

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
ESCOLA DE AGRONOMIA

GLALBER LUIZ DA ROCHA FERREIRA

**BIOSSORÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR  
BIOMASSA FÚNGICA E BACTERIANA**

Goiânia

2016



**Termo de Ciência e de Autorização para Disponibilizar as Teses e Dissertações Eletrônicas (TEDE)  
na Biblioteca Digital da UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás-UFG a disponibilizar gratuitamente através da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações – BDTD/UFG, sem resarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**  Dissertação  Tese

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

Autor(a):	Glanber Luiz da Rocha Ferreira		
CPF:	090.950.617-52	E-mail:	glalberocha@gmail.com
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?		<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não
Vínculo Empre- gatício do autor	Professor da rede estadual de educação de Goiás (SEDUCE-GO); Instrutor de educação profissional do SENAI-GO.		
Agência de fomento:	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás		Sigla: FAPEG
País:	Brasil	UF:	GO
CNPJ:	08.156.102/0001-02		
Título:	Biosorção de crômio hexavalente por biomassa fúngica e bacteriana.		
Palavras-chave:	Metais pesados, Cr (VI), crômio hexavalente, biosorventes, biosorção.		
Título em outra língua:	Biosorption of hexavalent chromium by fungal and bacterial biomass.		
Palavras-chave em outra língua:	heavy metals, Cr(VI), hexavalent chromium, biosorbents, biosorption.		
Área de concentração:	Microbiologia		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	29/08/2016		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Alimentos		
Orientador(a):	Francielo Vendruscolo		
CPF:	027.712.869-20	E-mail:	francielo@hotmail.com
Co-orientador(a):	Nelson Roberto Antoniosi Filho		
CPF:	122.412.838-94	E-mail:	nlliantoniosi@gmail.com

**3. Informações de acesso ao documento:**

Liberação para disponibilização?<sup>1</sup>  total  parcial

Em caso de disponibilização parcial, assinale as permissões:

Capítulos. Especifique: \_\_\_\_\_

Outras restrições: \_\_\_\_\_

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O Sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e/ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Assinatura do(a) autor(a)

Data: 26/12/2016

<sup>1</sup> Em caso de restrição, esta poderá ser mantida por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Todo resumo e metadados ficarão sempre disponibilizados.

GLALBER LUIZ DA ROCHA FERREIRA

**BIOSSOÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR  
BIOMASSA FÚNGICA E BACTERIANA**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Francielo Vendruscolo

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Rocha Ferreira, Glalber Luiz da  
Biossorção de crômio hexavalente por biomassa fúngica e  
bacteriana [manuscrito] / Glalber Luiz da Rocha Ferreira, Francielo  
Vendruscolo, Nelson Roberto Antoniosi Filho. - 2016.  
LXXX, 80 f.

Orientador: Prof. Dr. Francielo Vendruscolo; co-orientador Dr.  
Nelson Roberto Antoniosi Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola  
de Agronomia (EA), Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos, Goiânia, 2016.

Bibliografia. Anexos.

Inclui siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Metais pesados. 2. Cr(VI). 3. Crômio hexavalente. 4.  
biossorventes. 5. biossorção. I. Vendruscolo, Francielo. II. Antoniosi  
Filho, Nelson Roberto. III. Vendruscolo, Francielo, orient. IV. Antoniosi  
Filho, Nelson Roberto, co-orient. V. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
MESTRADO

GLALBER LUIZ DA ROCHA FERREIRA

“Biossorção de crômio hexavalente por biomassa fúngica e bacteriana”.

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 29 de agosto de 2016, pela Banca  
Examinadora constituída pelos membros:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Franciello Vendruscolo".

Prof. Dr. Franciello Vendruscolo  
Presidente/PPGCTA/EA/UFG

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Nelson Roberto Antoniosi Filho".

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho  
Membro – IQ/UFG/Co-orientador

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Flávio Alves da Silva".

Prof. Dr. Flávio Alves da Silva  
Membro – PPGCTA/EA/UFG

Fernanda Ferreira Freitas

Profa. Dra. Fernanda Ferreira Freitas  
Membro – IQ/UFG

## **DEDICATÓRIA**

Faço essa dedicatória ao único que é digno de receber a honra, a glória, o louvor, a adoração e a majestade (Judas 1:25): Jesus Cristo, sendo o Rei dos reis e Senhor dos senhores (Apocalipse 19:16), o Alfa e o Ômega (Apocalipse 22:13), o autor e consumador da fé (Hebreus 12:2). “Porque Dele, por meio Dele e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém”. (Romanos 11:36). E as minhas rainha e princesas, Aline, Luísa e Beatriz, respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

Sempre achei esta a pior parte da tese para escrever, talvez porque a vida não se coloca em análise de regressão e não é pelo valor que descobrimos a significância das pessoas na nossa trajetória.

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

“é meu tudo, é meu senhor, é meu amigo, meu intercessor, meu braço forte, meu conselheiro maravilhoso, meu grande eu sou, eu não sou nada sem ti, eu não vivo sem ti, sem tua presença eu morro, como eu te amo, como eu te quero, sim eu me prosto aos seus pés, a minha vida eu te consagro, tudo que tenho é totalmente teu, tudo que sou é totalmente teu...” (Fernandinho)

A minha preciosa esposa por sua dedicação, companheirismo, intercessão e amor, você é meu grande exemplo de temor e amor a Deus. Te amo.

As minhas amadas filhas, Luísa e Beatriz, por participar ativamente de todos os momentos desse mestrado, até o fim. Acredito eu, já se sentindo parte de tudo, foi necessário muitas vezes dizer: “filhinha, agora não posso brincar, estou trabalhando neste momento”, ao brincar com as bonecas. Perdoe-me filha por todos os momentos de ausência. O papai quer ser exemplo de perseverança e superação em sua vida e testemunho que todas as coisas nós podemos por meio Daquele que nos amou! Te amo.

Aos meus dirigentes e colegas do SENAI/GO, em especial a Prof<sup>(a)</sup>. Aline Luiz por todo apoio e compreensão nos momentos de necessidades para cumprimentos das disciplinas no mestrado e análises para o projeto. É um privilégio fazer parte de sua equipe.

Dedico também a preciosa equipe de alimentos, Célia, Elaine, Flávia, Frederico, Gaspar e Karla por contribuírem para finalização deste projeto, através da motivação, trocas de aulas, por cobrir em vários momentos a minha ausência na instituição.

Ao meu sublime orientador Prof. Dr. Francielo Vendruscolo pela oportunidade de tê-lo como amigo, orientador e por ser meu maior incentivador para realização do mestrado e por todo apoio e dedicação. Obrigado por confiar em mim, louvo a Deus pela sua vida.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, Coordenador Geral do Laboratório de Métodos de Extração e Separação – LAMES, pela orientação e valorosas contribuições, que por seu talento e senso crítico, tanto acrescentaram nesse trabalho.

Ao LANAGRO/GO, em nome de Luiz Sávio Medeiros Teixeira, Fiscal Federal Agropecuário, responsável pelo Laboratório de Análises Físico-Químicas de Fertilizantes, Corretivos e Substratos - LAFC, por disponibilizar o laboratório para a realização da análise de EAA.

Deixo também os meus agradecimentos ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic, por disponibilizar o laboratório para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e também de Transmissão (MEV e MET).

## EPÍGRAFE

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)

## RESUMO

As técnicas existentes de remoção de metais pesados são caras e muitas vezes não são eficientes. Dessa forma surge a aplicação de biossorventes, uma tecnologia emergente que precisa ser estudada e explorada, com o objetivo de promover melhor qualidade ambiental e da vida humana. O estudo almejou verificar a capacidade de remoção em soluções aquosas sintéticas de íons Cr(VI) nas concentrações de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L, através da biossorção pela utilização da biomassa fúngica ativa e inativa de *Pleurotus ostreatus*. Na utilização do biossorvente ativo, os estudos cinéticos revelaram que em 336 horas foi alcançado 100% de sua capacidade de saturação nas concentrações de 10 e 25 mg/L de Cr(VI), alcançando uma remoção total de Cr(VI) na ordem de 250 vezes em relação ao limite preconizado para efluentes industriais na Resolução do CONAMA nº 430/2011, e em 360 horas a biomassa atingiu sua capacidade máxima de saturação, atingindo valores de 98,18% e 96,84%, nas concentrações de 50 e 75 mg/L de Cr(VI), respectivamente. Observando as concentrações de 100% de remoção, foi confirmando através da análise de EAA valores de crômio total de 141,66 mg/g e 133,55 mg/g de biomassa, respectivamente. Na análise revelada pelas microfotografias por MEV e MET foi possível verificar junto a composição celular da biomassa a presença de células bacterianas associadas ao fungo, que em análise não foi possível saber onde o metal se encontrava adsorvido, mas vale salientar que foi possível detectar conteúdo de crômio junto a estrutura celular da biomassa. Na utilização do biossorvente inativo, os estudos cinéticos revelaram que em 6, 10 e 12 minutos foi alcançando 100% de sua capacidade de saturação nas concentrações de 10, 25 e 50 mg/L de Cr(VI), respectivamente, alcançando uma remoção total de Cr(VI) na ordem de 500 vezes em relação ao limite preconizado para efluentes industriais na Resolução do CONAMA nº 430/2011, e em 22 minutos a biomassa atingiu sua capacidade máxima de saturação, atingindo valores de 73,21% e 55,13%, nas concentrações de 75 e 100 mg/L de Cr(VI), respectivamente. O modelo de Langmuir foi o que se melhor ajustou aos dados experimentais do biossorvente *P. ostreatus*, quando avaliando o fator de separação ( $R_L$ ), respondendo a valores entre zero e 1. Agora, considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o modelo de Freundlich se ajustou melhor, devido apresentar valores maiores em relação ao modelo de Langmuir.

**Palavras-chave:** Metais pesados, Cr(VI), crômio hexavalente, biossorventes, biossorção.

## BIOSORPTION OF CHROMIUM HEXAVALENT FOR BIOMASS FUNGAL AND BACTERIAL

### ABSTRACT

The existing techniques for removing heavy metals are expensive and are often not effective. Thus the application arises from biosorbents, an emerging technology that needs to be studied and explored, in order to promote better environmental and human life quality. The study craved verify removal capacity in synthetic aqueous solutions of ions Cr (VI) at concentrations of 10, 25, 50, 75, 100, 125 and 150 mg/L by biosorption by use of active and inactive fungal biomass *Pleurotus ostreatus*. In the use of the active biosorbent, kinetic studies revealed that in 336 hours was achieved 100% of its saturation capacity at concentrations of 10 and 25 mg/L of Cr (VI), achieving total removal of Cr (VI) in the order of 250 times over the recommended limit for industrial effluents in CONAMA Resolution n° 430/2011, and 360 hours biomass reached its maximum capacity of saturation, reaching values of 98,18% and 96,84%, in concentrations of 50 and 75 mg/L of Cr (VI), respectively. Observing the concentrations of 100% removal was confirmed by analysis of the total EAA chromium values of 141,66 mg/g and 133,55 mg/g biomass respectively. The analysis revealed the micrographs by SEM and TEM we observed at the cellular composition of biomass the presence of bacterial cells associated with the fungus, which on analysis was not possible to know where the metal was in adsorbed, it is better to point out that it was possible to detect content chromium from the cellular structure of the biomass. In the use of the idle biosorbent, kinetic studies showed that 6, 10 and 12 minutes it was reaching 100% of its saturation capacity at concentrations of 10, 25 and 50 mg/L of Cr (VI), respectively, achieving total removal Cr (VI) in the order of 500 times over the recommended limit for industrial effluents in CONAMA Resolution No. 430/2011, and in 22 minutes biomass reached its maximum capacity of saturation, reaching values of 73,21% and 55,13% at concentrations of 75 and 100 mg/L of Cr (VI), respectively. The Langmuir model was the one that best fit the experimental data biosorbent *P. ostreatus*, when evaluating the separation factor ( $R_L$ ), responding to values between zero and 1. Now, considering the values of the coefficient of determination ( $R^2$ ), the Freundlich model fit better due to present higher values in relation to the Langmuir model.

**Keywords:** heavy metals, Cr(VI), hexavalent chromium, biosorbents, biosorption.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. METAIS PESADOS COMO PROBLEMA AMBIENTAL E DA SAÚDE HUMANA.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. BIOSSORVENTES.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3. BIOSSORÇÃO DE Cr(VI).....</b>	<b>31</b>
<b>3.4. PROCESSO DE BIOSSORÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>35</b>
<b>ARTIGO 1.....</b>	<b>41</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>44</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
<b>2.1. SOLUÇÃO SINTÉTICA DE Cr(VI).....</b>	<b>46</b>
<b>2.2. QUANTIFICAÇÃO DO ÍON Cr(VI).....</b>	<b>46</b>
<b>2.3. MICRO-ORGANISMO E O MEIO DE CULTIVO.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4. BIOSSORÇÃO EM MEIO SÓLIDO.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5. ESTUDO DO EFEITO DA TOXICIDADE DO ÍON Cr(VI) E DO CRESCIMENTO RADIAL DO <i>P.ostreatus</i>.....</b>	<b>48</b>
2.5.1. Determinação da velocidade de crescimento radial do <i>P. ostreatus</i> .....	48
2.5.2. Determinação da inibição de crescimento da célula microbiana.....	48
<b>2.6. BIOSSORÇÃO EM MEIO LÍQUIDO.....</b>	<b>49</b>
<b>2.7. ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO.....</b>	<b>49</b>
2.7.1. Estudo da eficiência da biossorção (cinética) do Cr(VI).....	49
2.7.2. Espectrometria de absorção atômica – EAA.....	50
2.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
2.7.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	51

