

Estudo da Cinética da Sorção de Cromo Hexavalente por Biomassa Fúngica de *Aspergillus ochraceus*

Laion Mairton Costa Sá e José Fábio França Orlanda*

Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABITEC), Universidade Estadual do Maranhão, Centro de Estudos Superiores de Imperatriz (CESI-UEMA), Departamento de Química e Biologia, 65901-480, Imperatriz – MA, Brasil.

Article history: Received: 01 April 2015; revised: 24 October 2015; accepted: 06 November 2015. Available online: 31 December 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i4.727>

Abstract: In this study we evaluated the ability of sorption of fungal biomass of *Aspergillus ochraceus* removal of hexavalent chromium in aqueous medium. The experiments were performed at pH 2 contact time 72 hours, 100 mg of fungal biomass and the equilibrium concentration ranging from 5,0 to 50,0 mg L⁻¹. The results showed that the Freundlich model set to the best experimental data showing high coefficient of Freundlich (Kf = 486,2) and favorably 1/n value, indicating a very high sorption capacity. The biomass showed the presence of polysaccharides, hydroxylated groups, carboxylate and amino able to positively influence the kinetics of biosorption as this may increase the contact surface of the biomass with the molecule of Cr(VI). The results showed that biomass of *Aspergillus ochraceus* has the potential to be used in industrial wastewater treatment systems.

Keywords: toxic metals; Cr(VI); *Aspergillus ochraceus*; biosorption

1. INTRODUCÃO

O uso indiscriminado dos recursos naturais tem causado sérios problemas de contaminação de lençóis freáticos e cursos de água, principalmente devido à poluição química de origem orgânica e inorgânica. A ocorrência de metais potencialmente tóxicos no meio ambiente é um fenômeno perfeitamente natural, uma vez que vários destes são essenciais como micronutrientes aos ciclos biológicos. Entretanto, alguns metais podem ser perigosos para os ecossistemas, devido a sua acumulação nas cadeias tróficas e possibilidade de contaminação dos seres vivos [1].

O cromo é um dos contaminantes inorgânicos mais comumente encontrados nos efluentes industriais. Os íons de cromo podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação, sendo as formas trivalente e hexavalente as mais abundantes na natureza e, consequentemente, as mais presentes em ambientes aquáticos [2-4].

O cromo hexavalente é resultante de produtos e processos industriais, e faz parte dos 129 poluentes mais críticos listados pela Agência Ambiental dos

Estados Unidos da América (EPA) e Agência Internacional para a Pesquisa no Câncer (IARC), como carcinogênico para os seres humanos e animais [5-7].

Vários são os métodos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais potencialmente tóxicos dissolvidos em efluentes líquidos, tais como: precipitação química, tratamento eletroquímico, filtração, troca iônica, adsorção, dentre outros. Entretanto, em alguns casos são ineficientes por inviabilidade técnica e/ou econômica, principalmente quando os metais estão dispostos em concentrações relativamente baixas e em grandes volumes de água [8, 9].

Existe hoje a necessidade do desenvolvimento de biotecnologias como alternativas promissoras para a remoção de cromo, principalmente em efluentes industriais. Dentre as biotecnologias, tem-se destacado o processo de sorção biológica, que utiliza materiais sorventes de origem natural ou biomassas microbianas para remover os contaminantes presentes na maior parte dos efluentes [10-15]. O processo é passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado por biomassa morta. De maneira geral, os mecanismos envolvidos em biossorção,

*Corresponding author. E-mail: ffranca@cesi.uema.br

destacam-se troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização [16].

O mais atraente nesta tecnologia é a combinação de baixo custo de implementação, alta eficiência do mesmo se comparado a alguns processos convencionais, menor custo operacional, possibilidade de regeneração do material sorvente, reutilização do metal sorvido [15-20] e minimização dos resíduos químicos e biológicos [8].

Dentre os diversos materiais utilizados como biomassa, os fungos têm se destacado por sua eficiência na remoção de íons metálicos, em função do rápido crescimento e produção elevada de biomassa. Os fungos filamentosos pertencentes ao gênero *Aspergillus*, tem sido descrito na literatura como tendo a capacidade de provocar a interação de metais potencialmente tóxicos com a biomassa por processos de bioacumulação/sorção biológica, utilizando inativadas [21-26]. No entanto, a eficiência do processo de sorção pode variar consideravelmente dentro da mesma espécie de fungo, pois a capacidade de adsorver metais depende diretamente dos grupos funcionais presentes na superfície celular do microrganismo.

Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar o processo de biosorção de íons crômio (VI) em meio aquoso empregando biomassa fúngica de *Aspergillus ochraceus* como bioadsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Microrganismo

O microrganismo utilizado foi *Aspergillus ochraceus* pertencente à micoteca do Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABITEC), isolada de solo rizosférico com cultivo de *Manihot esculenta* (mandioca) na profundidade de 0 a 25 cm em propriedades rurais localizadas no município de Imperatriz, Maranhão, Brasil.

