil, com aplicações também na indústria de papel e celulose e indústria alimentícia. Os indigóides possuem uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais

estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes.

Um dos mais satisfatórios processos de tratamento de efluentes aquosos, inclusive com baixo custo relativo e certa facilidade operacional, são os processos adsorptivos, visto que a adsorção pode, em princípio, manter grandes vazões e produzir efluentes de

alta qualidade (Leal et al, 2004; Erdem, Çölgeçen, Donat, 2005; Gupta, Ali, Saini, 2005). Dentre tais processos, os processos bioessortivos, que utilizam as propriedades especiais da superfície de bactérias, leveduras, fungos e algas para adsorver diferentes tipos de contaminantes, também podem ser utilizados na recuperação ou descarte ambientalmente correto de efluentes têxteis. Os principais atrativos da bioessorção são a alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo e bom desempenho de remoção (Aksu, 2005).

Dessa forma, o presente estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do índigo carmim, a partir de uma solução aquosa sintética, utilizando biomassa fúngica inativa de *Aspergillus niger*, bem como a influência de tratamentos químicos sobre a cinética do processo adsorptivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção e tratamento da biomassa fúngica

A espécie fúngica *Aspergillus niger* utilizada neste estudo 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. A cepa isolada foi inoculada e incubada 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 150 mL de Caldo *Sabouraud* Dextrose (DIFCO®). Os erlenmeyers foram postos sob agitação em banho termostatizado tipo Dubnoff a 200 rpm, numa temperatura de 28°C, por 72h, para crescimento do micélio. Após esse período, o micélio se desenvolveu em forma de grânulos (*pellets*) de tamanho entre 3 e 5 mm. Todo o cultivo foi conduzido sob condições assépticas. 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.

Diversos estudos têm mostrado que processos de tratamento da biomassa morta podem aumentar a capacidade de adsorção do bioessorvente (Fu, Viraraghavan, 2001). Os tratamentos

podem consistir do contato da biomassa com compostos orgânicos ou inorgânicos, tais como ácidos, bases ou sais. Deste modo, procurando-se avaliar a capacidade de adsorção do bioessorvente fúngico previamente produzido após tratamentos ácidos, básicos e salinos, a biomassa autoclavada foi dividida em oito alíquotas (tipos) e tratadas conforme apresentado e enumerado a seguir: (a) lavagem com bastante água destilada (alíquota sem tratamento químico); (b) imersão em 100mL de solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L durante 1 hora; (c) imersão em 100mL de solução de HCl 0,2 mol/L durante 1 hora; (d) imersão em 100mL de solução de NaOH 0,1 mol/L durante 1 hora; (e) imersão em 100mL de solução de NaHCO₃ 0,1 mol/L durante 1 hora; (f) imersão em 100mL de solução de NaCl 0,1 mol/L durante 1 hora; (g) imersão em 100mL de solução de NaOH 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada e posterior imersão em 100mL de solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L durante 1 hora; (h) imersão em 100mL de solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L durante 1 hora, seguida de lavagem abundante com água destilada e posterior imersão em 100mL de solução de NaOH 0,1 mol/L durante 1 hora.

Em seguida, as biomassas tratadas foram lavadas com água destilada em abundância para remover o excesso da solução do tratamento. Estas lavagens somente eram concluídas quando o pH do líquido de lavagem se encontrava em faixa neutra. Por último, as biomassas eram filtradas e levadas para estufa a 65°C ±5°C durante 48 horas para completa secagem da mesma. Após

esta etapa, as biomassas se encontravam prontas para serem utilizadas como bioessorventes.

Ensaio de bioessorção

Os ensaios para avaliação da cinética do processo de bioessorção, bem como da capacidade máxima adsorptiva seguiram o método de imersão padrão em banho finito (Rouquerol, Rouquerol, Sing, 1999). Para a realização dos ensaios de cinética, uma solução aquosa sintética do corante índigo carmim PA (C.I. 73.015), marca VETEC, foi preparada numa concentração de 50 mg/L. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Processos e Análises Químicas do CEFETCE, utilizando um conjunto de erlenmeyers 500 mL vedados contendo 400 mL da solução de corante índigo carmim recém preparada e aproximadamente 0,3 g das biomassas avaliadas. O sistema permanecia em temperatura ambiente e constante agitação utilizando-se agitadores e barras magnéticas.