<b>2.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	51
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	51
<b>3.1. CRESCIMENTO RADIAL.....</b>	51
<b>3.2. BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO.....</b>	54
<b>3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	54
<b>3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....</b>	57
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	61
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	62
<b>ARTIGO 2.....</b>	65
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	68
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	71
<b>2.1. SOLUÇÃO SINTÉTICA DE Cr(VI).....</b>	71
<b>2.2. QUANTIFICAÇÃO DO ÍON Cr(VI).....</b>	71
<b>2.3. MICRO-ORGANISMO E O MEIO DE CULTIVO.....</b>	71
<b>2.4. CONDIÇÕES DE CULTIVO.....</b>	72
2.4.1. Obtenção da biomassa de <i>P. ostreatus</i> .....	72
2.4.2. Condições de estudo da bioassorção do Cr(VI) em meio líquido.....	72
<b>2.5. ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO.....</b>	73
2.5.1. Estudo da eficiência da bioassorção (cinética) do Cr(VI).....	73
2.5.2. Isotermas de equilíbrio.....	73
2.5.3. Espectrometria de Absorção atômica – EAA.....	74
<b>2.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	75
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	75
<b>3.1. BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO.....</b>	75
<b>3.2. ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO.....</b>	77
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	78
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	79
<b>ANEXOS.....</b>	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Solubilidade em água e <i>Chemical Abstract Service Registry Number</i> (CAS number) de diferentes fontes de Cr(VI).....	25
Tabela 2: Padrões de lançamento de efluentes em água doce, conforme estabelecido na Resolução do CONAMA nº 430/2011.....	26
Tabela 3: Metais pesados, suas respectivas fontes geradoras e adsorção de diferentes bioassorventes na remoção de metais pesados.....	28
Tabela 4: Apresentação da equação de regressão linear, coeficiente de regressão $R^2$ , velocidade de crescimento radial (Vcr mm/h) e inibição de crescimento do <i>P. ostreatus</i> no meio de cultivo na ausência e presença de Cr(VI), em 240 horas.....	52
Tabela 5: Detalhes da bioassorção do Cr(VI) em meio líquido, em 360 horas de incubação.....	55
Tabela 6: Detalhes da bioassorção do Cr(VI) em meio líquido, em 360 horas de incubação.....	76
Tabela 7: Constantes dos modelos de isotermas, coeficientes de correlação e capacidade de adsorção para bioassorção de Cr(VI).....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos principais bioassorventes utilizados na bioassorção de metais pesados (alterado de VIEIRA e VOLESKY, 2000).....	30
Figura 2: Demonstração do crescimento radial versus o tempo de incubação, conforme a concentração de Cr(VI) em meio.....	53
Figura 3: Representação gráfica da relação entre a velocidade de crescimento radial ( $V_{CR}$ ) e as concentrações de Cr(VI).....	53
Figura 4: Clareamento da pigmentação do micélio fúngico nas placas contendo o controle (A) e as concentrações de 10 (B), 25 (C), 50 (D), 75 (E), 100 (F), 125 (G) e 150 (H) mg/L de Cr(VI), no meio de crescimento, após 240 horas de incubação.....	54
Figura 5: Cinética de bioassorção de Cr(VI) pelo <i>P. ostreatus</i> .....	56
Figura 6: Estruturas bacterianas desenvolvidas em hifas de <i>P. ostreatus</i> no controle sem Cr(IV) (A), e nas concentrações de 10 mg/L (B) e 25 mg/L (C) de Cr(VI).....	57
Figura 7: Detalhes de estruturas bacterianas desenvolvidas em células de <i>P. ostreatus</i> no controle ausente de Cr(VI) (A), e nas concentrações de 10 mg/L (B) e 25 mg/L (C) de Cr(VI).....	58
Figura 8: Micrografia demonstrando mapeamento elementar em nano-sonda EDS das marcações 1, 2 e 3 da célula fúngica de <i>P. ostreatus</i> , para a concentração de 10 mg/L de Cr(VI).....	60
Figura 9: Micrografia demonstrando o mapeamento elementar em nano-sonda EDS da célula fúngica de <i>P. ostreatus</i> , para a concentração de 25 mg/L de Cr(VI).....	61
Figura 10: Cinética de bioassorção de Cr(VI) pelo <i>P. ostreatus</i> .....	76

## **LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 1.....	48
Equação 2.....	48
Equação 3.....	49
Equação 4.....	73
Equação 5.....	73
Equação 6.....	74
Equação 7.....	74

## LISTA DE SÍMBOLOS

a – coeficiente de regressão linear;

As – arsênio;

BOD – Demanda Bioquímica de Oxigênio;

°C – graus centrigrados;

Cd – cádmio;

$C_{eq}$  – concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida;

$C_f$  – concentração final;

$C_i$  – concentração inicial;

CIM – Concentração Inibitória Mínima;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

Cr – crômio;

Cr(VI) – crômio hexavalente;

Cr(III) – crômio trivalente;

$C_{RC}$  – crescimento radial do controle;

$CrO_4^{2-}$  – cromato;

$Cr_2O_7^{2-}$  – dicromato;

$C_{RT}$  – crescimento radial do tratamento;

DFC – difenilcarbazida;

EA – Engenharia de Alimentos;

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica;

EDS – Sistema de Energia Despersiva;

$E_{f\text{Biossorção}}$  – eficiência da biossorção;

Fe(III) – ferro trivalente;

FeSO<sub>4</sub> – sulfato de ferro;

g – grams;

g/L – grama por Litro;

HCl – ácido clorídrico;

Hg – mercúrio;

HNO<sub>3</sub> – ácido nítrico;

IC – Inibição do Crescimento;

KCl – cloreto de potássio;

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – dicromato de potássio;

K<sub>f</sub> – constante que denota a capacidade de adsorção;

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – fosfato de potássio monobásico;

K<sub>L</sub> – constante de equilíbrio de Langmuir;

L – Litros;

L/g- Litros por grama;

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

mg – miligrama;

mg/g – miligrama por g;

mg/L – miligrama por Litro;

mL – mililitro;

MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O – sulfato de magnésio heptahidratado;

mm/h – milímetros por hora

mol/L – mol por Litro;

n – constante que denota a intensidade de adsorção

NaOH – hidróxido de sódio;

nm – nanometro;

NaNO<sub>3</sub> – nitrato de sódio;

Pb – chumbo;

pH – potencial hidrogeniônico;

PDA – Ágar Batata Dextrose;

*P. ostreatus* – *Pleurotus ostreatus*;

qe – concentração de equilíbrio do íon metálico em solução;

q<sub>eq</sub> – quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de bioassorvente;

q<sub>máx</sub> – quantidade máxima de soluto adsorvido;

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação;

R<sub>L</sub> – fator de separação;

r (t) – raio da colônia;

rpm – rotações por minuto;

t – tempo;

V<sub>cr</sub> – velocidade do crescimento radial;

UFG – Universidade Federal de Goiás;

UV-visível – ultavioleta-visível;

ZnSO<sub>4</sub> – sulfato de zinco.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional nas últimas décadas, e o potencial crescimento das atividades industriais contribuíram para o agravamento dos problemas ambientais. Neste contexto, a utilização das águas pelas indústrias, e a consequente formação de diversos resíduos que são incorporados às mesmas, alteram-lhes as suas características físicas, químicas e sensoriais, gerando os efluentes líquidos.

O lançamento de águas residuárias industriais, que contêm metais pesados, afeta diretamente os ambientes aquáticos, tornando-se uma ameaça para os seres vivos (DURUIBE, OGWUEGBU e EGWURUGWU, 2007). Entre as mais variadas formas de contaminação do meio ambiente, um dos principais poluentes são os metais pesados, e muitas vezes as concentrações destes metais são superiores aos limites permitidos pela legislação, o que representa um perigo para o ambiente (DAL MAGRO et al., 2013). Há uma crescente exigência por parte da sociedade e de órgãos públicos no sentido de diminuir esta contaminação para níveis toleráveis aos organismos sujeitos ao contato com tais metais pesados e, consequentemente, uma tendência em se aprovar uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa.

Os metais pesados, tais como cádmio, chumbo, selênio, crômio, dentre outros, são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora as águas naturais também possam conter metais tóxicos, que são provenientes através do intemperismo do solo e da lixiviação de rochas, ou mesmo da matéria orgânica em decomposição (DURUIBE et al., 2007). Com relação aos metais pesados, os seus efeitos nocivos à saúde humana são relatados com frequência (ALPATSOVA et al., 2004), contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas após muitos anos de exposição pelo seu efeito cumulativo.

Dentre os metais pesados citados anteriormente, se destaca o crômio devido a grande gama de utilização deste metal em diversos processos industriais. O crômio é encontrado no meio ambiente nas formas trivalente, como Cr(III), e/ou hexavalente, como Cr(VI), e todas as formas do metal podem ser tóxicas dependendo da concentração do contaminante, sendo a forma hexavalente cerca de cem vezes mais tóxica que a trivalente. A forma trivalente é essencial ao metabolismo humano, sendo

sua carência causadora de doenças. Já na forma hexavalente o metal é tóxico e cancerígeno (BATISTA e FREIRE, 2010).

Os compostos de Cr(VI) como, cromatos, dicromatos e o óxido crômico apresentam alto potencial deletério, devido a sua grande toxicidade para a saúde humana, devido as suas características potencialmente citotóxicas, carcinogênicas e mutagênicas (DAL MAGRO et al., 2013). Os efluentes contendo o metal possuem alto poder de contaminação, sendo necessário tratamento adequado para serem lançados diretamente nos corpos receptores, obedecendo às condições, padrões e exigências dispostas na Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, sendo estabelecido por esta resolução o padrão máximo de 0,1 mg/L para o Cr(VI) e de 1,0 mg/L para o Cr(III), para o lançamento de efluentes contaminados em água doce.

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos pode ser alcançada por vários processos físico-químicos, como a oxidação/redução, precipitação/filtração, coagulação, troca iônica, separação por membranas. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens como a remoção incompleta de metais, a elevada necessidade de energia, a geração de subprodutos ou resíduos tóxicos e custo elevado. Recentemente, estudos têm sido realizados visando a descoberta de agentes adsorventes de baixo custo, como o caso das biomassas fúngicas que tem apresentado considerável vantagem devido à sua capacidade de fixação dos metais, podendo ser utilizado em processos de tratamento de efluentes, superando as resinas de troca iônica (SUMATHI et al., 2005; SOUZA et al., 2008).

A bioassorção tem apresentado como uma alternativa eficaz, visto que os micro-organismos retêm metais pesados, através da redução da concentração dos mesmos (PIETROBELLINI, 2008), tornando-se uma tecnologia promissora para tratamento de efluentes (MÓDENES, 2009), de forma a garantir a redução dos impactos ambientais e aos seres vivos. Ressalta-se que a bioassorção, comparada a outros processos de tratamento, tem a vantagem de ser um processo de baixo custo e boa efetividade.

Dentre os diversos bioassorventes existentes, destaca-se o fungo *Pleurotus ostreatus*, devido ser um adsorvente barato e promissor para remoção de Cr(VI) de efluentes industriais. A adsorção promovida pelo fungo é devido a sua carga de quitosana presente na estrutura celular, composto derivado da quitina desacetylada (Carol et al., 2012). Diante das considerações anteriormente expostas e do impacto

sócio-ambiental da presença dos metais pesados nos efluentes industriais e pelos potenciais deletérios comprovados para a saúde humana, o presente trabalho visa estudar a capacidade de remoção dos íons Cr(VI), de soluções aquosas sintéticas através da bioabsorção utilizando o *Pleurotus ostreatus*.

## 2. OBJETIVOS

Estudar o potencial de bioassorção de íons Cr(VI) por *Pleurotus ostreatus*, na condição ativa e inativa, e assim, avaliando sua capacidade de remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas sintéticas em condições de estudo pré determinados através do processo de bioassorção, como alternativa no tratamento de efluentes.

Dentre os objetivos específicos, cita-se:

- a) Estudar o crescimento radial de *Pleurotus ostreatus* em meio sólido de Potato, Dextrose Ágar (PDA) contendo diferentes concentrações conhecidas do íon Cr(VI);
- b) Estudar a bioassorção do íon Cr(VI) em meio líquido contendo diferentes concentrações do metal por *Pleurotus ostreatus*;
- c) Estudar as cinéticas de bioassorção do equilíbrio: a partir do tempo de saturação e dos parâmetros de equilíbrio do íon Cr(VI) para o *Pleurotus ostreatus*;
- d) Obter imagens da biomassa ativa de *Pleurotus ostreatus*, a fim de estudar sua morfologia e pigmentações a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), nas concentrações de maiores teores de retenção do metal;
- e) Determinar a eficiência de bioassorção em solução aquosa com diferentes concentrações do íon Cr(VI) para a biomassa inativa de *Pleurotus ostreatus*;
- f) Determinar as cinéticas de bioassorção: a partir do tempo de saturação e dos parâmetros de equilíbrio do íon Cr(VI) para a biomassa inativa de *Pleurotus ostreatus*;

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. METAIS PESADOS COMO PROBLEMA AMBIENTAL E DA SAÚDE HUMANA**

O crescimento populacional e o potencial aumento da atividade industrial nas últimas décadas têm contribuído para o agravamento dos problemas ambientais, devido a degradação do meio ambiente e a perturbação do equilíbrio dos ecossistemas naturais. A presença de contaminantes nas águas confere efeitos adversos sobre o ambiente, repercutindo principalmente riscos a população sobre questões de saúde pública, refletindo assim na qualidade de vida da população, o que também interfere na economia, devido a redução da quantidade de água potável disponível.

Os efluentes industriais, provenientes de diversas operações industriais, são gerados pela incorporação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, além do despejo de metais pesados. A ocorrência de metais pesados em sistemas aquáticos e no solo tem resultado potencialmente na contaminação de plantas, animais e ao homem, apresentando uma ameaça à saúde do ecossistema. O que é relevante observar que a presença de metais pesados na natureza tem contribuído na deterioração da saúde humana.

Além da contaminação da água e do solo por metais pesados, outros estudos também têm evidenciado a contaminação destes metais em plantas de arroz e soja (SILVA et al., 2014), em pomares de manga (SILVA et al., 2012), em aves e suínos (ALKMIM FILHO et al., 2014), em bovinos (SOUZA et al., 2009) e animais silvestres (CURI et al., 2012). Os metais pesados incorporados por qualquer fonte contaminadora acumulam principalmente na camada superficial do solo, o que os torna potencialmente disponíveis a absorção pelas plantas, e aos animais pela posterior introdução na alimentação.

A biodisponibilidade e o grau de toxicidade produzido pelos metais pesados é reproduzida pelos mecanismos de ação individual de naturezas específicas, como: stress oxidativo celular (Cd, Cr, Pb e As), lesões neurológicas (Pb e Hg), lesões ao nível do DNA (As, Cr e Cd), alterações no metabolismo da glicose (As) ou do cálcio (Cd e Pb), podendo interferir também com alguns elementos essenciais (Cd e Hg) (CASERTA et al., 2013).

Os metais pesados quando lançados no meio ambiente passam por transformações químicas, resultando em espécies químicas mais tóxicas do que os íons isolados, como ocorre com o crômio, o arsênio e o mercúrio, cujas toxicidades dependem da forma química e do estado de oxidação (VALE et al., 2011).

Dentre os metais pesados o crômio se destaca, devido a gama de utilização em processos industriais, sendo utilizado na produção de aço e de ligas metálicas, cimento, galvanoplastia, curtumes, tintas, fertilizantes e fungicidas. Pode estar presente em águas e efluentes líquidos na forma hexavalente como cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ou óxido crômico (Tabela 1) ou trivalente. Possui elevada solubilidade em água e todas as formas do metal podem ser tóxicas, dependendo da concentração. Estima-se que a forma hexavalente seja cerca de cem vezes mais tóxica que a trivalente. O crômio trivalente, como Cr(III), é essencial ao metabolismo humano, pois está envolvido na manutenção dos níveis de glicose, colesterol e triacilglicerídeos, desempenhando papel essencial como nutriente para os organismos vivos (FROIS et al., 2011). Convém lembrar que o Cr(III) pode oxidar-se na natureza, transformando-se na sua forma mais tóxica, o crômio hexavalente, como Cr(VI) (MUTONGO et al., 2015)

Tabela 1: Solubilidade em água e *Chemical Abstract Service Registry Number* (CAS number) de diferentes fontes de Cr(VI).