Produção da biomassa fúngica

O meio de cultura para crescimento da biomassa fúngica de *Aspergillus ochraceus* foi composta de farelo de trigo (4,5 g), extrato de levedura (1,5 g), glicose (1 g), cloreto de amônio (0,5 g), 100 mL de solução salina (0,15 mol L⁻¹) e 900 mL de água destilada [22]. A solução foi aquecida para facilitar a homogeneização, filtrada para retirar partículas residuais dos materiais orgânicos, autoclavada a 121 °C

por 15 minutos e acondicionada em geladeira a 4 °C até o momento das análises.

Os esporos de *Aspergillus ochraceus* foram inoculados em erlenmeyeres contendo 500 mL de meio líquido e mantidos sob agitação em agitador tipo shaker a 200 rpm a temperatura de 28 °C, por sete dias, para crescimento do micélio em forma de grânulos (pellets).

Preparação do biosorvente

A biomassa microbiana produzida pelo fungo *Aspergillus ochraceus* foi inativada em autoclave a temperatura de 121 °C por 30 minutos, filtrada e lavada com água deionizada. Após a lavagem, a biomassa foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas, moída em moinho Marconi MA 630 e utilizada como biosorvente para a realização dos testes [23].

Caracterização do biosorvente fúngico

A caracterização da biomassa fúngica foi realizada utilizando espectroscopia na região do infravermelho com a transformada de Fourier (FTIR), para fornecer informações quanto aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do adsorvente [27]. Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos a partir da dispersão das amostras de biomassa fúngica em pastilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando um espectrômetro FTIR Shimadzu 8500.

Outro método de caracterização utilizado foi à microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de se avaliar a estrutura morfológica na superfície do biosorvente de acordo com Kitajima [28] utilizando Microscópio Eletrônico de varredura da ZEISS-DSM 940 A.

Solução sintética de cromo (VI)

A solução sintética de cromo (VI) foi preparada a partir do reagente sal dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), marca Merck e pureza de 99,9%, com água deionizada, nas concentrações de 0,0625 a 50 mg L⁻¹. O valor do pH foi ajustado utilizando soluções de HCl 0,5 mol.L⁻¹ e NaOH 0,5 mol.L⁻¹.

Quantificação do cromo hexavalente

A quantificação dos íons de cromo hexavalente

nas amostras foi determinada pelo método espectrofotométrico, utilizando-se como agente de complexação o reativo 1,5-difenilcarbazida conforme descrito no Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater [29], utilizando espectrofômetro UV-Vis Femton 800 XI. Na reação são gerados complexos de coloração violeta intensa que absorvem em comprimento de onda de 540 nm.

O limite de detecção (LD) foi calculado pelo parâmetro da curva analítica. Para este cálculo, foram feitas curvas analíticas utilizando soluções padrão contendo Cr(VI) em concentrações decrescentes (0,0625 a 50 mg L⁻¹) e próximas ao limite de detecção. O LD foi considerado como 3 vezes, a razão entre a estimativa dos coeficientes linear e angular da curva analítica [30], de acordo com a equação 1:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: s = coeficiente linear da curva analítica; S = coeficiente angular da curva analítica.

Experimentos de biossorção

Nos testes preliminares foram realizados estudos variando o pH inicial das soluções de Cr(VI), com o objetivo de avaliar o efeito deste parâmetro na adsorção. Amostras de 100 mg da biomassa fúngica de *A. ochraceus* foram colocadas em contato com 25 mL das soluções dos adsorbatos a 25 mg L⁻¹, com valores de pH ajustados numa faixa de 2 a 10 com soluções diluídas de HCl ou NaOH, sob agitação constante de 120 rpm a 25 °C, por 24 h, em um agitador modelo OXY-305.

Conhecido o melhor pH, o estudo cinético foi realizado com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio, variando-se o tempo de contato entre 0 a 100 horas para solução de Cr(VI) na concentração de 25 mg L⁻¹. Os dados experimentais obtidos foram ajustados às equações de quantidades adsorvidas por grama de adsorvente (Equação 2).

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: q (mg g⁻¹) é quantidade adsorvida pelo adsorvente; C_i (mg L⁻¹) é concentração inicial do adsorvato; C_f (mg L⁻¹) é concentração do adsorvato no sobrenadante após a adsorção; V (L) é volume empregado na adsorção e m (g) é massa do bioadsorvente.

A verificação da concentração no equilíbrio foi realizada pela adição de 100,0 mg do adsorvente em 25

mL de solução de Cr(VI), com concentrações iniciais variando entre 0,001 a 100 mg L⁻¹, em agitação constante, pH 2 e no respectivo tempo de equilíbrio.

A isoterma de sorção foi obtida utilizando-se soluções de cromo hexavalente, nas concentrações finais de 5 a 50 mg L⁻¹ em água deionizada, com tempo de agitação de 72 h e uma biomassa fúngica de 100 mg para um volume total de 25 mL.

Todos os ensaios foram realizados em bateladas, em triplicata e, após centrifugação, as concentrações residuais foram determinadas em um espectrofômetro UV-visível Femton 800 XI, no comprimento de onda de 540 nm.