As concentrações de corante durante os ensaios de adsorção foram quantificadas por espectroscopia de absorção molecular, utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS da marca Shimadzu®, modelo 1601 PC. No desenvolvimento da metodologia espectrofotométrica, os espectros de absorção na região do visível de soluções com 10 a 50 mg/L de índigo carmim, tamponadas para uma ampla faixa de pH (entre 4 e 10) foram determinados. A Figura 1 apresenta os espectros em diferentes valores de pH para as soluções com 50 mg/L do corante.

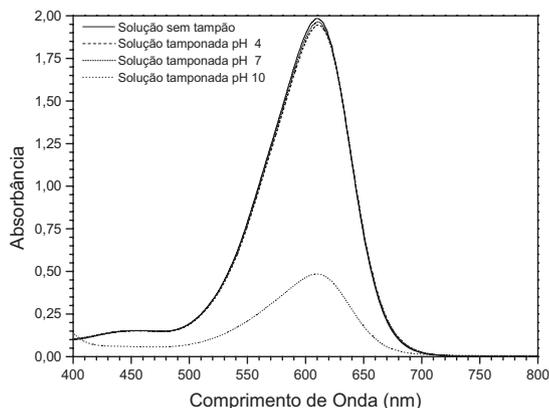


Figura 1 – Espectros de absorção de uma solução 50 mg/L de índigo carmim sem tampão (pH 6,2) e tamponadas para pH 4, 7 e 10

Verifica-se para tais soluções que a absorvância máxima ocorre em comprimento de onda (λ_{\max}) 610 nm. Percebe-se também que em pH ácido não há variação nas absorvâncias, enquanto que para soluções básicas daquele corante há uma diminuição considerável da absorvância da solução no λ_{\max} . Assim, somente seria necessário tamponar alíquotas retiradas das células de bioadsorção no caso destas tornarem-se básicas.

Adsorção comparativa utilizando carvão ativado comercial

Sob as mesmas condições experimentais dos ensaios de bioadsorção, foram realizados ensaios de cinética de adsorção utilizando carvão ativado comercial como adsorvente comparativo, haja vista que este possui elevada capacidade de adsorção, sendo bastante utilizado atualmente no tratamento de efluentes industriais têxteis. Para isso, fizeram-se contatar 400mL da solução aquosa do corante índigo carmim numa concentração de 50mg/L com 0,3g de um carvão ativado comercial.

Caracterização das biomassas

Para a caracterização das biomassas avaliadas neste estudo, foram determinados: os pontos de carga zero (PZC), os espectros de infravermelho e as eletromicrografias de varredura.

O PZC é definido como o pH em que a superfície da biomassa fúngica possui carga neutra, correspondendo na prática 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 é descrita por Regalbutto et al (2004).

A biomassa morta também foi analisada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), para avaliação dos grupos funcionais presentes na superfície do material. Para isso, pastilhas contendo 5 mg da biomassa e 200mg de KBr foram preparadas para análise em espectrômetro FTIR Shimadzu 8500.

Amostras das biomassas fúngicas diferentemente tratadas ainda foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura objetivando visualizar o efeito causado pelo tratamento

químico nas características ultra-estruturais do material. O emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi efetuado de acordo com o procedimento de Kitajima (1997) em Microscópio Eletrônico de varredura da ZEISS-DSM 940 A.

Avaliação da variação do pH durante os experimentos

O pH é fator muito importante na remoção de cor (Fu e Viraraghavan, 2001). O pH afeta não somente a capacidade de bioadsorção, mas também a coloração da solução de índigo carmim. Por esta razão, durante todos os ensaios de cinética o potencial hidrogeniônico foi acompanhado através do pHmetro digital, marca Bell, modelo W3B, a fim de verificar a sua variação durante o processo bioadsorção, bem como a necessidade de tamponar as alíquotas retiradas do sistema bioadsorção para a determinação da concentração da solução de corante durante os ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da biomassa

Os espectros FTIR obtidos para a biomassa morta de *Aspergillus niger*, conforme mostrado na Figura 2, indicam que as amostras são constituídas principalmente de polissacarídeos, apresentando predominantemente grupos hidroxilados, carboxilados e aminados, como esperado para a parede celular fúngica.