Componente	Número CAS	Solubilidade em água
Cromato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ )	7788-98-9	40,5 g/100 mL a 30°C
Cromato de cálcio ( $\text{CaCrO}_4$ )	13765-19-0	2,23 g/100 mL a 20°C
Cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )	7789-50-6	62,9 g/100 mL a 20°C
Cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )	7775-11-3	87,3 g/100 mL a 30°C
Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	7789-50-9	4,9 g/100 mL a 0°C
Dicromato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	7789-12-0	230 g/100 mL a 0°C
Óxido crômico $\text{CrO}_3$	1333-82-0	61,7 g/100 mL a 0°C

Assim como o Cr(VI), o Cr(III) também pode ser considerado tóxico, quando encontrado em limites não toleráveis ao ser humano, por isso a Resolução do CONAMA nº 430/2011, vem definir os padrões de lançamento de efluentes líquidos contendo compostos inorgânicos em água doce, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Padrões de lançamento de efluentes em água doce, conforme estabelecido na Resolução do CONAMA nº 430/2011.

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos (mg/L)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Crômio hexavalente	0,1
Crômio trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

O Cr(VI) apresenta elevada toxicidade, estando relacionado a irritação e ulceração nasal, reações de hipersensibilidade e dermatite por contato, bronquite crônica e enfisema, causando danos ao fígado e rins, hemorragia interna, câncer de pulmão e de pele, além de danos causados ao DNA pela interface com a enzima DNA-Polimerase (HARTE et al., 1993; CHHIKARA et al., 2010). A inalação e/ou a ingestão de

compostos de Cr(VI) tem demonstrado ser cancerígeno, devido à fácil permeação na membrana celular e ao elevado potencial oxidante, causando câncer de pulmão e estômago (FROIS et al., 2011; MIRANDA FILHO et al., 2011; MUTONGO et al., 2015). A dose letal (DL<sub>50</sub>) do Cr(VI), por ingestão oral em ratos, varia entre 50 e 100 mg/kg, valor muito menor quando comparado com a DL<sub>50</sub> do Cr(III), cujos valores se apresentam entre 1900 e 3300 mg/kg (FROIS et al., 2011).

Em virtude da grande utilização na indústria e do nível de toxicidade do Cr(VI), torna-se imprescindível a aplicação de métodos analíticos que almejam sua quantificação e remoção de efluentes aquosos ou sólidos. Geralmente são empregadas técnicas convencionais como osmose reversa, eletrodiálise, ultrafiltração, troca iônica e precipitação química, no entanto, não são técnicas econômicas, além da remoção incompleta do metal e utilização excessiva de reagentes e energia (AHALYA et al., 2003; MANE et al., 2011; ALPATOVA et al., 2011). Consequentemente, a busca por soluções alternativas torna-se eminente para que técnicas auxiliem na remoção destes contaminantes. A aplicação de biossorventes tem sido estudada visando atuar como método alternativo isolado ou acoplado a outro método convencional já utilizado na remoção de Cr(VI).

### **3.2. BIOSSORVENTES**

A biossorção é definida como um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado por micro-organismos ativos ou inativos. O processo de biossorção pelo emprego de biossorventes tem demonstrado grande potencial na remoção de metais pesados de efluentes industriais (Tabela 3). Este processo é representado por um desequilíbrio das forças superficiais através do contato de uma superfície sólida com uma fase líquida, formando uma camada superficial de solutos no adsorvente, resultando na acumulação de metais por interações físico-químicas de íons metálicos com compostos celulares das espécies biológicas (BURATTO et al., 2012; DAL MAGRO et al., 2013; MONTEIRO et al., 2011). A utilização de biossorventes na remoção de Cr(VI) é uma técnica promissora frente às técnicas convencionais já mencionadas.

Tabela 3: Metais pesados, suas respectivas fontes geradoras e adsorção de diferentes bioassorventes na remoção de metais pesados.

Contaminante	Bioassorvente	Adsorção	Referência
	<i>Eicchornia crassipes</i>	74,9 mg/g	MÓDENES et al. (2013)
Cádmio	<i>Saprolegnia subterrânea</i> e <i>Pythium torulosum</i>	6,7 mg/g	SOUZA et al. (2008)
Chumbo	<i>Rhodoccocus opacus</i>	94,3 mg/g	BUENO et al. (2009)
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1486,8 mg/g	FERREIRA et al. (2007)
Crômio (III)	<i>Sargassum</i> sp.	67,6 mg/g	SILVA et al. (2003)
	<i>Polysiphonia nigrescens</i>	16,1 mg/g	BLANES et al., (2011)
Crômio (VI)	<i>Spirulina platensis</i>	100,0 mg/g	DAL MAGRO et al. (2013)
	<i>Penicillium griseofulvum</i>	75,1 mg/g	ABIGAIL et al., (2015)
Mercúrio (II)	<i>Rhizophorus oligosporus</i>	33,3 mg/g	OZSOY (2010)
Zinco	<i>Eicchornia crassipes</i>	41,3 mg/g	MÓDENES et al. (2013)
	<i>Egeria densa</i>	60,1 mg/g	MÓDENES et al. (2009)

A busca de processos alternativos ao tratamento convencional para remoção de Cr(VI) possibilita que algas, fungos, bactérias e leveduras sejam utilizados em processos de bioassorção. Frente aos métodos convencionais, apresentam características como baixo custo, alta capacidade e eficiência de remoção, redução na geração de resíduos químicos e biológicos, baixa exigência nutricional dos bioassorventes e regeneração do bioassorvente pela recuperação do metal (MÓDENES et al., 2013). Destaca-se a alta velocidade específica de crescimento de muitos micro-organismos que possibilita a multiplicação celular ou até mesmo pela utilização de micro-organismos utilizados em aplicações industriais, como o caso de leveduras utilizadas em cervejarias (KHANI et al., 2012).

Os mecanismos subjacentes ao processo de bioassorção dependem de fatores intrínsecos e extrínsecos aos bioassorventes. A natureza da biomassa é um dos fatores mais importantes na escolha do bioassorvente de metais pesados, no entanto, outros fatores como a viabilidade celular (células vivas ou mortas), a velocidade específica de crescimento, os requerimentos nutricionais (substratos e nutrientes), a manutenção e

viabilidade celular, os produtos do metabolismo e as condições de cultivo como, por exemplo, temperatura, pH e oxigênio dissolvido, temperatura, espécie metálica e sua respectiva concentração, tipo e composição do efluente, dentre outros fatores, são fatores essenciais para a escolha do bioassorvente e processo de bioassorção adequado (AHALYA, RAMACHANDRA e KANAMADI, 2003).

A maioria dos micro-organismos exibe uma resposta bifásica, representado pelo estímulo ao crescimento (baixas concentrações) e inibição ao crescimento, percebida a partir da Concentração Inibitória Mínima (CIM), representada pela menor concentração do contaminante que promove inibição do crescimento microbiano, podendo afetar diretamente no tamanho da população, na atividade e na biodiversidade microbiana (SADLER e TRUDINGER, 1967; KAVAMURA e ESPÓSITO, 2009).

Diversos tipos de bioassorventes vêm sendo empregados na remoção de metais pesados: algas (SARAVANAN et al., 2009; MANE et al., 2011; MONTEIRO et al., 2011; KHOUBESTANI et al., 2015; KWAK et al., 2015), fungos (AKAR e TUNALI, 2006; KHANI et al., 2012), leveduras (FERREIRA et al., 2007; CANUTO et al., 2007; MAHMOUD, 2015), bactérias (WIERZBA, 2010; CHEN et al., 2009; WU et al. (2015), lodo (MICHAILIDES et al., 2015), macrófitas aquáticas (MÓDENES et al., 2009; LIMA et al., 2011) e resíduos de plantas, frutos e vegetais (MUTONGO et al., 2014; REDDY et al., 2014; HUANG, et al., 2015; SULTANA et al., 2015).

Os bioassorventes possuem a capacidade de adsorverem metais pesados devido à sua composição celular (Figura 1). Ligantes aniónicos fosforil, carbonil, sulfidril e grupos hidroxilos contribuem fortemente para os processos de bioassorção (VOLESKY, 1987). Algas, dependendo de cada espécie, apresentam composição bioquímica diversificada em carboidratos, proteínas, lipídeos e ácidos graxos (CARDOSO et al., 2011), em contrapartida, a parede celular dos fungos, principalmente os filamentosos, é composta por polissacarídeos, como  $\alpha$  e  $\beta$ -glucano, quitina e quitosana, glicoproteínas, lipídeos, melaninas, polímeros de D-galactosamina e poliuronídeos, sendo considerado um local de prevalência dos sítios de ligação de metais, tais como os grupos químicos acetamido, amido, fosfato, amino, amina, sulfidrila, carboxila e hidroxila (VIMALA e DAS, 2011).

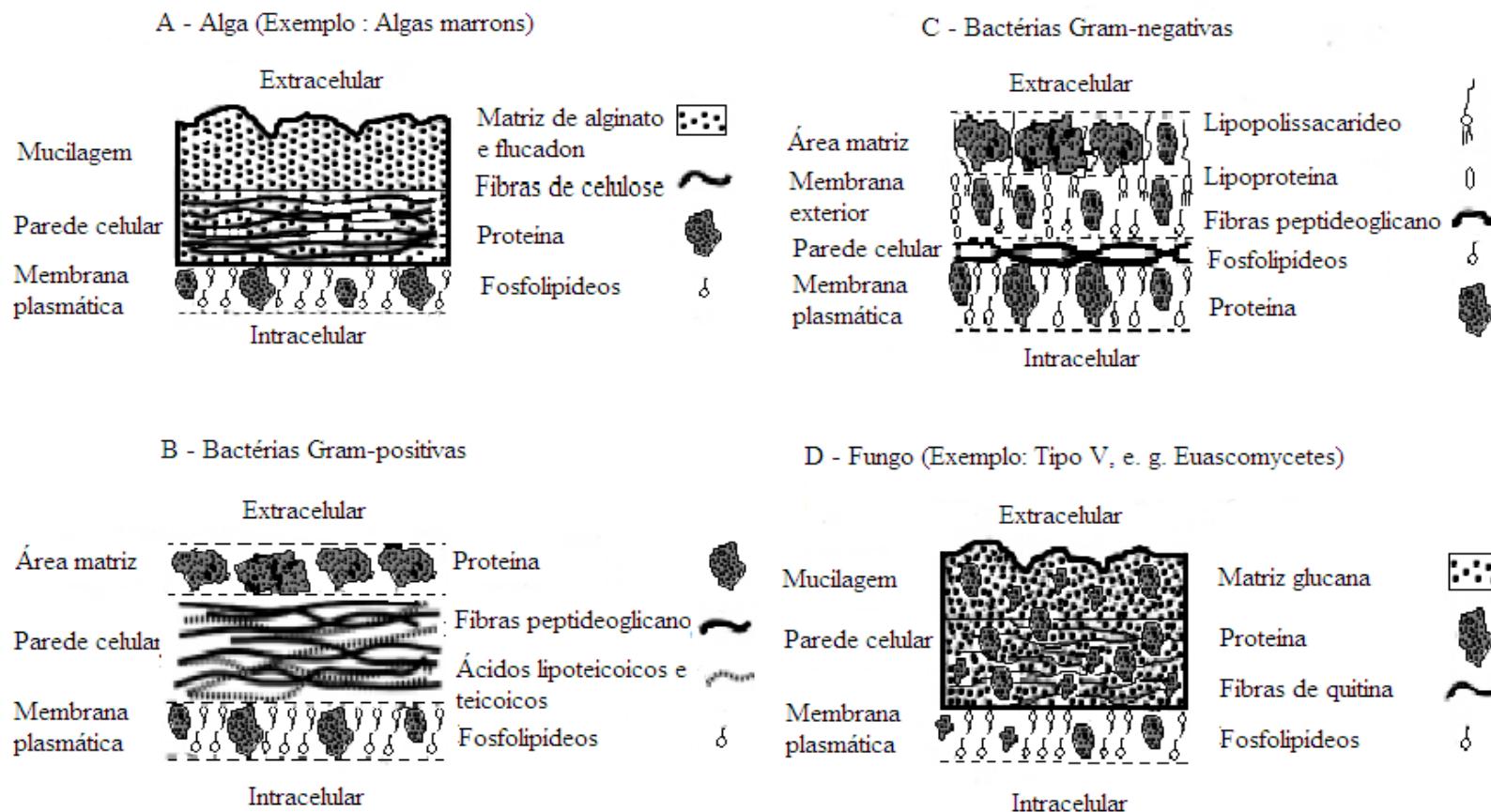


Figura 1: Estrutura dos principais bioissorventes utilizados na bioissorção de metais pesados (alterado de VIEIRA e VOLESKY, 2000).

A parede celular das leveduras é composta, principalmente, por polissacarídeos  $\beta$ -1,3 glucana,  $\beta$ -1,6 glucana, mananoproteínas e pouca quantidade de quitina (FLEURI e SATO, 2010), enquanto que as bactérias Gram-positivas são constituídas por uma camada espessa composta por peptidioglicano, sendo responsável pela sua rigidez. Já nas bactérias Gram-negativas, foi observada uma fina camada de peptidioglicano, conferindo uma maior fragilidade (ROSA, 2008). Por fim, a biomassa macrófita aquática é caracterizada pela sua composição química, apresentando concentrações de proteínas, lipídeos, fração de parede celular e carboidratos solúveis, compondo conjuntamente um importante valor nutricional da biomassa vegetal (HENRY-SILVA e CAMARGO, 2002).

Vale a pena destacar que os bioassorventes que serão aplicados nos processos de bioassorção, quando vivos, deverão apresentar resistência e probabilidade de domínio ou capacidade de crescimento e manutenção da atividade metabólica no ambiente que serão utilizados.

### **3.3. BIOSSORÇÃO DE Cr(VI)**

A bioassorção é uma alternativa eficaz ao tratamento de efluentes industriais, visto que diferentes materiais biológicos passíveis de serem utilizados têm apresentado capacidade de retenção de metais, e assim promovendo um polimento do efluente e qualificando o processo, desta maneira tornando este tipo de tecnologia promissora para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, de forma a garantir o adequado tratamento desse efluente e reduzir maiores impactos ambientais causados por este no momento do lançamento no meio ambiente (CAROL et al., 2012; HUANG et al., 2016). O que torna o estudo da bioassorção ainda mais atrativo, frente a uma crescente contaminação ambiental, e a possibilidade de utilização de uma variada quantidade de biomassas capazes de recuperar ambientes e ecossistemas contaminados, através do desenvolvimento de bioprocessos como importante componente no tratamento de efluentes industriais (ONTAÑON et al., 2014; LIU et al., 2015).