Tratamento estatístico dos dados

Para tratamento dos dados analíticos, o programa estatístico IBM SPSS Statistics Software versão 17.0 foi empregado para obtenção dos parâmetros estatísticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantificação do Cr(VI) em todos os experimentos foi realizada por meio da curva padrão, através de regressão linear, com medidas de absorbâncias realizadas em 542 nm. Na faixa de concentração entre 0,0625 a 50 mg L⁻¹ de Cr(VI) e n = 13, apresentou um coeficiente de correlação (r) igual a 0,99984, desvio padrão de 0,004 e com limite de detecção estimado de 0,880 mg L⁻¹. Obtendo a equação: Absorbância = 0,20751 x concentração de Cr(VI) + 0,05528.

O fenômeno da adsorção ocorre devido à presença de grupos funcionais que constituem o material adsorvente. Desta forma, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foi utilizada para elucidar os grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura da biomassa fúngica de *Aspergillus ochraceus*, como mostra a Figura 1.

Observa-se na Figura 1 que os espectros obtidos apresentam perfil típico esperado para a parede celular fúngica, devido à presença de polissacáideos, grupos hidroxilados, carboxilados e aminados responsáveis pela biossorção de íons metálicos. A banda larga e forte em 3270 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento da ligação O-H. O pico em 2921 cm⁻¹ é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H. de aromáticos. As bandas em 1556 cm⁻¹ são devidas a vibração C-C de anel aromático, e a banda em 1027 cm⁻¹ é devido a vibração

axial de C-O. Os picos em 1744 e 1629 cm^{-1} podem ser

atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O

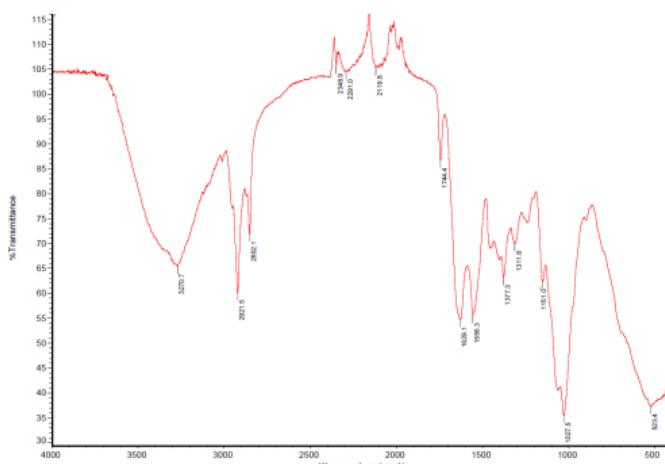


Figura 1. Espectro de infravermelho da biomassa de *A. ochraceus* em pastilha de KBr.

Segundo a literatura, o número de onda da absorção do grupo carbonila em compostos contendo grupamentos éster e carboxila é de aproximadamente 1735 cm^{-1} . As fortes bandas em 10270 cm^{-1} confirmaram a presença de polissacarídeo [31]. É importante notar que não aparecem bandas em torno de 1700 cm^{-1} ; isso indica que aldeídos, cetonas e ésteres estão ausentes ou abaixo do limite de detecção.

Os ácidos carboxílicos (-COOH) possuem o grupo carbonila (C=O) que apresenta banda de absorção característica na região entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Mais especificamente, a carbonila pertencente a um grupo COOH, não ionizado, apresenta banda de absorção na região de 1700 a 1750 cm^{-1} [32, 33].

As micrografias apresentadas na Figura 2 para a biomassa de *Aspergillus ochraceus* revelam que a morfologia do micélio apresenta superfície com sulcos longos, profusos, cruzadas, com grandes espaços vazios, poros e reentrâncias entre as hifas miceliais, sendo, portanto, capazes de influenciar positivamente na cinética de sorção biológica de Cr(VI), proporcionando aumento da afinidade entre o adsorvente e o íon metálico, devido à grande área superficial. De maneira geral, a parede celular de fungos filamentosos é composta por polissacarídeos, como β -glucano, α -glucano, quitina e glicoproteínas, lipídeos, melaninas, polímeros de D-galactosamina e poliuronídeos [34] e é considerada o local de prevalência de sítios de ligação de metais, tais como os grupos químicos acetamido, amido, fosfato, amino, amina, sulfidrila, carboxila e hidroxila [16, 35].

O pH da solução pode ser considerado um dos

parâmetros que mais afetam o processo de biossorção, uma vez que a variação do pH da solução influencia na carga presente na superfície da biomassa (ionização de grupamentos funcionais presentes na superfície fúngica), especiação dos metais, competição entre prótons e íons metálicos para os sítios de ligação à biomassa. Os dados da sorção de cromo hexavalente em função do pH para a biomassa fúngica de *Aspergillus ochraceus*, estão apresentados na Figura 3.