As eletromicrografias obtidas para as biomassas antes e após os tratamentos são apresentadas na Figura 3. Observa-se que após as etapas de autoclavagem e secagem em estufa, o micélio se apresentou profuso e abundante com hifas longas e cruzadas. As eletromicrografias das biomassas tratadas com os ácidos (H_2SO_4 0,1 mol/L e HCl 0,2 mol/L) mostram um micélio com grandes espaços vazios e poros entre as hifas miceliais, sendo, portanto, capazes de influenciar positivamente na cinética de bioadsorção, pois podem aumentar a superfície de contato da biomassa com a molécula do corante. O tratamento com $NaOH$ 0,1 mol/L resultou num micélio coalescido e apresentan-

do pequenas rugosidades. O tratamento com $NaHCO_3$ 0,1 mol/L resultou em um micélio bastante aglutinado, formando uma massa única e com poucas reentrâncias e concavidades. Após o tratamento com $NaCl$ 0,1 mol/L, o micélio fúngico mostrou-se intumescido, porém, coalescido, formando uma massa contínua com reentrâncias e concavidades. A eletromicrografia obtida após o tratamento com $NaOH$ 0,1 mol/L seguida por H_2SO_4 0,1 mol/L mostra um equilíbrio entre hifas colapsadas e hifas soltas, com presença de espaços vazios. As eletromicrografias da biomassa tratada com H_2SO_4 0,1 mol/L seguido de $NaOH$ 0,1 mol/L mostra colapso das hifas, formando portanto uma massa única, porém com menos poros e reentrâncias comparadas a biomassa tratada primeiramente com a base e em seguida com o ácido.

A partir dos ensaios de PZC realizados e apresentados na Figura 4, observa-se que os tratamentos ácidos não alteraram o PZC da biomassa fúngica estudada (cerca de 7,1), conquanto que os tratamentos básicos aumentam o PZC, e assim a faixa de pH com que a superfície deveria melhor interagir corantes aniônicos.

Ensaio cinéticos

Os resultados obtidos a partir dos ensaios cinéticos de bioadsorção, em temperatura ambiente, utilizando as biomassas diferentemente tratadas, são apresentados nas Figuras 5 e mostram que os tratamentos químicos influenciam tanto a velocidade com que o fenômeno ocorre como também podem influenciar a capacidade máxima de adsorção. A variação do pH durante os ensaios também foi acompanhada e é mostrada na Figura 6.

Pode ser observado que os tratamentos ácidos, mesmo que aplicados após um tratamento básico potencializam a cinética adsorção, enquanto que os tratamentos básicos e salinos diminuem a velocidade com que o corante estudado adsorve na biomassa. Com relação às capacidades de bioadsorção, embora os sistemas com biomassas tratadas com soluções ácidas tenham fornecido valores relativamente maiores, eles se mostraram, em geral, pouco superiores (menos que 10%) quando comparadas às biomassas sem tratamento, nas condições estudadas, considerando-se pouco significativa a

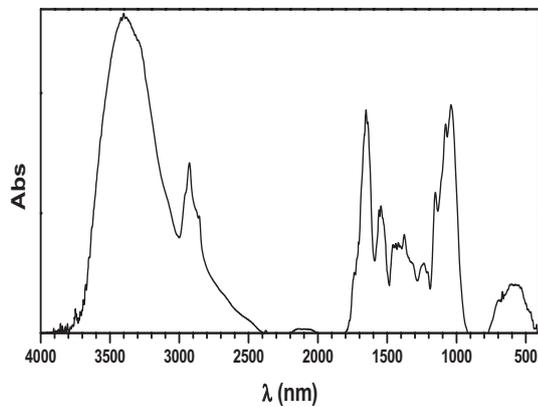


Figura 2 – Espectro infravermelho da biomassa morta não-tratada de *Aspergillus niger*

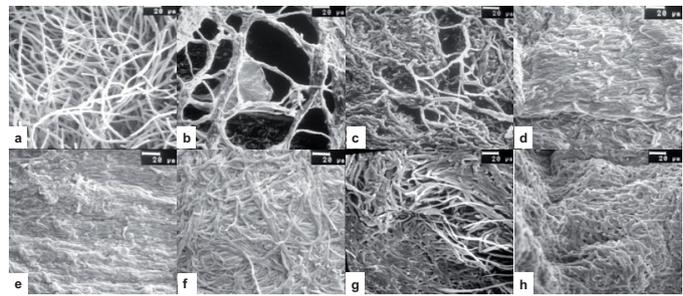


Figura 3 - Eletromicrografias de varredura com aumento de 500 diâmetros das biomassas avaliadas: tratamentos (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)