Diversas biomassas microbianas têm sido utilizadas para a bioassorção de Cr(VI), assim como, bactérias (CONCEIÇÃO et al., 2007; CONGEEVARAM et al., 2007; ROBINS et al., 2013; ONTAÑON et al., 2014; RATH et al., 2014; LOUBNA et al., 2015; MALA et

al., 2015; SINGH et al., 2015; ZHENG et al., 2015; WU et al., 2015; LIU et al., 2015; HORA e SHETTY, 2015; DENG et al., 2015; GE et al., 2014 HUANG et al., 2016), fungos (CONGEEVARAM et al., 2007; CHHIKARA et al., 2010; CAROL et al., 2012; ARÉVALO-RANGEL et al. 2013; COREÑO-ALONSO et al. 2014; SINGH e BISHNOI 2015; SINGH et al. 2016), microalgas (BERTAGNOLLI e SILVA 2013; KWAK et al. 2015; MUNARO et al. 2015; HACKBARTH et al., 2016; SOUZA et al., 2016) e leveduras (PAS et al. 2004; KSHEMINSKA et al. 2008; BAHAFID et al. 2013; MAHMOUD 2015; SATHVIKA et al. 2015; MAHMOUD e MOHAMED, 2015).

Uma proposta tecnológica, para remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas, é o processo de bioassorção, utilizando o micro-organismo fúngico, que crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa, tem também um papel bastante importante na biosfera, pois reciclam compostos orgânicos e os devolvem à natureza para que sejam novamente aproveitados. São micro-organismos versáteis e apresentam capacidade de adaptação aos ambientes mais adversos, características que os colocam entre os principais bioassorventes estudados na bioassorção de Cr(VI), pois toleram concentrações superiores a 10.000 mg/L de Cr(VI).

Os fungos atuam significativamente como biomassa em processos de bioassorção na redução da concentração de metais pesados para níveis toleráveis, emergindo como um método potencial no tratamento de efluentes industriais (ARBANAH, MIRADATUL NAJWA e KU HALIM, 2013). Os fungos são considerados bons bioassorventes devido à composição química de suas paredes celulares, onde os metais ficam adsorvidos através de interações eletrostáticas. A distribuição do íon metálico entre a fase líquida e a fase sólida envolve um equilíbrio de fases em consequência dos princípios da termodinâmica.

A maioria dos estudos sobre bioassorção de Cr(VI) destacam um mecanismo de adsorção, e que os íons cromato aniônicos ligam-se a grupos com carga positiva da biomassa fúngica. No estudo desenvolvido por Padma e Bajpai (2008), os sítios de ligação de Cr(VI) nas superfícies das células de *Trichoderma* sp. foram os grupos carboxílico e amina (PADMA e BAJPAI, 2008).

Sivakumar (2016) utilizaram espécies de *Aspergillus* na bioassorção de Cr(VI) presente em efluente de curtume e verificaram que a maior bioassorção de 18,125 mg/L ocorreu a pH 3,0 por *A. niger*, seguido por *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. nidulans*, *A.*

*heteromorphus*, *A. foetidus* e *A. viridinutans*. *Aspergillus flavus* foi utilizado por Singh et al. (2016) na biossorção de Cr(VI) em efluente sintético e os resultados demonstraram que a adição de Fe(II) potencializou a biossorção. Singh e Bishnoi (2015) verificaram que a máxima concentração de Cr(VI) adsorvida por *Aspergillus flavus* foi de 16,13 mg/g indicando que o micro-organismo pode ser aplicado em plantas piloto para o tratamento de efluentes contendo Cr(VI). No estudo realizado por Chhikara et al. (2010) o fungo biosorvente utilizado foi *Aspergillus niger* tratado com ácido e imobilizado em matriz de alginato de cálcio. A biossorção do íon Cr(VI) foi observada pela utilização de coluna alimentada continuamente com enchimento de esferas com o biosorvente imobilizado. As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostraram alterações nos padrões de banda, devido aos grupos hidroxila, carboxila e amina presentes na parede celular, e responsáveis pela biossorção do Cr(VI).

*Arpergillus niger*, *Aspergillus sydoni* e *Penicillium janthinellum* foram submetidos aos testes de biossorção de Cr(VI) sob diferentes condições de pH, concentração de biosorvente e tempo de contato por Kumar et al., (2008). A remoção de Cr(VI) de 91,3% foi verificada em pH 2,0 por *A. niger*. Abigail et al. (2015) utilizaram o *Penicillium griseofulvum* na biossorção de Cr(VI) e aplicaram o planejamento Box-Behnken na otimização das variáveis dosagem de biosorvente, concentração inicial de Cr(VI) e tempo de contato. Termodinamicamente, os parâmetros indicaram que o processo foi espontâneo e de fácil ocorrência na natureza. As melhores condições de biossorção indicadas pelo planejamento Box-Behnken foi a dosagem de biosorvente de 2 g/L, concentração inicial de Cr(VI) de 67,8 mg/L e o tempo de contato de 37,5 minutos.

Carol et al. (2012) defendem a utilização do biosorvente *Pleurotus ostreatus* como um adsorvente barato e promissor para remoção de Cr(VI) de efluentes industriais. A adsorção promovida pelo fungo é devido a sua carga de quitosana presente na estrutura celular, composto derivado da quitina desacetilada. Foram analisados os parâmetros quanto aos efeitos do pH, a dosagem do biosorvente, a concentração inicial do metal, a temperatura e o tempo de sorção. Os resultados evidenciaram adsorção máxima de 5,19 mg de Cr(VI) por grama de biosorvente, devido à concentração de quitosana presente na parede celular do fungo. *Rhizopus arrhizus* foi utilizado por Sag e Kutsal (1996) para remoção de vários metais pesados, dentre eles o Cr(VI). A remoção foi maior quando Cr (VI) e Fe(III) foram usados

como contaminantes, indicando que a combinação de elementos químicos pode resultar em efeitos sinergísticos ou antagonísticos.

A maioria dos estudos aponta para o processo de sorção, mas também ocorrem processos de redução do Cr(VI) em Cr(III). Coreño-Alonso et al. (2014) verificaram que *Aspergillus niger* e *tubingensis* strain Ed8 proporcionou redução do Cr(VI) em Cr(III) demonstrando a capacidade de biorremediação deste micro-organismo e Arévalo-Rangel et al. (2013) verificaram a mesma capacidade, mas utilizando o *Penicillium* sp.

### **3.4. PROCESSO DE BIOSSORÇÃO**

A bioссorção pode ser conduzida em batelada, batelada alimentada ou contínua (BURATTO, COSTA, FERREIRA, 2013). Em laboratório, muitos trabalhos têm sido realizados em batelada, no entanto, as pesquisas apontam para a necessidade de se trabalhar em processos contínuos, interrompendo-se a bioссorção apenas para a dessorção e recuperação do crômio. Não adianta remover o contaminante do efluente sem recuperá-lo, caso contrário haverá outro material contaminado: o próprio bioссorvente (MICHALAK, CHOJNACKA e VWITEK-KROWIACK, 2013).

Durante o processo de bioссorção de crômio e outros metais pesados, as respostas podem ser coletadas, analisadas e interpretadas sob diferentes abordagens. Em um primeiro momento, abordando-se a viabilidade do bioссorvente (células vivas ou mortas), pode-se obter respostas bioquímicas e biológicas, pela quantificação de resultados metabólicos, crescimento radial, curvas de crescimento (fase lag, exponencial ou log, estacionária e morte), velocidade específica de crescimento e morte celular ou até mesmo a perda de viabilidade. As ferramentas que a Engenharia Bioquímica nos fornece permitem uma análise mais precisa sobre o comportamento fisiológico e bioquímico do bioссorvente. No caso da biomassa morta, sem atividade metabólica, a análise dos resultados limita-se ao processo de adsorção, lembrando que não haverá geração de biomassa e, logo, a concentração de bioссorvente permanecerá constante (KAVAMURA, ESPÓSITO, 2010; SADLER e TRUDINGER, 2008).

Os resultados experimentais podem ser ajustados a diversos modelos, no entanto, os mais utilizados, são os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Embora estes modelos não esclareçam sobre os mecanismos químicos associados à adsorção, são facilmente

aplicáveis para adsorção de metais pesados e contaminantes inorgânicos pelos biossorventes. O modelo de Langmuir fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Já o modelo de Freundlich, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção (MICHALAK et al., 2013).

## REFERÊNCIAS

- ABIGAIL, E. A.; SAMUEL, M. S.; CHIDAMBARAM, R. Hexavalent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box–Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.49, p. 156-164, 2015.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of Heavy Metals. **Research Journal of Chemistry and Environment**. v. 7, n 4, p. 71-79, 2003.
- AKAR, T.; TUNALI, S. Biosorption Characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) ions from an aqueous solution. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 15, p. 1780-1787, 2006.
- ALKMIM FILHO, J. F.; GERMANO, A.; DIBAI, W. L.S.; VARGAS, E. A.; MELO, M. M.; Avaliação de resíduos de metais pesados em aves brasileiras e tecido suíno. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 66, n. 2, p. 471-480, 2014.
- ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N.; Ultrafiltration of water containing natural organic matter: Heavy metal removing in the hybrid complexation – ultrafiltration process, separation and purification technology. **Journal of Water Chemistry and Technology**. v. 40, n. 2, p.155-162, 2004.
- ARBANAH, M.; MIRADATUL NAJWA, M. R.; KU HALIM, K. H. Utilization of *Pleurotus ostreatus* in the Removal of Cr(VI) from Chemical Laboratory Waste. **International Refereed Journal of Engineering and Science**, v. 2, n. 4, p. 29-39, 2013.
- BAHAFID, W.; JOUTEY, N. T.; SAYEL, H.; GHACHTOULI, N. Mechanism of hexavalent chromium detoxification using *Cyberlindnera fabianii* yeast isolated from contaminated site in Fez (Morocco). **Journal of Material Environmental Science**. v. 4, n.6. 2013.
- BLANES, P.; SALA, L.; GARCÍA, S.; GONZÁLEZ, J.; FRASCAROLI, M.; HARADA, M.; CONG, C.; NIWA, Y.; MATULEWITCZ, C.; PRADO, H.; CORTADI, A.; GATTUSO, M. Biosorption of trivalent chromium from aqueous solution by red seaweed *Polysiphonia nigescens*. **Journal of Water Resource and Protection**. v.3, p. 832-843. 2011.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, Dispõe sobre as condições e padrões lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: <

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 09 de novembro de 2014.

BUENO, B. M.; MOLINA, F. F.; TOREM, M. L.; MESQUITA, L. M. S.; PINO, G. A. H. Remoção de Pb(II) de soluções aquosas por biossorção em *R. opacus*. **Revista Escola de Minas**. v. 62, n. 4, p. 487-494. 2009.

BURATTO, A. P.; COSTA, R. D.; FERREIRA, E. S. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 17, n. 4, p. 413-420, 2012.

CANUTO, M. F. C. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTE, E. B.; GOMES, W. C.; MEDEIROS, M. R.; Remoção do íon metálico cádmio ( $Cd^{2+}$ ) utilizando resíduo da indústria alcooleira. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 2, n. 2, p. 29-33, 2007.

CARDOSO, A. S.; VIEIRA, G. E. E.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**. v. 9, n. 4, p. 542-549. 2011.

CAROL, D.; KINGSLEY, S. J.; VINCENT, S. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* spent biomass. **International Journal of Engineering Science and Technology**. v.4, n.1. p. 7-22. 2012.

CASERTA, D.; GRAZIANO, A.; LO MONTE, G.; BORDI, G.; MOSCARINI, M. Heavy metals and placental fetal-maternal barrier: a mini-review on the major concerns. **European Review for Medical and Pharmacological Sciences**, v. 17, n. 16, p. 2198-2206, 2013.

CHEN, X.; HU, S.; SHEN, C.; DOU, C.; SHI, J.; CHEN, Y. Interaction of *Pseudomonas putida* CZ1 with clays and ability of the composite to immobilize copper and zinc from solution. **Bioresource Technology**. v.7, n. 100, p. 330-337, 2009.

CHHIKARA, S.; HOODA, A.; RANA, L.; DHANKHAR, R. Chromium (VI) biosorption by immobilized *Aspergillus niger* in continuous flow system with special reference to FTIR analysis. **Journal of Environmental Biology**. v. 31, n. 5, p.561-566. 2010.

CONCEIÇÃO, D.; JACQUES, R.; BENTO, F.; SIMONETTI, A; SELBACH, P. e CAMARGO, F. Redução de crômio hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com crômio. **Revista Ciência Rural**. v. 37, n. 6, p. 1661-1667. 2007.

CONGEEVARAM, S.; DHANARANI, S.; PARK, J.; DEXILIN, M.; THAMARAISELVI, K. Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, p. 270-277, 2007.

COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. Biosorption of chromium(III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. **Adsorption**. v.10, p.129-138. 2004.

COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; RAVAGNANI, T. M. K. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass. **Electronic Journal of Biotechnology**. v.5, n.2. 2002.

CURI, N. H.; BRAIT, C. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; TALAMONI, S. A. Heavy metals in hair of wild canids from the Brazilian Cerrado. **Biological Trace Element Research**. v.147, p.97-102. 2012.

DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biosorção passiva de crômio (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Revista Química Nova**. v. 36, n. 8, p. 1104-1110. 2013.

DÖNMEZ, G. C.; ASKU, Z.; ÖSTÜRK, A.; KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. **Process Biochemistry**. v.34, p.885-892. 1999.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" – a meaningless term? **Pure Applied Chemistry**. v. 75, n 9, p. 1357. 2003.

DURUIBE, J. O.; OGWUEGBU, M. O. C.; EGWURUGWU, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **International Journal of Physical Science**. v. 2, n. 5, p. 112-118, 2007.

FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Estudo do equilíbrio e cinética da biosorção do Pb<sup>2+</sup> por *Saccharomyces cerevisiae*. **Revista Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1188-1193. 2007.

FLEURI, L. F.; SATO, H. H. Produção de protoplastos e lise da parede celular de leveduras utilizando β-1,3 glucanase. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 30, n. 2, p. 471-476. 2010.

FROIS, S. R.; GRASSI, M. T.; FERNANDES, T. C.; BARRETO, R. A. S.; ABATE, G. Pré-concentração de Cr (III) e análise de especiação de crômio empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Revista Química Nova**. São Paulo, v.34, n.3, p. 462-467. 2011.

GABIATTI JR, C.; VENDRUSCOLO, F.; PIAIA, J. C. Z.; RODRIGUES, R. C.; DURRANT, L. R.; COSTA, J. A. V. Radial growth rate as a tool for the selection of filamentous fungi for use in bioremediation. **Brazilian Archives of Biology and Technolgy**. v.49, p.29-34.2006.