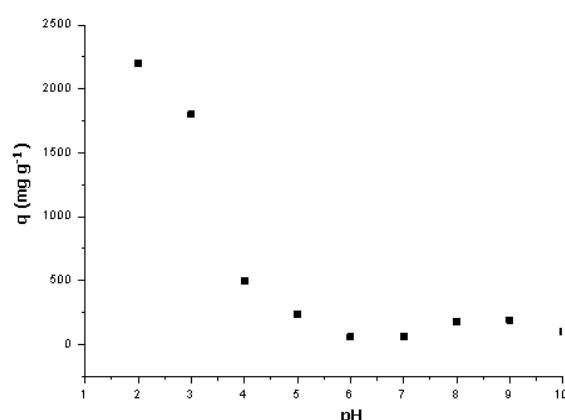


Figura 3. Efeito do pH na biossorção de Cr(VI) por biomassa de *A. ochraceus* (Concentração: 25 mg L^{-1} , Temperatura = 30 °C).

Diante dos resultados obtidos na Figura 3, o melhor desempenho na sorção do Cr(VI) manteve-se na faixa de pH entre 2 e 3, sendo mais expressivo em pH 2, com capacidade de adsorção de 2.200 mg g^{-1} na concentração adicionada de 25,0 mg L^{-1} . Em pHs mais baixos a adsorção do metal é maior, isto pode ser

explicado devido ao protonamento dos grupos funcionais da biomassa e aumento da densidade de

carga negativa na superfície da célula, proporcionando afinidade com metal [36].

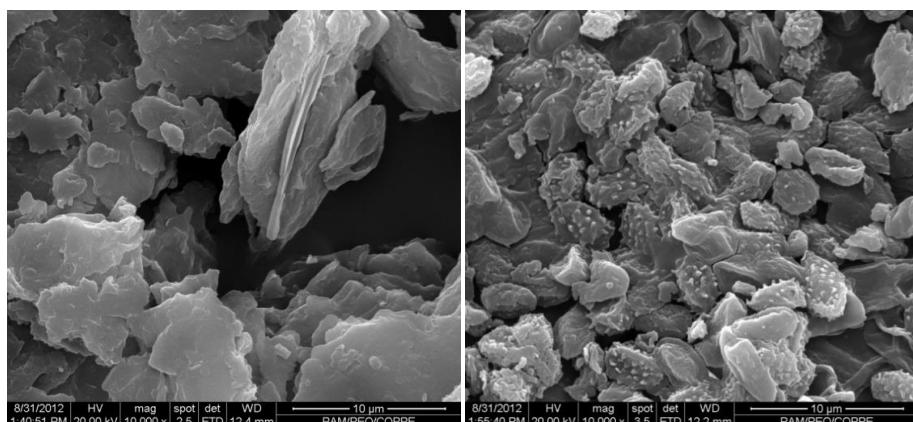


Figura 2. Eletromicrografias de varredura com aumento de 500 diâmetros da biomassa de *A. ochraceus*.

No entanto, para valores de pH iguais ou maiores que 6, a remoção de Cr(VI) por *A. ochraceus* não foi eficiente, devido a formação de hidróxidos que inibem o contato do metal com a biomassa [37]. Desta forma, estes valores são desconsiderados, pois a precipitação de complexos metálicos deve ser evitada durante experimentos de sorção, uma vez que a distinção entre adsorção e precipitação na remoção metálica seria difícil [38]. Com isso, todos os ensaios de sorção foram realizados em valores de pH 2, minimizando erros de quantificação quanto à remoção de metal pela biomassa em estudo.

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, entre eles o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na sorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), além do metal envolvido no sistema de sorção. O objetivo deste estudo foi determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre a biomassa e a solução de Cr(VI) fosse atingido, como mostra a Figura 4.

Através da Figura 4 pode-se verificar que o tempo de equilíbrio para a sorção de Cr(VI), ocorreu em duas fases. Uma fase inicial rápida, contribuindo significativamente para a captação do íon metálico presente em solução, atingindo o equilíbrio em 72 horas, devido à existência de grande quantidade de sítios vazios para a adsorção e uma segunda fase, mais lenta e constante. Na segunda fase, a quantidade de sítios de adsorção diminui e começam a existir a presença das forças repulsivas das moléculas do metal já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção

nos sítios restantes.

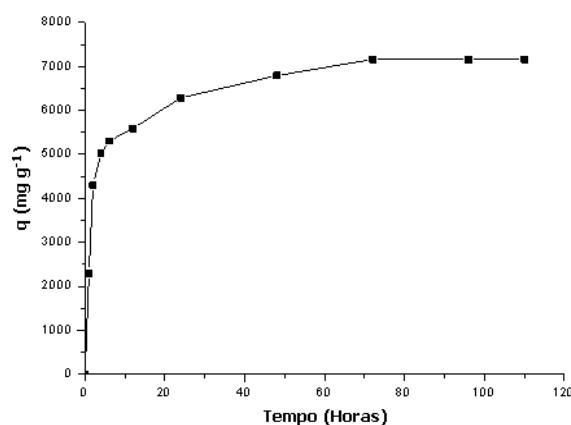


Figura 4. Efeito do tempo sobre a sorção de Cr(VI) (Concentração: 25 mg L⁻¹, Temperatura = 30 °C e pH 2).