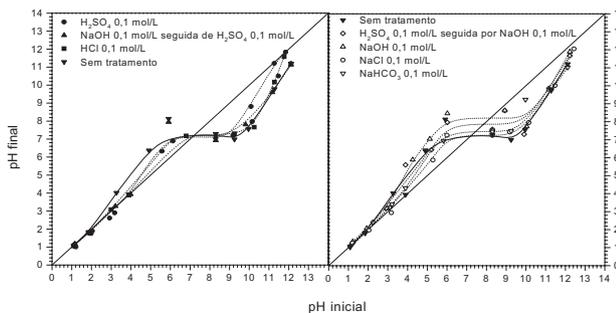


Figura 4 – Curvas obtidas para a determinação do PZC das biomassas avaliadas: Pontos são dados experimentais e linhas mostram tendência visual dos dados

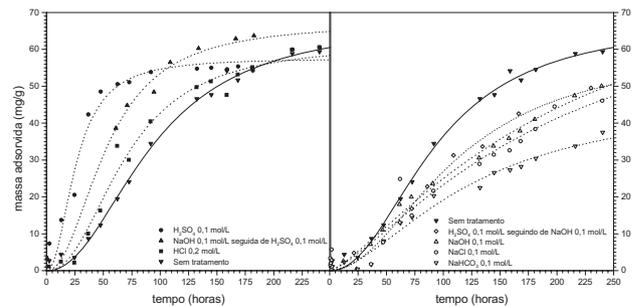


Figura 5 – Biossorção em temperatura ambiente do corante índigo carmim a partir de uma solução aquosa 50 mg/L utilizando a biomassa fúngica inativa após diferentes tratamentos. Pontos são dados experimentais e linhas mostram tendência visual dos dados

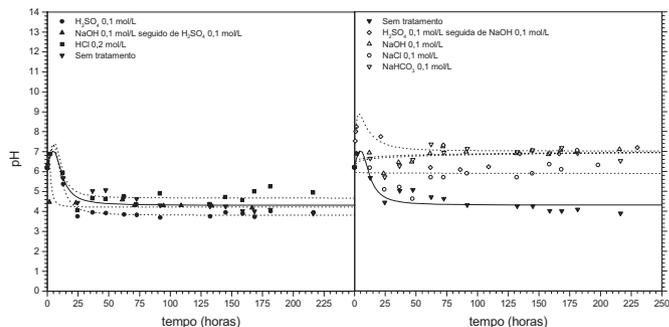


Figura 6 - Acompanhamento do pH durante o processo de biossorção. Pontos são dados experimentais e linhas são curvas de tendência visual para os dados obtidos

melhoria observada para as capacidades máximas. É também notório que os tratamentos básicos no bioadsorvente diminuam significativamente as capacidades máximas de biossorção do índigo.

Também pode ser notado que as soluções de corante em contato com biomassa tratada com soluções básicas, salina ou com ácido-base, variaram seu pH na faixa básica

(7,0 a 9,0), mas mantiveram seu pH, após alguns dias de ensaios, próximo ao pH inicial da solução corante, indicando uma possível troca de prótons durante os momentos iniciais do processo até que se atingisse o equilíbrio iônico do sistema. Já os ensaios com biomassa acidificada, tratada com base-ácido e sem tratamento, tiveram seu pH final inferior ao inicial, produzindo uma mistura final com pH entre 3,5 e 5,0. Mais

uma vez pode-se perceber a ocorrência de uma liberação de prótons oriundo da superfície da biomassa durante o processo adsorptivo. Percebe-se que a interação entre a molécula de corante (um corante aniônico) e o bioadsorvente é predominantemente devido às interações entre as cargas da molécula de corante e presentes na superfície da biomassa, haja vista que para as amostras tratadas diferentemente com bases

e NaCl as capacidades após 240 horas de ensaios variam, ao contrário do que ocorre com os sistemas com biomassas não tratada e tratadas com ácidos, que tendem para uma mesma capacidade adsorviva, quando a carga superficial da molécula é a mesma para todos os biossorventes. Estes resultados confirmam as observações de Maurya et al (2006) e de Fu e Viraraghavan (2001). Além da neutralização das cargas negativas da superfície da biomassa, aumentando a carga superficial líquida positiva da biomassa fúngica, o tratamento com ácidos provocou a formação de inúmeros poros e reentrâncias fato que favoreceu consideravelmente a cinética de biossorção do corante.