HARTE, S.C., W.T. HOLDREN, G.W. SCHNELDER AND B. SIRLEY. A guide to everyday pollution hazard- Toxics A to Z, BSMS, Dehradun. p. 112. 1993.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. Valor nutritivo de macrófitas aquáticas flutuantes (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta*) utilizadas no tratamento de efluentes de aquicultura. **Revista Acta Scientiarum**. v. 24, n. 2, p. 519-526, 2002.

HUANG, K.; XIU, Y.; ZHU, H. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by crosslinked mangosteen peel biosorbent. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v.12, p.2485-2492. 2015.

KAJAMURA, V. N.; ESPÓSITO, E. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. **Biotechnology Advances**. v.28, p.61-69. 2010.

KHANI, M. H.; PAHLAVANZADEK, H.; ALIZADEH, K. Biosorption of strontium from aqueous solution by fungus *Aspergillus terreus*. **Environmental Science Pollution Research International**. v. 19, n. 6, p. 2408-2418, 2012.

KHOUBESTANI, R. S.; MIRGHAFFARI, N.; FARHADIAN, O. Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. Article first published online: 3 DEC 2015. DOI: 10.1002/ep.12071.

KSHEMINSKA, H.; FEDOROVYCH, D.; HONCHAR, T.; IVASH, M.; GONCHAR, M. Yeast tolerance to chromium depends on extracellular chromate reduction and Cr(III) chelation. **Food Technology and Biotechnology**. v.46, n.4, p.419-426. 2008.

KUMAR, R.; BISHNOI, N. R.; BISHNOI, G. K. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. **Chemical Engineering Journal**. v. 135, p.202-208. 2008.

KWAK, H. W.; KIM, M. K.; LEE, J. Y.; YUN, H.; KIM, M. H.; PARK, Y. H.; LEE, K. H. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. **Algal Research**. v.7, p.92-99. 2015.

LIMA, L. K. S.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C. Removal of Chromium from wastewater using Macrophytes *Lemna Minor* as biosorbent. **Chemical Engineering Transactions**. v. 25, p. 303-308, 2011.

MAHMOUD, M. E. Water treatment of hexavalent chromium by gelatin-impregnated-yeast (Gel-Yst) biosorbent. **Journal of Environmental Management**. v.147, n.1, p.264-270. 2015.

MANE, P. C.; BHOSLE, A. B.; JANGAM, C. M.; VISHWAKARMA, C. V. Bioadsorption of Selenium by Pretreated Algal Biomass. **Advances in Applied Science Research**. v. 2, n. 2, p. 202-207, 2011.

MICHAILIDES, M. K.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; AKRATOS, C. S.; COLES, S.; PAVLOU, S.; VAYENAS, D. V. Molasses as an efficient low-cost carbon source for biological Cr(VI) removal. **Journal of Hazardous Materials**. v.281, n.8, p.95-105. 2015.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; VWITEK-KROWIACK, A. State of the Art for the biosorption process - a review. **Applied of Biochemistry and Biotechnology**. v.170, p.1389-1416. 2013.

MIRANDA FILHO, A. L.; MOTA, A. K. M.; CRUZ, C. C.; MATIAS, C. A. R.; FERREIRA, A. P. Crômio hexavalente em peixes oriundos da Baía da Sepetiba no Rio de Janeiro, Brasil: uma avaliação de risco à saúde humana. **Revista Ambi-Água**. v. 6, n. 3, p. 200-209, 2011.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pelo processo de bioabsorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**. v. 66, n. 3, p. 355-362, 2013.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELL, J. M. T. A; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Potencial de bioabsorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 14, n. 4, p. 465-470. 2009.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de bioabsorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**. v. 66, n. 3, p. 355-362, 2013.

MONTEIRO, C. M.; CASTRO, P. M. L.; MALCAT, F. X. Capacity of simultaneous removal of zinc and cadmium from contaminated media, by two microalgae isolated from a polluted site. **Environmental Chemistry Letters**. v. 9, n. 4, p. 511-517, 2011.

MUTONGO, F.; KUIPA, O.; KUIPA, P. K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent. **Bioinorganic Chemistry and Applications**. 2014; 2014:973153. doi:10.1155/2014/973153.

OZSOY, H. D. Biosorptive removal of Hg (II) ions by *Rhizopus oligosporus* produced from corn-processing wastewater. **African Journal of Biotechnology**. v. 9, n. 51, p. 8783-8790. 2010.

PAŠ, M.; MILAČIČ, R.; DRAŠLAR, K.; POLLAK, N.; RASPOR, P. Uptake of chromium(III) and chromium(VI) compounds in the yeast cell Structure. **BioMetals**. v.17, p.25-33. 2004.

REDDY, N. A.; LAKSHMIPATHY, R.; SARADA, N. C. Application of *Citrullus lanatus* rind as biosorbent for removal of trivalent chromium from aqueous solution. **Alexandria Engineering Journal**. v.53, n.4, p.969-975. 2014.

RENGIFO-GALLEG, A. L.; PEÑA-SALAMANCA, E.; BENITEZ-CAMPO, N. The effect of chromium removal by algae-bacteria *Bostrychia calliptera* (Rhodomelaceae) consortia under laboratory conditions. **Revista de Biología Tropical**. v. 60, n. 3, p. 1055-1064. 2012.

ROSA, D. D. Método rápido de extração de DNA de bactérias. **Revista Summa Phytopathologica**. v. 34, n. 3, p. 259-261, 2008.

SADLER, W. R.; TRUDINGER, P. A. The Inhibition of Microorganisms by Heavy Metals. **Mineralium Deposita**. v. 2, p. 158-168, 1967.

SAG, Y., KUTSAL, T. The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. **Process Biochemistry**. v.31, n.6, p.561-572. 1996.

SARAVANAN, A.; BRINDHA, V.; MANIMEKALAI, R.; KRISHNAN, S. An evaluation of chromium and zinc biosorption by a sea weed (*Sargassum sp.*) under optimized conditions. **Indian Journal Science and Technology**. v. 2, n. 1, p. 53-56. 2009.

SARAVIA, R. A.; TAVARES, C. R. Utilização de macroalgas como bioadsorventes no tratamento de efluentes de curtumes, In Anais Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Fortaleza, CE, p.232-238. 1997.

SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. G.; CARDOZO FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Biosorption of binary mixtures of Cr (III) and Cu (II) ion by *Sargassum sp.* **Revista Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 20, n. 3, p. 213-227, 2003.

SILVA, J. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P. V. Metais pesados em solo e plantas em pomares de manga em Petrolina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 36, n. 4, p. 1343-1353. 2012.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Toxicidade de metais pesados em plantas de arroz e soja cultivadas em solo contaminado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 61, n.2, p.248-254, 2014.

SOUZA, J. I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I. H.; PIRES-ZOTTARELLI, C. L. A.; SCHOENLEIN, N. C. Biosorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas *Saprolegnia subterrânea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). **Revista Acta Botânica Brasílica**. v. 22, n. 1, p. 217-223, 2008.

SOUZA, M. V.; VIANNA, M. W. S.; ZANDIM, B. M.; FERNANDES, R. B. A.; FONTES, M. P. F. Metais pesados em amostras biológicas de bovinos. **Ciência Rural**. v. 39, n. 6, p. 1774-1781, 2009.

STRANDBERG, G. W.; SHUMATE, S. E.; PARROTT JR, J. R. Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranion by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 41, n. 1, p. 237-245, 1981.

SULTANA, M. Y.; CHOWDHURY, A. K. M. M. B.; MICHAILIDES, M. K.; AKRATOS, C. S.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VAYENAS, D. V. Integrated Cr(VI) removal using constructed wetlands and composting. **Journal of Hazardous Materials**. v.281, n.8, p.106-113. 2015.

VALE, M. S.; ABREU, K. V.; GOUVEIA, S. T.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Efeito da toxicidade de Cr(VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillus níger* isolado de efluente industrial. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 16, n. 3, p. 237-244, 2011.

VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**. v. 3, p. 17- 24, 2000.

VIMALA, R.; DAS, N. Mechanism of Cd(II) adsorption by macrofungus *Pleurotus platypus*. **Journal of Environmental Sciences**. v. 23, n. 2, p. 288-293. 2011.

VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. **Trends Biotechnol**. v.5, p.96–101. 1987

WIERZBA, S. Heavy metals biosorption from aqueous solution by *Pseudomonas* sp. G1. **Proceedings of ECOpole**. v. 4, n. 1, p. 85-89, 2010.

WU, X.; ZHU, X.; SONG, T.; ZHANG, L.; JIA, H.; WEI, P. Effect of acclimatization on hexavalent chromium reduction in a biocathode microbial fuel cell. **Bioresource Technology**. v.180, p.185-191. 2015.

VOLESKY, B. Biosorption and biosorbents. In: Volesky, B, editor. **Biosorption of Heavy Metals**. Florida: CRC press; 1990. p. 3–5.

**ARTIGO 1**

**Aplicação de *Pleurotus ostreatus* ativo em processo de bioassorção  
de íons Cr(VI)**

## APLICAÇÃO DE *Pleurotus ostreatus* ATIVO EM PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS Cr(VI)

FERREIRA, G. L. R; ANTONIOSI FILHO, N. R., VENDRUSCOLO, F.

### RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas sintéticas, através da biossorção utilizando o fungo ativo *P. ostreatus*. Este fungo foi cultivado em meio mínimo e utilizado como biossorvente. Utilizou-se um experimento em duplicata para determinar a melhor condição de trabalho, obtendo uma resposta favorável quanto ao menor tempo de experimento. Os estudos cinéticos revelaram que em 336 horas foi alcançado 100% de sua capacidade de saturação nas concentrações de 10 e 25 mg/L de Cr(VI), alcançando uma remoção total de Cr(VI) na ordem de 250 vezes em relação ao limite preconizado pela Resolução do CONAMA nº 430/2011, e em 360 horas a biomassa atingiu sua capacidade máxima de saturação, atingindo valores de 98,18% e 96,84%, nas concentrações de 50 e 75 mg/L de Cr(VI), respectivamente. Observando as concentrações de 100% de remoção, foi confirmado através da análise de Espectrometria de Absorção Atômica valores de crômio total de 74,73 mg/g e 169,84 mg/g, respectivamente. No crescimento radial, a biomassa fúngica apresentou um aumento progressivo na inibição do crescimento micelial frente ao aumento da concentração do metal, e também uma diminuição na velocidade de crescimento radial, demonstrando uma intolerância ao Cr(VI), e também uma diminuição na velocidade de crescimento. Na análise revelada pelas microfotografias por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão foi possível verificar junto a composição celular da biomassa a presença de células bacterianas associadas ao fungo, que em análise não foi possível saber onde o metal se encontrava adsorvido, mais vale salientar que foi possível detectar conteúdo de crômio junto a estrutura celular da biomassa, que possivelmente deva participar de uma ou mais mecanismos de resistência.

**Palavras-chave:** Cr(VI), *P. ostreatus*, fungo ativo, biomassa, biossorvente.

## APPLICATION OF ACTIVE *Pleurotus ostreatus* IN PROCESS OF BIOSORPTION Cr(VI)

### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the removal capacity of ion Cr (VI) synthetic aqueous solutions by biosorption using the active fungus *P. ostreatus*. This fungus was grown in minimal medium and used as biosorbent. We used an experiment in duplicate to determine the best working condition, obtaining a favorable response on the smaller experiment time. The kinetic studies revealed that in 336 hours was achieved 100% of its saturation capacity at the concentrations of 10 and 25 mg/L of Cr(VI), achieving total removal of Cr(VI) 250 times order relative to the limit recommended by CONAMA Resolution nº 430/2011, and 360 hours biomass reached its maximum capacity of saturation, reaching values of 98,18% and 96,84%, in concentrations of 50 and 75 mg/L Cr(VI) respectively. Observing the concentrations of 100% removal was confirmed by spectrometric analysis Total Chromium Atomic Absorption values of 74,73 mg/g and 169,84 mg/g, respectively. The radial growth, fungal biomass showed a progressive increase in mycelial growth inhibition against the increase of metal concentration, and also a decrease in the radial speed of growth, showing intolerance to Cr(VI) and also a decrease in the speed of growth. The analysis revealed the photomicrographs by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy was possible to check with the cellular composition of biomass the presence of bacterial cells associated with the fungus, which on analysis was not possible to know where the metal was in adsorbed, better stress it was possible to detect chromium content at the cellular structure of the biomass, which should possibly participate in one or more resistance mechanisms.

**Keywords:** Cr(VI), *P. ostreatus*, active fungus, biomass, biosorbent.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional e o consequente incremento da atividade industrial têm contribuído para o agravamento dos problemas ambientais. Neste aspecto, o lançamento de efluentes industriais que contêm metais pesados tem afetado diretamente aos ambientes aquáticos, tornando-se uma ameaça para os seres vivos (VALE et al., 2011). Os principais contaminantes presentes nos efluentes industriais que podem ser destacados são os compostos orgânicos pouco solúveis em água, compostos orgânicos voláteis, ácido sulfídrico, amônia, ácidos, bases e metais pesados, demonstrando um desafio potencial na redução da toxicidade em efluentes industriais (FILHO, 2013).

Os metais pesados são amplamente descritos em muitas publicações e na legislação, devido a preocupação com a contaminação e potencial toxicidade dos ecossistemas ou ecotoxicidade, sabendo que os mesmos tem a capacidade acumular-se no ambiente, e consequentemente, para diversos níveis da cadeia alimentar, com potenciais efeitos deletérios para todos os seres vivos (DAL MAGRO et al. 2013).

Uma vez encontrado no ecossistema aquático metais pesados, eles serão distribuídos nos diferentes tipos de ambientes, como no solo, plantas e animais, e também constituindo sedimentos, funcionando como um sistema de estoque de poluentes (MENDES et al. 2010). Tem sido evidenciado a presença de metais pesados em plantas de arroz e soja (SILVA, VITTI e REVIZAM, 2014), em pomares de manga (SILVA et al., 2012), em arroz (LIMA, HOEHNE e MEURER, 2015), em aves e suínos (ALKMIM FILHO et al., 2014), em bovinos (ALKMIM FILHO e MELO, 2011).

Dentre os diversos metais pesados, o crômio se destaca devido à gama de utilização em diversos processos industriais, como na indústria do aço e de ligas, do cimento, galvanoplastia, curtumes, entre outras (DAL MAGRO et al., 2013). O crômio pode estar presente em águas e efluentes líquidos na forma trivalente, Cr(III), e/ou nas formas hexavalentes, Cr(IV), como dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). As duas formas de Cr(VI) são dependentes do pH no meio, variando o pH ótimo entre 2 e 6, e em pH acima de 6,0 predomina o íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). O íon dicromato apresenta maior toxicidade do que o cromato (CORDOVA e VEGA, 2015).