Este comportamento com sorção inicial rápida seguida de um período mais lento é típico para a sorção de metais que não envolvem nenhuma reação de energia, mas com uma interação puramente físico-química entre a biomassa e a solução do metal [39]. A fase inicial rápida pode envolver adsorção física ou troca iônica na superfície celular e subsequente fase mais lenta pode envolver outros mecanismos, como a complexação, microprecipitação ou a saturação dos sítios de ligação [9].

Quanto mais rapidamente atingir o equilíbrio, maior é a importância prática, pois podem ser utilizados reatores com volumes menores, obtendo-se assim, maior eficiência e economia do processo. A

rápida adsorção sugere que a sorção biológica do cátion do metal é, na maior parte, um processo de superfície, em que o cátion do metal é limitado aos grupos quimicamente ativos da superfície da parede da célula fúngica [40, 41].

A relação da quantidade de Cr(VI) sorvida (q) em função das concentrações de equilíbrio (C_e), estão representados na Figura 5.

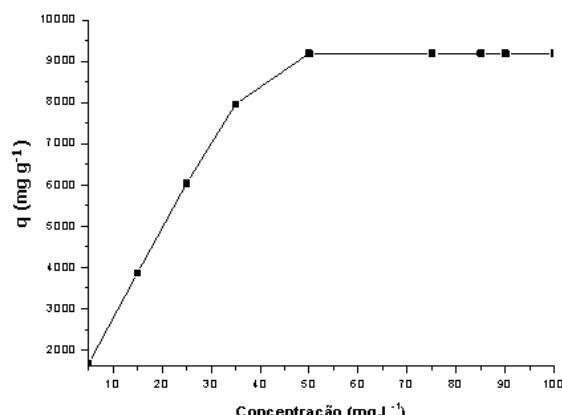


Figura 5. Quantidade de Cr(VI) sorvida (q) em função da concentração no equilíbrio. (Concentração: 5 a 100 mg L⁻¹, Temperatura = 30 °C e pH 2).

Analizando os dados da Figura 4 é possível observar que até a concentração sorvida de 9,000 mg g⁻¹ de Cr(VI), que corresponde à concentração adicionada de 50 mg L⁻¹, ainda existiam sítios de sorção capazes de interagir com o cromo hexavalente. Em concentrações acima de 50 mg L⁻¹, ocorreu saturação dos sítios de adsorção e praticamente todo o cromo adicionado permaneceu no sobrenadante sem ser sorvido.

Este comportamento pode estar ligado a vários fatores tais como: a) alterações nas interações eletrostáticas (b) em altas doses de sorventes biológico os íons metálicos em solução podem ser insuficientes para cobrir todos os sítios de adsorção, resultando então na depreciação da capacidade de captação específica; c) outro possível fator é a formação de agregados celulares, os quais minimizam a área superficial das células disponíveis para a sorção, por haver interferência entre os sítios de ligação [42, 43].

Os estudos de equilíbrio da sorção de Cr(VI) foi processado utilizando modelo de isoterma de adsorção. O modelo utilizado foi o Freundlich que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que ficam na solução (C), a uma temperatura constante [44].

A isoterma de Freundlich está baseada na sorção em superfícies heterogêneas, e é dada pela Equação 3; onde: q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g⁻¹) e a concentração do adsorvado no equilíbrio (mg L⁻¹); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Linearizando a Equação 3 obtemos a Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{Equação 3})$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{Equação 4})$$

Os dados obtidos da sorção para Cr(VI) em função de sua concentração inicial pela biomassa fúngica de *A. ochraceus*, estão apresentadas na Figura 5.

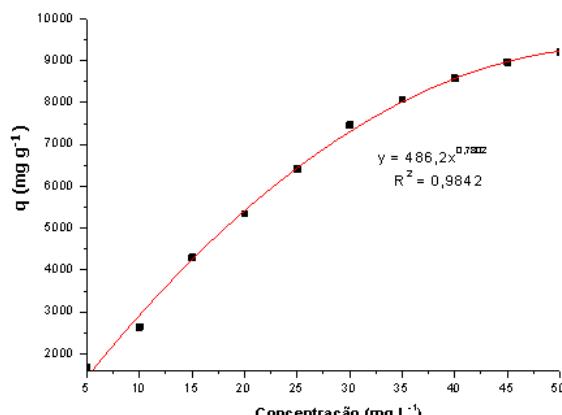


Figura 5. Isoterma de sorção de Cr(VI) ajustada pelo modelo de Freundlich (Concentração: 5 a 50 mg L⁻¹, Temperatura = 30 °C e pH 2).

Como mostrado na Figura 5, os dados de adsorção de Cr(VI) pela biomassa fúngica se ajustaram ao modelo de isoterma de Freundlich ($q = 486,2C_e^{0,7802}$), uma vez que os coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9842. O alto valor do coeficiente de Freundlich encontrado ($K_F = 486,2$), indica que a capacidade de sorção da biomassa fúngica é muito elevada.