Adsorção comparativa utilizando carvão ativado comercial

A cinética de adsorção do carvão ativado ocorreu conforme metodologia aplicada ao ensaio de biossorção com a biomassa fúngica, utilizando 400mL de solução do corante estudado numa concentração de 50mg/L e contactando-a com um carvão ativado comercial. Os resultados estão dispostos graficamente na Figura 7, juntamente com as curvas obtidas para algumas biomassas fúngicas.

Os dados obtidos da cinética do carvão ativado nos mostram que nele o processo de adsorção do corante indigóide é mais lento que o da biomassa tratada com ácido sulfúrico nas primeiras 80 horas de ensaio. Próximo do equilíbrio percebe-se que a massa total adsorvida é cerca de 60mg/g, sendo este valor também atingido nas demais cinéticas de biossorção. Com isso, avaliando a capacidade de remoção do corante, temos que o biossorvente testado possui eficiência semelhante ao adsorvente tradicionalmente utilizado nas grandes indústrias têxteis.

CONCLUSÕES

A biomassa fúngica inativa *Aspergillus niger* submetida a diferentes tratamentos físicos e químicos apresentou elevada capacidade de adsorção para o corante índigo carmim. Foi observado que tais tratamentos são capazes de influenciar tanto negativamente quanto positivamente o processo de biossorção. Os ensaios de cinética utilizando biomassas tratadas com ácidos foram

os que apresentaram melhores resultados, sendo equivalentes aos resultados cinéticos obtidos utilizando-se carvão ativado, indicando ser a biossorção fúngica um processo promissor na remoção de corantes indigóides a partir de efluentes aquosos.

Também, as eletromicrografias nos mostram que os tratamentos ácidos são capazes de gerar espaços vazios como poros e reentrâncias contribuindo de maneira significativa à cinética do processo de adsorção. Durante tal processo, o pH foi monitorado e verificou-se que os tratamentos ácidos deixaram a solução de corante com pH ácido (entre 3 e 5), indicando liberação de prótons da biomassa para a solução, verificando o efeito contrário com os tratamentos básico e salino. Isso faz demonstrar que as interações físicas e químicas, bem como as propriedades ácido-base da superfície do biossorvente e da solução têm papel essencial no mecanismo da adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo suporte financeiro, ao CEFET/CE pela bolsa de Produtividade em Pesquisa (PROAPP) e ao Programa PIBIC/CNPq pelas bolsas IC.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. *The removal of textile dyes by diatomite earth*.

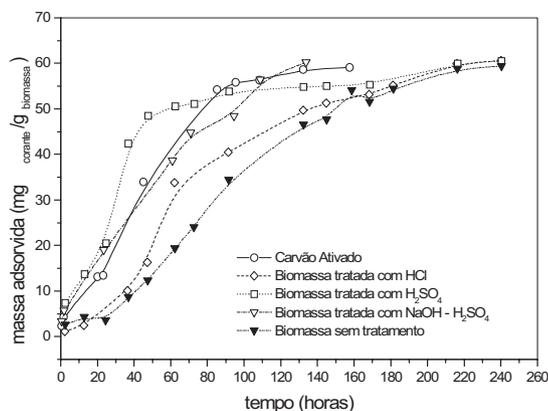


Figura 7 – Comparação entre a adsorção de índigo carmim, em temperatura ambiente, nas biomassas ácidas e sem tratamento, e em carvão ativado comercial

Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 314-319, 2005.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. *Fungal decolorization of dye wastewaters: a review*. Bioresource Technology, v. 79, p. 251-262, 2001.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. *Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, p. 3655-3664, 2005.

KITAJIMA, E.W. *Curso Introductório de Microscopia Eletrônica de Varredura*. Piracicaba: ESALQ/USP, 1997.

LEAL, C.C.A. et al. *Avaliação dos processos de tratamento do mesocarpo do coco verde para a remoção do corante remazol black B por adsorção em efluentes líquidos*. In: ANAIS DO XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Natal – RN, 2004.

MAURYA, N.S. et al. *Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH*. Bioresource technology, v. 97, p. 512-521, 2006.

PASCHOAL, F.M.M.; TREMILIOSI-FILHO, G. *Aplicação da Tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais*. Química Nova, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

REGALBUTO, J.O.; ROBLES, J.R. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane*. REU 2004 Summer Program. Chicago: University of Illinois, 2004

ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, San Diego, CA: Academic Press, 1999.

Endereço para correspondência:

**Hugo Leonardo de Brito Buarque
DOPQ/GAQMA/CEFETCE
Av. 13 de maio, 2081 - Benfica
60040-531 Fortaleza - CE - Brasil
E-mail: hbruarque@cefetce.br**