A alta toxicidade do Cr(VI) exige que métodos de tratamentos eficientes sejam aplicados. O processo de bioassorção pelo emprego de biomassas tem demonstrado um grande potencial na remoção de metais pesados em efluentes industriais, baseando-se na ligação dos metais a diversos materiais biológicos através de vias metabólicas mediadas por interações físico-químicas (BURATTO; COSTA e FERREIRA, 2012). A bioassorção é definida como um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa ativa quanto por biomassa inativa (MÓDENES et al., 2013).

Os mecanismos subjacentes ao processo de bioassorção dependem de diversos fatores, dentre eles a composição química da parede celular do bioassorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal. É essencial o conhecimento da estrutura química dos bioassorventes para compreender este processo e conhecer os sítios de ligação dos íons metálicos, e por fim quais os tipos de ligações estão envolvidos no processo (HUANG, XIU e ZHU, 2015).

O tipo da biomassa é um fator importante a ser levado em conta para bioassorção de metais pesados. Alguns aspectos necessitam ser considerados na escolha da biomassa, dentre eles temos o custo do processo de tratamento do efluente, a quantidade e disponibilidade do organismo na natureza e reproduzibilidade do mesmo em laboratório, a taxa de crescimento e de regeneração do organismo, capacidade de adsorção de íons metálicos dissolvidos e seletividade frente a diferentes espécies metálicas (MÓDENES et al., 2013). A efetividade de um bioassorvente vai depender do pH da solução, da espécie metálica e da faixa de concentração em que se encontra dissolvido, do sistema operacional empregado e da composição do efluente, dentre outros fatores (PINO e TOREM, 2011).

Diversos tipos de biomassas vêm sendo empregados visando a bioassorção de metais pesados presentes em efluentes, tais como biomassas de algas (KHOUBESTANI et al., 2015; KWAK et al., 2015; MONTEIRO, CASTRO e MALCAT, 2011), fungos (COREÑO-ALONSO et al., 2014; SINGH, KUMAR e BISHNOI, 2015; SINGH et al., 2016), leveduras (MAHMOUD, 2015; SATHVIKA et al., 2015; MAHMOUD e MOHAMED, 2015), bactérias (MALA et al., 2015; ZHENG et al. 2015; HORA e SHETTY, 2015) e microalgas (KWAK et al. 2015; MUNARO et al., 2015; HACKBARTH et al., 2016; SOUZA et al., 2016).

Dentre os micro-organismos os fungos têm apresentado eficácia no processo de bioassorção de metais pesados, devido serem micro-organismos que crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa. Além do mais, são considerados bons bioassorventes 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, 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 (VIMALA e DAS, 2011; RANJAN et al., 2009).

Diante da grande variedade de fontes poluidoras e geradoras de efluentes contendo metais pesados e pelos potenciais deletérios comprovados para a saúde humana, o presente trabalho visa estudar a capacidade de remoção de íons Cr(VI), de soluções aquosas sintéticas através da bioassorção utilizando o fungo *P. ostreatus* ativo, diferentemente do que foi feito por Carol et al. (2012) em seu estudo que utilizou o mesmo fungo na sua forma inativa.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. SOLUÇÃO SINTÉTICA DE Cr(VI)

A solução sintética de Cr(VI) foi preparada a partir do dicromato de potássio P.A. ( $K_2Cr_2O_7$ ), na concentração de 1000 mg/L de Cr(VI). O valor do pH foi ajustado para 5,6 utilizando-se as soluções de HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol/L.

### 2.2. QUANTIFICAÇÃO DO ÍON Cr(VI)

A quantificação do íon Cr(VI) para determinação da equação de regressão linear, conforme detalhado nos Anexos 1 e 2, e posterior verificação de sua concentração nos materiais em estudo nos experimentos, foi utilizado como agente de complexação o reativo

difenilcarbazida PA, da marca Synth e pureza 100%, segundo metodologia apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999).

### **2.3. MICRO-ORGANISMO E O MEIO DE CULTIVO**

Para os experimentos foi utilizada a linhagem do fungo *P. ostreatus*, cedido pelo laboratório de microbiologia da Escola de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás (EA/UFG). A linhagem foi repicada para tubos de ensaio, contendo meio de cultivo PDA (Potato, Dextrose e Ágar) inclinado com ajuste do pH para 5,6. Os tubos de ensaio foram incubados em BOD (TECNAL, TE – 371), à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  por um período de 7 dias. Após a colonização do meio de cultivo pelo micélio fúngico, os tubos de ensaio foram armazenados em refrigerador a  $4^\circ\text{C}$  para uso posterior. Para renovação e disponibilidade do material biológico, foi realizado o repique quinzenal do fungo.

### **2.4. BIOSSORÇÃO EM MEIO SÓLIDO**

A linhagem de *P. ostreatus* contida em tubos de ensaio, foi repicada para placas de Petri contendo meio de cultivo PDA, com pH ajustado para 5,6. As placas de Petri foram incubadas em BOD (TECNAL, TE – 371), à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  por um período de 7 dias. Em seguida foram preparadas quarenta placas de Petri contendo meio de cultivo PDA, com ajuste de pH para 5,6, correspondendo a cinco réplicas de sete concentrações diferentes de Cr(VI) e um controle. Cada réplica das placas de Petri sofreu um corte de 4 mm de raio do meio de cultivo na região central, que foi preenchido pelo mesmo raio com o micélio fúngico, que foi cultivado anteriormente. As placas foram incubadas em BOD (TECNAL, TE – 371), à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  por um período de 10 dias. Foram realizadas três medições do raio no micélio com auxílio de um escalímetro em períodos de 24 horas de todas as concentrações, num período de 10 dias.

## 2.5. ESTUDO DO EFEITO DA TOXICIDADE DO ÍON Cr(VI) E DO CRESCIMENTO RADIAL DE *P. ostreatus*

### 2.5.1. Determinação da velocidade de crescimento radial do *P. ostreatus*

Os cálculos para determinação da velocidade do crescimento radial foram realizados conforme apresentado pela equação 1.

$$r(t) = a + V_{cr} \times t \quad (1)$$

onde o “r” (t) representa o raio da colônia em mm, já a constante “a” representa o coeficiente da regressão linear, e o “V<sub>cr</sub>” é a medida da velocidade de crescimento radial em mm/h, o “t” confere o tempo de cultivo em h.

### 2.5.2. Determinação da inibição de crescimento da célula microbiana

A inibição do crescimento microbiano (IC) foi calculada pela Equação 2, descrita por Edgington, Khew e Barron (1971) e modificada por Menten et al. (1976). O controle do experimento foi realizado em placas sem a presença de metal em estudo.

$$IC = \left( \frac{C_{RC} - C_{RT}}{C_{RC}} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde o “IC” é definido como porcentagem de inibição do crescimento microbiano, o “C<sub>RC</sub>” representa o índice de crescimento radial do controle (mm), e o “C<sub>RT</sub>” o crescimento radial do tratamento (mm).

O crescimento microbiano em horas para faixa de ED<sub>50</sub> (concentração de ingrediente ativo capaz de inibir 50% do crescimento da célula microbiana) foi calculado, dividindo-se o crescimento microbiano médio pelo tempo total do experimento.

## 2.6. BIOSSORÇÃO EM MEIO LÍQUIDO

O *P. ostreatus* foi cultivado em garrafas de Roux, contendo o meio PDA, com ajuste do pH para 5,6. A garrafa de Roux recebeu uma alíquota correspondente a 10 mL do fungo suspenso em tubo de ensaio com água destilada estéril, sendo então incubada em BOD (TECNAL, TE – 371), á temperatura de 28 ± 2°C por um período de 14 dias.

O estudo prosseguiu com o cultivo do fungo em fase líquida, em frascos de Erlenmeyers contendo 0,1 L de meio composto por (em g/L), 22 g de glicose, 13,2 g de NaNO<sub>3</sub>, 3,3 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 3,3 g de KCl, 1,1 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,0022g de FeSO<sub>4</sub> e 0,0022 g de ZnSO<sub>4</sub>. Cada frasco de Erlenmeyer recebeu a alíquota necessária para compor as concentrações de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L de Cr(VI), juntamente com a amostra controle. O pH foi ajustado para 5,6, utilizando-se as soluções de HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol/L.

Cada frasco de Erlenmeyer recebeu uma alíquota de 1 mL do fungo suspenso na garrafa de Roux com água destilada estéril, sendo então incubados em incubadora refrigerada com agitação orbital (TECNAL, TE – 421), com temperatura de 28 ± 2°C e rotação de 150 rpm por um período de 15 dias. Foram realizadas coletas diárias de 2 mL da solução em períodos de 24 horas de todas as concentrações, e centrifugadas com rotação de 2000 rpm (GLOBAL, 1H4K) e retirada uma alíquota de 1 mL do sobrenadante para balões volumétricos, conforme necessidade de diluição. As leituras de absorbância foram feitas em espectrofotômetro UV-visível (HACH, DR 6000) com comprimento de onda a 540 nm, com auxílio de cubeta de quartzo.

## 2.7. ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO

### 2.7.1. Estudo da eficiência da bioassorção (cinética) do Cr(VI)

A eficiência da bioassorção ( $E_f$  Bioassorção) do Cr(VI) pelo bioassorvente foi determinada pela Equação 3:

$$E_f \text{ Bioassorção} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde o “ $E_f$  Brossorção” confere a eficiência da brossorção em %, já o “ $C_i$ ” representa a concentração inicial do íon Cr(VI) na solução (mg/L), e por fim, o “ $C_f$ ” a concentração final do íon Cr(VI) na solução no tempo  $t$  (mg/L).

### 2.7.2. Espectrometria de Absorção Atômica – EAA

A determinação de EAA foi realizada no Laboratório de Análise Físico-Química de Fertilizantes, Corretivos e Afins (LAFC) pertencente ao Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás (LANAGRO – GO). Para a determinação de EAA, os pellets do fungo obtidos no estudo da brossorção de Cr(VI) nas concentrações de 10 e 25 mg/L, foram filtradas e lavadas com água destilada, sendo em seguida secas em estufa de secagem (TECNAL, TE-393/2-M), na temperatura de 60°C por 8 horas. A biomassa seca passou por extração com água régia (HCl/HNO<sub>3</sub>, na proporção 1:1). O material foi filtrado e transferido para balão volumétrico, conforme necessidade de diluição. O teor de crômio total foi determinado em espectrômetro de absorção atômica (VARIAN, SPECTRAA 200).

### 2.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Os pellets do fungo obtidos no estudo da brossorção do Cr(VI) em meio líquido, nas concentrações de 10 e 25 mg/L foram analisados via MEV em microscópio JEOL (JSM 6610), equipado com EDS Thermo scientific NSS special imaging. As amostras foram submetidas a técnicas especiais de preparação, como a fixação em glutaraldeído, desidratação em concentrações ascendentes de acetona, secagem pelo ponto crítico de CO<sub>2</sub> Autosamdr®, montagem da amostra em “Stub”, e recobrimento de filmes de ouro na amostra pelo sistema de evaporação conhecido como “sputtering” (Denton Vaccum, Desk V), para posterior condução no MEV, visando a realização de observações morfológicas externas ao fungo *P. ostreatus* e captura de imagens.

#### 2.7.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Consecutivamente ao estudo da bioassorção do Cr(VI), foram coletados fragmentos do fungo em formato de pellets, nas soluções com concentrações de 10 e 25 mg/L e foram analisados via MET em microscópio JEOL (JEM 2100) operado com 100 KeV, equipado com EDS Thermo Scientific. Para as análises via MET, as amostras foram submetidas a técnicas especiais de preparação, como a fixação do material em glutaraldeído, pós-fixação em tetróxido de ósmio, desidratação em concentrações ascendente de acetona, infiltração em resina, e por fim a polimerização, para posterior condução no MET, visando a realização de observações morfológicas internas ao fungo *P. ostreatus* e captura de imagens.

### 2.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tanto o processo de crescimento radial, quanto o processo de bioassorção para o íon Cr(VI) foi determinado por meio de procedimento experimental, a partir da variável concentração de Cr(VI) de entrada correspondente a quantidade do íon Cr(VI) (10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L), num determinado tempo de bioassorção. Os demais parâmetros como temperatura, pH, agitação orbital, foram mantidos constantes.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. CRESCIMENTO RADIAL

Segundo os resultados apresentados na Tabela 4, houve inibição do crescimento microbiano em todas as concentrações de Cr(VI), sendo observado aumento progressivo da inibição do crescimento micelial com o aumento da concentração do metal.

A tolerância do fungo ao Cr(VI) depende tanto da concentração do metal quanto da sua capacidade de adaptação ao meio, no qual é verificado que a diminuição da tolerância deve-se a um ou mais mecanismos de resistência, os quais podem ser pela produção de

enzimas, como a redutase; imobilização de metais por formação de complexo, como os quelatos e pela bioacumulação ou bioassorção. Entretanto, não foi possível identificar o mecanismo de resistência atuante, isso devido à falta de estudos genéticos e moleculares para os fenômenos de tolerância e detoxificação de metais. Mais é possível evidenciar através da Figura 2, que mesmo nesta condição o fungo tem apresentado capacidade de crescimento, mas conforme se aumenta a concentração de Cr(VI) no meio, menor é a capacidade do mesmo de se desenvolver, conforme explicado anteriormente.

Tabela 4: Apresentação da equação de regressão linear, coeficiente de regressão  $R^2$ , velocidade de crescimento radial (Vcr mm/h) e inibição de crescimento do *P. ostreatus* no meio de cultivo na ausência e presença de Cr(VI), em 240 horas.

Concentração Cr(VI) mg/L	Equação	$R^2$	Vcr (mm/h)	IC%
Controle	$r = 0,1268t + 4$	0,9653	0,1268	0,0
10	$r = 0,1223t + 4$	0,9590	0,1223	2,6
25	$r = 0,1156t + 4$	0,9593	0,1156	6,2
50	$r = 0,1110t + 4$	0,9541	0,1110	10,9
75	$r = 0,1034t + 4$	0,9402	0,1034	12,6
100	$r = 0,0906t + 4$	0,9415	0,0906	22,3
125	$r = 0,0842t + 4$	0,9438	0,0842	26,4
150	$r = 0,0755t + 4$	0,9449	0,0755	34,6

V<sub>CR</sub>: velocidade de crescimento radial; IC(%): porcentagem de inibição de crescimento

Foi evidenciado também que a presença do Cr(VI) no meio em estudo, demonstrou diminuição da capacidade de assimilação do substrato em relação a cultura controle sem o metal. A confirmação partiu da determinação da velocidade de crescimento radial, que representa o coeficiente angular da reta obtida a partir da regressão linear dos raios das colônias em função do tempo. Portanto, quanto maior a inclinação da reta, maior é a velocidade de crescimento radial. As equações do raio em função do tempo, encontrada através da regressão linear dos resultados, estão dispostas na Tabela 4.