A isoterma de sorção encontrada enquadra-se no tipo-L, de acordo com a classificação proposta por Giles *et al.* [45], indicando uma alta afinidade da biomassa em relação ao metal. Com isso, a isoterma permitiu descrever a relação entre as concentrações, em solução e em fase sólida, e obter os valores de K_F e n de maneira adequada a sorção, mesmo apresentando limitações para concentrações muito elevadas [45].

Os valores de 1/n podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável [46, 47]. No caso da biomassa em estudo, o valor de 1/n foi de 0,7802, podendo-se considerar que a adsorção de cromo hexavalente na biomassa foi favorável. Quanto maior o valor de 1/n maior a tendência dos valores experimentais se ajustarem ao modelo de Freundlich.

O modelo de Freundlich propõe que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente [48]. Teoricamente, esse

comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos [49, 50]. Este modelo ainda sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície do adsorvente vai se tornando coberta pelo soluto [51].

A capacidade de adsorção atingida neste trabalho para a biomassa de *Aspergillus ochraceus* apresentou valores superiores aos outros tipos de biomassas já estudadas e descritas na literatura, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Capacidade de biossorção de Cr(VI) por diversos sorventes biológicos.

Sorventes	[Cr(VI)] _{Inicial} em (mg L ⁻¹)	Capacidade de Sorção (mg g ⁻¹)	Referências
<i>Aeromonas caviae</i>	5–350	69,95	[52]
<i>Agaricus bisporus</i>	50–125	8,00	[53]
Alga verde <i>Spirogyra</i>	5	14,7	[54]
<i>Aspergillus niger</i>	400	117,33	[55]
<i>Neurospora crassa</i>	250	15,85	[56]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	25–400	62	[57]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	125	8,40	[58]
<i>Rhizopus nigricans</i>	50–500	123,45	[59]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	100	4,30	[60]
<i>Zoogloea ramigera</i>	25–400	3	[61]
<i>Aspergillus ochraceus</i>	50	9,000	Esta Pesquisa

A partir do presente estudo, foi verificado que a biomassa de *Aspergillus ochraceus* apresentou capacidade de adsorção de 9,000 mg g⁻¹ para a concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹, a pH 2,0. A elevada capacidade de retenção em relação aos demais adsorventes descritos na literatura [52–61] pode estar atribuída a formação de complexos do íon metálico de superfície com os grupos funcionais sobre os sorventes biológicos protonados, tais como -COOH, -NH₂, e -SO₃H ou promover oxidação dos grupos álcool secundários presentes no biossorvente, enquanto são transformados em Cr(III). O Cr(III) formado é capaz de sofrer reações de troca iônica com íons de metais alcalinos que estão inicialmente ligado para os sorventes.

Em estudos realizados por Park et al. [62], o mecanismo proposto para remoção de Cr(VI) por biomaterial, é através de mecanismos diretos e indiretos de redução. No mecanismo de redução direta, o Cr(VI) é reduzido diretamente para Cr(III) na fase aquosa por contato com os doadores de elétrons presente nos grupos funcionais do sorvente (tais como -COOH, -NH₂ ou -SO₃H). Em seguida o Cr(III) forma complexos com os biomateriais ou permanece em fase aquosa. No mecanismo de redução indireta consiste em

três passos; (I) a ligação aniónica do Cr(VI) para os grupos positivamente carregados presentes na superfície do biossorvente, (ii) a redução de Cr(VI) a Cr(III) mediante grupos doadores de elétrons adjacentes, e (iii) a liberação de Cr reduzida (III) na fase aquosa devido à repulsão eletrônica entre os grupos carregados positivamente e o Cr(III), ou a complexação do reduzido Cr(III) com grupos adjacentes. Os grupos amino e carboxílico podem fazer parte da reação (i) de mecanismo II [63]. À medida que o pH da solução aquosa fase é reduzido, uma grande quantidade de íons H⁺ pode facilmente coordenar-se com os grupos amino e carboxílico presentes sobre a superfície do sorvente. Assim, um pH baixo faz com que o biomaterial superfície mais positiva. Quanto mais positivo for a superfície carga do biomaterial, mais rapidamente a taxa de Cr(VI) a remoção a partir da fase aquosa, uma vez que a ligação de Cr(VI) espécies de íon aniónicos com o carregado positivamente grupos é reforçada. Um pH baixo também acelera o redox das reações em ambos os mecanismos I e II, uma vez que os prótons participar nesta reação. Por outro lado, se houver um pequeno número de grupos doadores de elétrons no biomaterial ou prótons na fase aquosa, o crómio ligado para a

superfície biomaterial pode permanecer no estado hexavalente. Com isso, uma porção de mecanismos I e II depende o sistema de biossoro (solução de pH, temperatura e espécies no biomaterial, bem como o biomaterial e Cr(VI), concentrações, etc.).