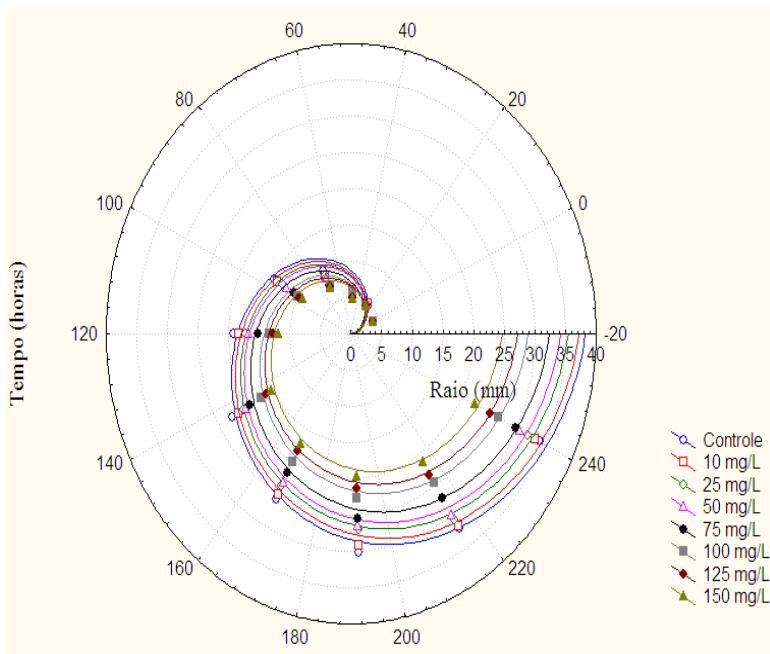


Figura 2: Demonstração do crescimento radial versus o tempo de incubação, conforme a concentração de Cr(VI) em meio.

A partir dos resultados do crescimento radial da colônia *P. ostreatus* em placas, foi possível observar através da Figura 3 uma redução da  $V_{cr}$  conforme o aumento da concentração empregada de Cr(VI), o que é possível verificar que existe um comportamento linear em relação a  $V_{cr}$  versus o tempo de cultivo, o que possibilita uma previsibilidade do crescimento radial nas concentrações utilizadas.

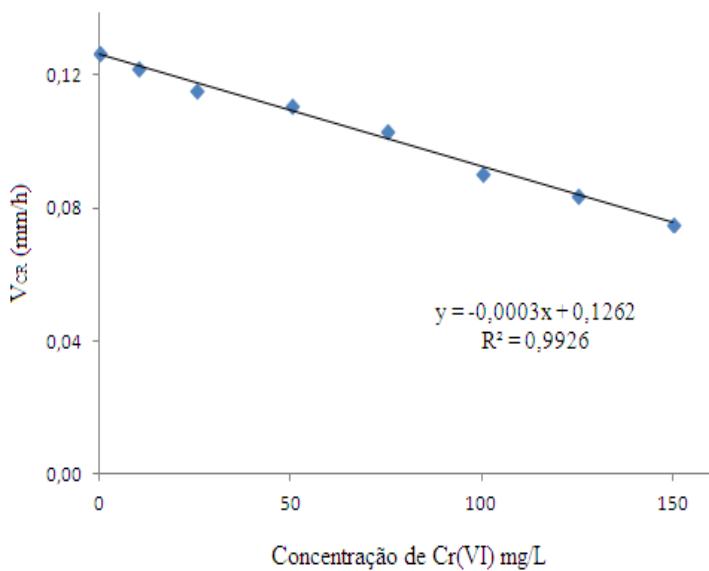


Figura 3: Representação gráfica da relação entre a velocidade de crescimento radial ( $V_{cr}$ ) e as concentrações de Cr(VI).

A coloração típica do fungo pode sofrer alteração na presença de metais, o que foi evidenciado no caso da linhagem de *P. ostreatus* estudada. Foi observado um clareamento da pigmentação do micélio na presença do Cr(VI), expostos na Figura 4, o que é comum em espécies fúngicas.

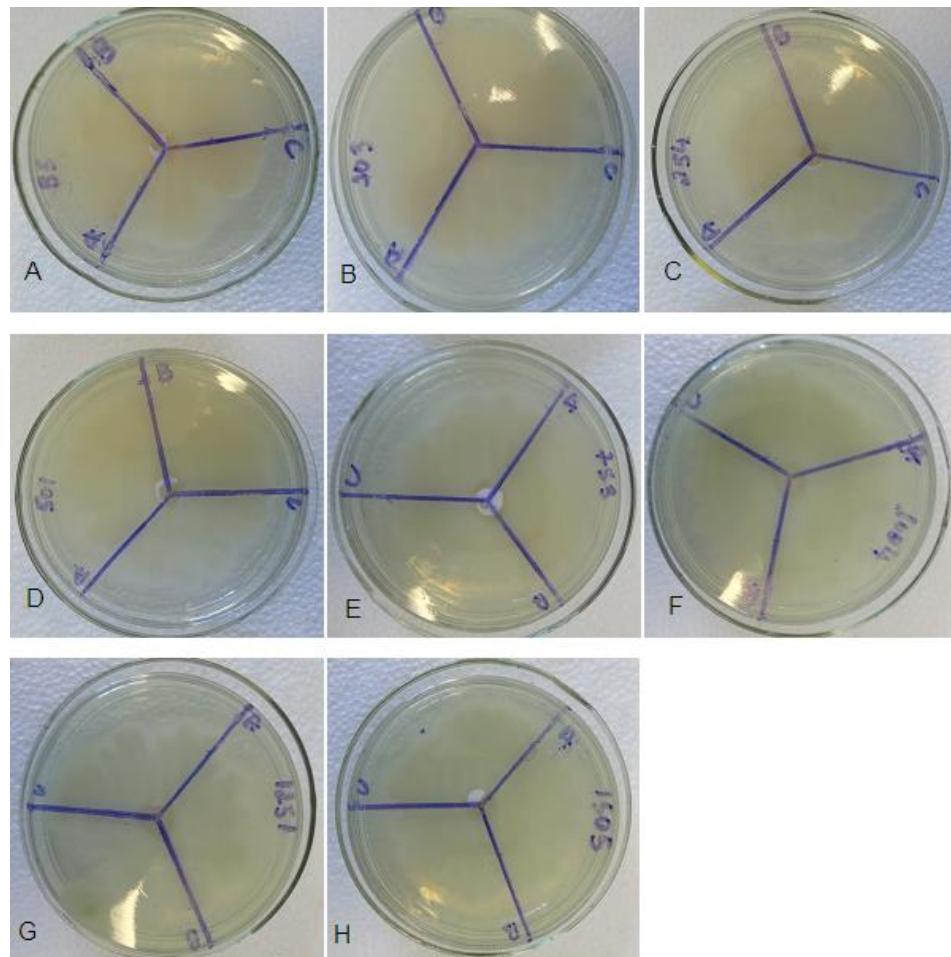


Figura 4: Clareamento da pigmentação do micélio fúngico nas placas contendo o controle (A) e as concentrações de 10 (B), 25 (C), 50 (D), 75 (E), 100 (F), 125 (G) e 150 (H) mg/L de Cr(VI), no meio de crescimento, após 240 horas de incubação.

### 3.2. BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO

O estudo da bioassorção do Cr(VI) foi realizado mantendo o pH ajustado em 5,6, dando uma condição favorável para o meio e para o fungo *P. ostreatus* para se desenvolver, e

com isso mantendo o meio ácido para permanência e equilíbrio do Cr(VI) no meio líquido, com a predominância das espécies de íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Os experimentos realizados com o fungo *P. ostreatus* demonstraram redução na concentração de Cr(VI) em solução, conforme apresentado na Tabela 5. Os melhores resultados foram obtidos nas concentrações de 10 e 25 mg/L, sendo observado remoção total do metal pelo bioassorvente. Nas concentrações de 50 e 75 mg/L foram observados valores significativos de remoção de Cr(VI). Já nas concentrações de 100, 125 e 150 mg/L, apresentaram menores valores de remoção de Cr(VI), prevendo que quanto maior é a concentração de Cr(VI) em meio líquido, menor será a remoção do metal pelo bioassorvente.

Tabela 5: Detalhes da bioassorção do Cr(VI) em meio líquido, em 360 horas de incubação.

Cr(VI) mg/L	Espectrofotometria de UV-visível				Espectrometria de absorção atômica	
	Cr(VI) em solução (mg/L)		Cr(VI) no Bioassorvente (mg/L)	% Remoção de Cr(VI)		
	Inicial	Final				
10	10,02	ND	10,00	100,00	74,73	
25	24,98	ND	24,98	100,00	169,84	
50	49,95	0,91	49,04	98,18	-	
75	75,08	2,38	72,70	93,42	-	
100	99,90	51,02	48,88	48,93	-	
125	125,02	81,66	43,36	34,68	-	
150	150,15	112,77	37,38	24,90	-	

ND: Não Detectado.

A cinética de bioassorção de Cr(VI) ocorreu em duas fases, conforme apresentado na Figura 5, sendo a primeira fase compreendida pelo aumento progressivo da bioassorção, e assim, contribuindo com a captação do íon metálico presente nas soluções sintéticas. A segunda fase é entendida como o ponto de equilíbrio em um determinado tempo de contato do fungo *P. ostreatus* em solução sintética de Cr(VI), ocorrendo de forma lenta, até tornar-se constante. Para as concentrações de 10 e 25 mg/L ocorreu o equilíbrio em 264 e 336 horas, respectivamente. As outras concentrações, como de 50 e 75 mg/L, necessitariam de maior

tempo para alcançar o equilíbrio de remoção do Cr(VI) da solução sintética. Já nas concentrações de 100, 125 e 150 mg/L, a remoção de Cr(VI) apresentou baixa captação do íon metálico da solução sintética.

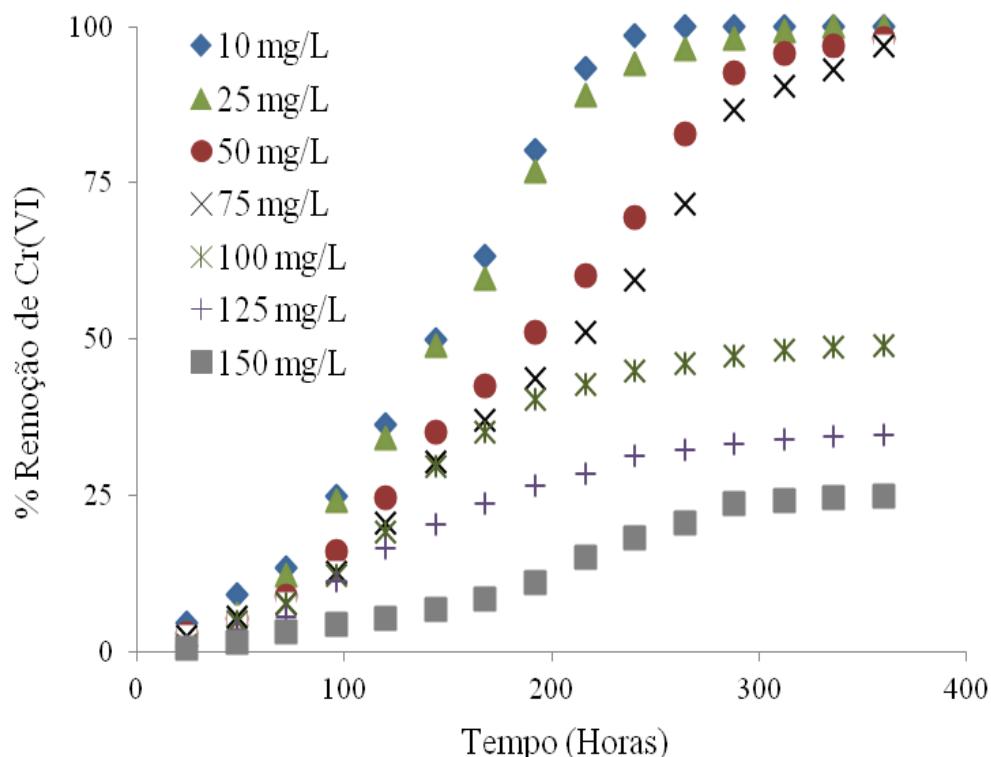


Figura 5: Cinética de biossorção de Cr(VI) pelo *P. ostreatus*.

Uma importante fonte de crômio foi detectada na biomassa seca de *P. ostreatus*, que após os testes de biossorção, a partir da determinação por EAA, foi possível detectar para as concentrações de 10 e 25 mg/L de Cr(VI) os teores de 141,66 mg/g e 133,55 mg/g de crômio total na biomassa, respectivamente. O que é possível dizer que este elemento pode estar biodisponível devido a sua composição química presente em sua estrutura, como aminoácidos e grupos hidroxiácidos. Conclui-se assim que o estudo de biossorção de Cr(VI) pela biomassa *P. ostreatus* é favorável para remoção de crômio de efluentes industriais.

### 3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens geradas pelo MEV, demonstradas na Figura 6, revelam as microfotografias da estrutura do *P. ostreatus*, visando a observação dos aspectos

morfológicos do fungo após o contato com íons metálicos de Cr(VI). As concentrações de 10 e 25 mg/L de Cr(VI) foram então definidas para realização desta análise devido terem apresentado as maiores capacidades de remoção pelo fungo em estudo.

As imagens obtidas revelaram uma grande quantidade de estruturas bacterianas, que se concentravam juntas às hifas de *P. ostreatus* (Figura 6). Nestas foram observadas estruturas cocóides e filamentosas de tamanho variável. Yara (2006), fez o primeiro relato de bactérias pertencente ao complexo *B. cepacia* associada a fungos, o qual revelou a presença dessas estruturas bacterianas externamente e internamente às hifas de *P. ostreatus*.