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a possibilidade de utilização da biomassa de *Aspergillus ochraceus* como material biossorvente, sendo uma boa opção promissora para o tratamento de efluentes líquidos contendo Cr(VI), de modo que esta técnica pode ser utilizada na etapa final de tratamento de efluentes em adição às tecnologias existentes, no sentido de se reduzir os custos finais de tratamento de efluentes contendo metais e atender às exigências das legislações ambientais vigentes.

4. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos pode-se verificar que a biomassa fúngica de *Aspergillus ochraceus*, utilizada como biossorvente, foi capaz de remover íons metálicos de Cr(VI) de soluções aquosas sintéticas. Os estudos de sorção mostraram que os dados experimentais, se ajustaram bem ao modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de interação entre adsorvente e adsorvato ocorre em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. Os coeficientes de Freundlich ($K_f = 486,20$ e $1/n = 0,7802$) revelaram alta capacidade de interações com grupos funcionais hidroxilados, carboxilados e aminados presentes na biomassa de *A. ochraceus*.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA pelo financiamento do projeto.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Santos-Encheandia, J.; Prego, R.; Cobelo-Garcia, A.; Millward, G. E. *Mar. Chem.* **2009**, 117, 77. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Bertagnolli, C.; Uhart, A.; Dupin, J.; Silva, M. G. C.; Guibal, E. *J. Chem. Eng. J.* **2014**, 237, 362. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Šillerová, H.; Chraſtný, V.; Čadková, E.; Komárek, M. *Chemosphere* **2014**, 95, 402. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Ullah, I.; Nadeem, R.; Iqbal, M.; Manzoor, Q. *Ecol. Eng.* **2013**, 60, 99. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Bulgariu, D.; Bulgariu, L. *Bioresour. Technol.* **2011**, 103, 489. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Chaisuwan, T.; Komalwanich, T.; Luangsukrerk, S.; Wongkasemjit, S. *Desalination* **2011**, 256, 108. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Krishnani, K. K.; Ayyappan, S. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, 188, 59. [\[CrossRef\]](#)
- [8] He, J.; Chen, J. P. *Bioresour. Technol.* **2014**, 160, 67. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Gupta, V. K.; Rastogi, A. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 163, 396. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Bhatti, H. N.; Amin, M. *Ecol. Eng.* **2013**, 51, 178. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Saqib, A. N. S.; Waseem, A.; Khan, A. F.; Mahmood, Q.; Khan, A.; Habib, A.; Khan, A. R. *Ecol. Eng.* **2013**, 51, 88. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Inyang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Zimmerman, A. R.; Pullammanappallil, P.; Cao, X. *Bioresour. Technol.* **2012**, 102, 6273. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Omorogie, M. O.; Babalola, J. O.; Unuabonah, E. I.; Gong, J. R. *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 576. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Zuo, X.; Balasubramanian, R.; Fu, D.; Li, H. *Ecol. Eng.* **2012**, 49, 186. [\[CrossRef\]](#)
- [15] He, J.; Chen, J. P. *Bioresour. Technol.* **2014**, 160, 67. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Gadd, G. M. *New Phytologist* **1993**, 124, 250. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Tsekova, K.; Todorova, D.; Ganeva, S. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2010**, 64, 447. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Javanbakht, V.; Zilouei, H.; Karimi, K. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, 65, 294. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Luo, J.; Xiao, X.; Luo, S. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**, 20, 1104. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Velmurugan, N.; Hwang, G.; Sathishkumar, M.; Choi, T. K.; Lee, K. J.; Oh, B. T.; Lee, Y. S. *J. Environ. Sci. (China)* **2010**, 22, 1049. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Amirnia, S.; Ray, M. B.; Margaritis, A. *Chem. Eng. J.* **2015**, 264, 863. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Lira, R. K. S. Biorremediação do inseticida carbofuran mediado por ação de fungos. [Work of completing the course.] Maranhão, Brazil: Universidade Estadual do Maranhão, 2012.
- [23] Souza, J. I.; Schoenlein-Crusius, I. H.; Pires-Zottarelli, C. L. A.; Schoenlein, N. C. *Acta Bot. Bras.* **2008**, 22, 217. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Coreño-Alonso, A.; Solé, A.; Diestra, E.; Esteve, I.; Gutiérrez-Corona, J. F.; Reyna López, G. E.; Fernández, F. J.; Tomasini, A. *Bioresour. Technol.* **2014**, 158, 188. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Mungasavalli, D. P.; Viraraghavan, T.; Jin, Y. C. *Colloids Surfaces A; Physic Chem. Eng. Aspects.* **2007**, 301, 214. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Khambhaty, Y.; Mody, K.; Basha, S.; Jha, B. *Chem. Eng. J.* **2009**, 145, 489. [\[CrossRef\]](#)
- [27] Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [28] Kitajima, E. W. Curso Introdutório de Microscopia Eletrônica de Varredura. Piracicaba: ESALQ/USP, 1997.
- [29] APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- [30] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e

- Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.
- [31] Tan, G.; Yuan, G.; Liu, Y.; Xiao, D. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 740. [\[CrossRef\]](#)
- [32] Kappor, A.; Viraraghavan, T. *Bioresour. Technol.* **1997**, *61*, 221. [\[CrossRef\]](#)
- [33] Drake, L. R.; Lin, S.; Rayson, G. D. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 110. [\[CrossRef\]](#)
- [34] Alexopoulos, C. J.; Mims, C. W.; Blackwell, M. *Introductory Mycology*. New York, John Wiley and Sons, 1996. [\[CrossRef\]](#)
- [35] Volesky, B.; Holan, Z. R. *Biotechnol. Prog.* **1996**, *11*, 235. [\[CrossRef\]](#)
- [36] Kaçar, Y.; Arpa, Ç.; Tan, S.; Denizli, A.; Genç, Ö.; Arıca, M. Y. *Process Biochem.* **2002**, *37*, 601. [\[CrossRef\]](#)
- [37] Amini, M.; Younesi, H. *CLEAN - Soil, Air, Water* **2009**, *37*, 776. [\[CrossRef\]](#)
- [38] Schieler, S.; Volesky, B. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 3049. [\[CrossRef\]](#)
- [39] Cruz, C. C. V.; Costa, A. C. A.; Henriques, C. A.; Luna, A. S. *Bioresour. Technol.* **2004**, *91*, 249. [\[CrossRef\]](#)
- [40] Ofter, R.; Yerachmiel, A.; Shmuel, Y. *Water Environment Research.* **2003**, *75*, 246-253. <http://dx.doi.org/10.2175/106143003X141033>
- [41] Klen, M. R. F. Estudo do Equilíbrio da Biossorção Monocomponente e Multicomponente dos íons Cobre, Zinco e Cádmio pela Biomassa Pré-Tratada de Alga Marinha *Sargassum filipendula*. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- [42] Donmez, G.; Aksu, Z. *Process Biochem.* **1999**, *35*, 135. [\[CrossRef\]](#)
- [43] Barrow, N. J. *J. Soil Sci.* **1978**, *29*, 447. [\[CrossRef\]](#)
- [44] Li, Y. H.; Di, Z.; Ding, J.; Wu, D.; Luan, Z.; Zhu, Y.; *Water Res.* **2005**, *39*, 605. [\[CrossRef\]](#)
- [45] Giles, C. H.; Mcevans, T. H.; Nakhwa, S. N. *J. Chem. Soc.* **1960**, *3*, 3973. [\[CrossRef\]](#)
- [46] Porpino, K. K. P. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. [Master's thesis.] João Pessoa, Brazil: Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2009. [Link] http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Karina_Karla.pdf
- [47] Lázaro, D. A.; Mansur, M. B.; Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; Rocha, S. D. F. *Int. J. Chem. Eng.* **2008**, *1*, 289.
- [48] Yamamura, A. P. G.; Yamaura, M. Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, Santos, 2005. CD-ROM.
- [49] Tavares, M. H.; Porpino, V. L.; Fernandes, K. G. D. *Quim. Nova* **2013**, *36*, 272. [\[CrossRef\]](#)
- [50] Hameed, B. H.; Rahman, A. A. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 576. [\[CrossRef\]](#)
- [51] Alcântara, M. A. K.; Camargo, O. A. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)* **2001**, *58*, 567. [\[CrossRef\]](#)
- [52] Loukidou, M. X.; Zouboulis, A. I.; Karapantsios, T. D.; Matis, K. A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *242*, 93. [\[CrossRef\]](#)
- [53] Ertugay, N.; Bayhan, Y. K. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 432. [\[CrossRef\]](#)
- [54] Gupta, V. K.; Shrivastava, A. K.; Jain, N. *Water Res.* **2001**, *35*, 4079. PMID: 11791837[PubMed - indexed for MEDLINE]
- [55] Khambhaty, Y.; Mody, K.; Basha, S.; Jha, B. *Chem. Eng. J.* **2009**, *145*, 489. [\[CrossRef\]](#)
- [56] Tunali, S.; Ismail, K.; Akar, T. *Miner. Eng.* **2005**, *18*, 681. [\[CrossRef\]](#)
- [57] Prakasham, R. S.; Sheno, Merrie, J.; Sheela, R.; Saswathi, N.; Ramakrishna, S. V. *Environ. Pollut.* **1999**, *104*, 421. [\[CrossRef\]](#)
- [58] Nourbakhsh, M.; Sag, Y.; Ozer, D.; Aksu, Z.; Kutsal, T.; Caglar, A. *Process Biochem.* **1994**, *29*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- [59] Sudha, B. R.; Abraham, T. E. *Water Res.* **2002**, *36*, 1224. [\[CrossRef\]](#)
- [60] Yang, L.; Chen, J. P. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 297. [\[CrossRef\]](#)
- [61] Chen, J. P.; Yang, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9931. [\[CrossRef\]](#)
- [62] Park, D.; Yun, Y. S.; Jo, J. H.; Park, J. M. *Water Res.* **2005**, *39*, 533. [\[CrossRef\]](#)
- [63] Park, D.; Lim, S. R.; Yun, Y. S.; Park, J. M. *Chemosphere* **2007**, *70*, 298. [\[CrossRef\]](#)