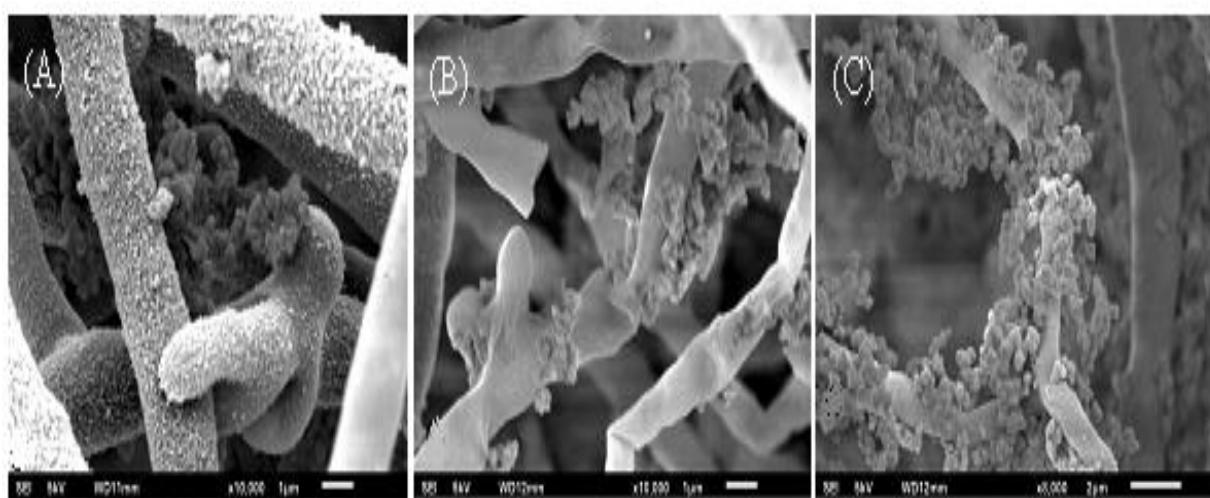


Figura 6: Estruturas bacterianas desenvolvidas em hifas de *P. ostreatus* no controle sem Cr(VI) (A), e nas concentrações de 10 mg/L (B) e 25 mg/L (C) de Cr(VI).

### 3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A técnica de MET revelou também a presença de estruturas bacterianas tanto intra como extracelulares no controle com ausência do íon Cr(VI) e nas concentrações do íon Cr(VI) de 10 e 25 mg/L (Figura 7). Foram encontradas bactérias no interior de vacúolos, que aparentemente não possuem parede celular ou provavelmente possuem parede extremamente fina.

No Figura 7 é mostrado detalhes de hifas de *P. ostreatus* apresentando vacúolos com bactérias no seu interior, as estruturas variam de cocóides até filamentosas, que aparentemente demonstram não possuírem parede celular.

No fungo *P. ostreatus* foi observado a presença de mitocôndrias (Figura 7B e 7C), indicando um aumento do metabolismo celular na presença do íon Cr(VI), que pode estar associado aos processos de degradação, transporte ativo do metal para dentro da célula ou ao *stress* causado pela presença do metal tóxico para o fungo. Foi observado que a membrana plasmática estava afastada da parede celular em algumas regiões, o que pode significar efeito tóxico do metal sobre as células (Figura 7B e 7C). Ainda sobre a membrana plasmática, foi observado nas imagens da Figura 7 que estava ocorrendo a degradação da membrana plasmática, possivelmente devido ao efeito tóxico do Cr(VI) sobre estas células.

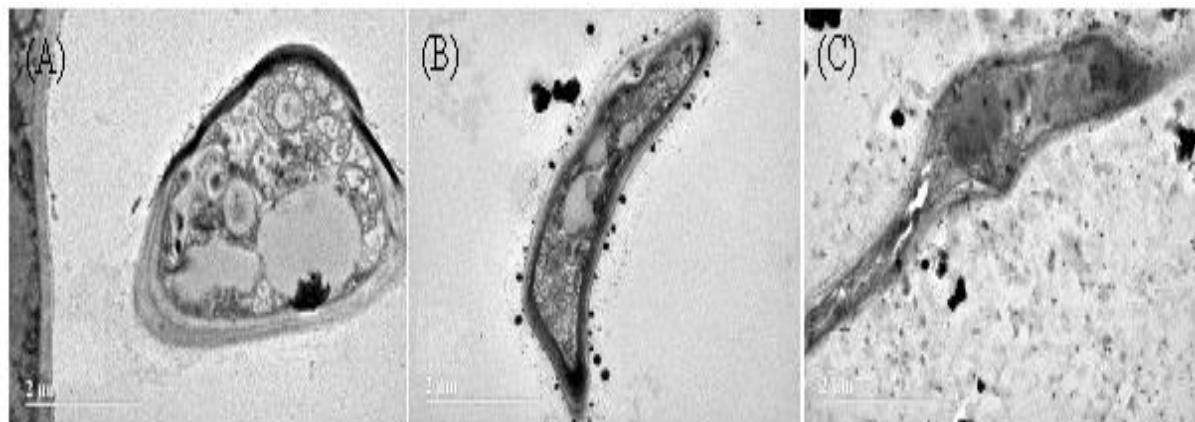
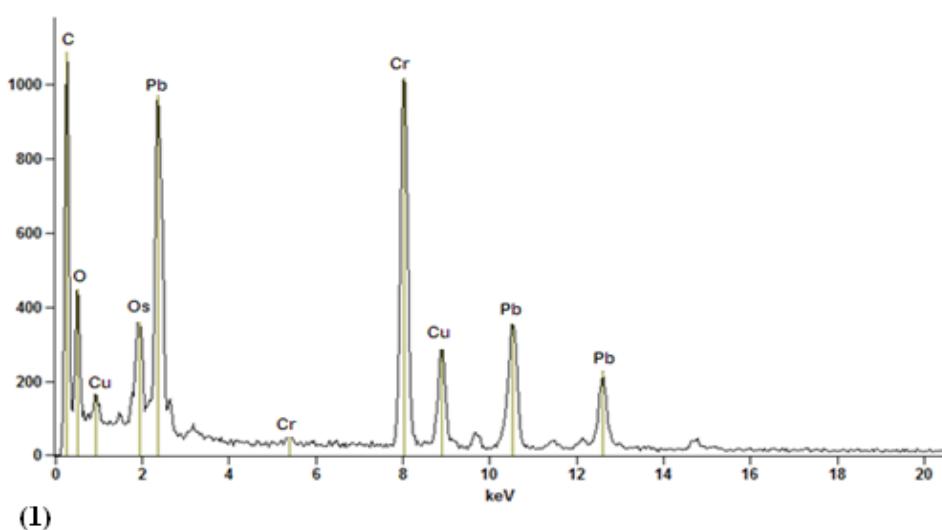
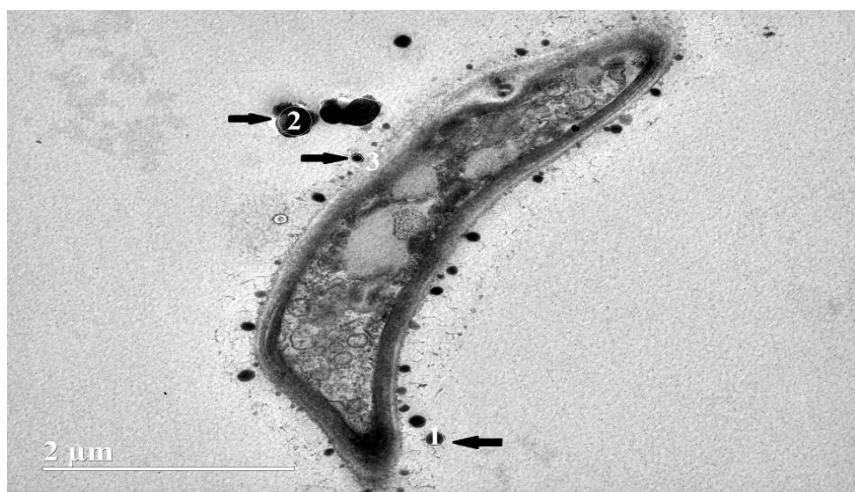


Figura 7: Detalhes de estruturas bacterianas desenvolvidas em células de *P. ostreatus* no controle ausente de Cr(VI) (A), e nas concentrações de 10 mg/L (B) e 25 mg/L (C) de Cr(VI).

Neste mesmo fungo, observou-se a presença de organelas em formas de túbulos, os quais apareceram em maior número e tamanho no meio contaminado com o íon Cr(VI) que no tratamento controle (Figura 7). Estas organelas podem estar relacionadas com o processo de transporte, digestão e armazenamento dentro da célula. Também foram observados sintomas de toxicidade para o *P. ostreatus*, com rompimento e desagregação das células.

Pelo MET, foram analisadas estruturas celulares visando realizar o mapeamento dos elementos químicos por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia), principalmente na presença de Cr(VI), como mostrado na Figura 8, para as concentrações de 10 e 25 mg/L, respectivamente. A área selecionada para o mapeamento pode ser observada pelas marcações numéricas 1, 2 e 3, na Figura 8 de concentração de 10 mg/L, e EDS na Figura 9 de

concentração de 25 mg/L. As regiões selecionadas apresentaram espectros referente a composição química das células biológicas em estudo, respectivamente, segundo as marcações na imagem. Foi verificado a presença de células bacterianas associadas com as células fúngicas, sendo possível a participação no processo de biossorção. Não foi possível detectar a presença do íon Cr(VI) na célula fúngica de *P. ostreatus*, possivelmente o conteúdo de Cr(VI) deve ter sido removido por um ou mais mecanismos de resistência, os quais podem ser pela produção de enzimas, como a redutase; imobilização de metais por formação de complexo, como os quelatos e pela bioacumulação ou biossorção.



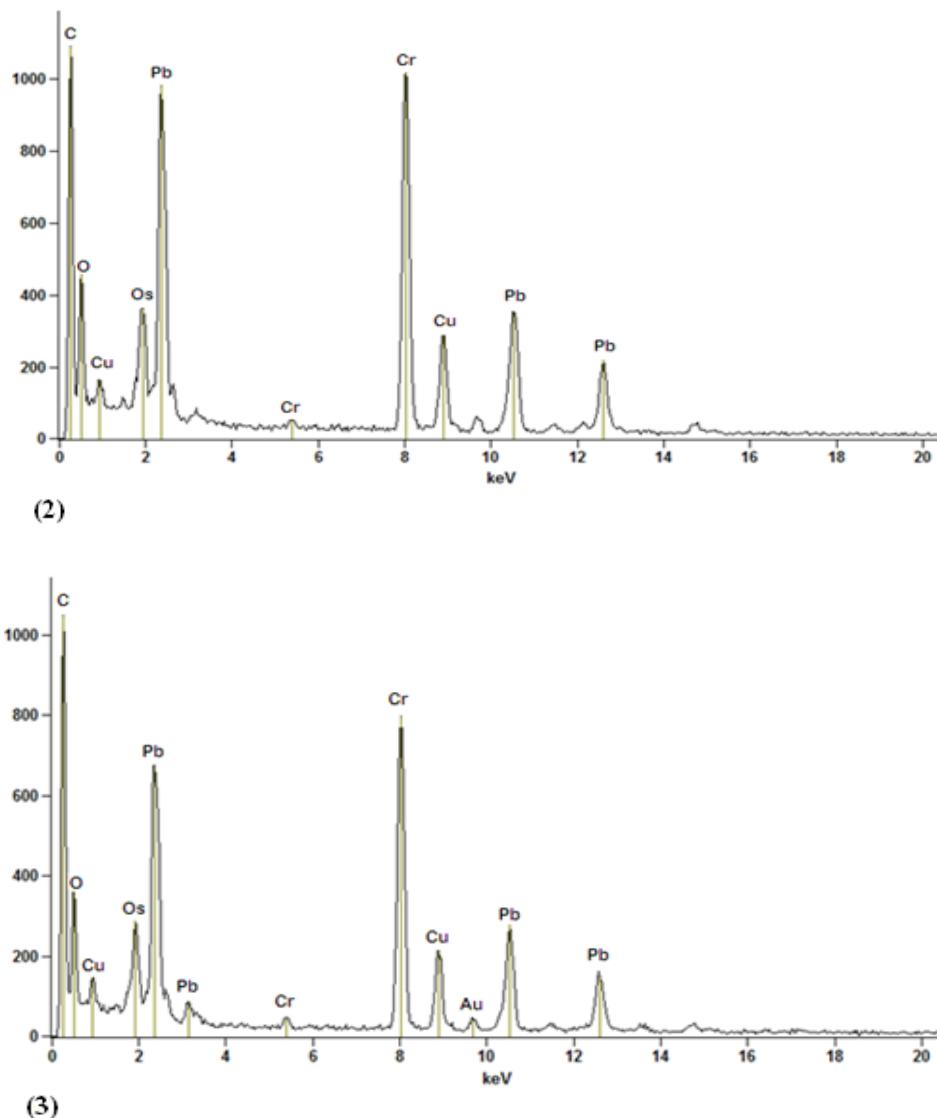


Figura 8: Micrografia demonstrando mapeamento elementar em nano-sonda EDS das marcações 1, 2 e 3 da célula fúngica de *P. ostreatus*, para a concentração de 10 mg/L de Cr(VI).

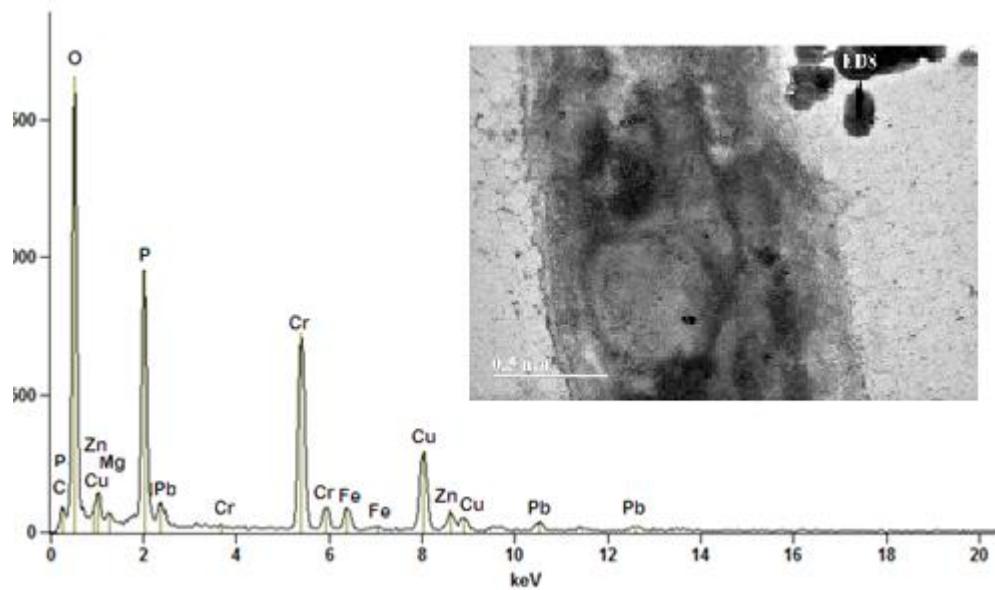


Figura 9: Micrografia demonstrando o mapeamento elementar em nano-sonda EDS da célula fúngica de *P. ostreatus*, para a concentração de 25 mg/L de Cr(VI).

#### 4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi avaliado a capacidade de remoção do íon Cr(VI), pelo fungo *P. ostreatus*, na forma ativa, com o objetivo de utiliza-lo como bioassorvente alternativo, em sistemas de tratamento de efluentes industriais contendo o respectivo íon metálico. Neste processo de bioassorção permitiu analisar a condição correspondente a maior concentração do íon Cr(VI) e o menor tempo de experimento, e assim, sendo o tempo o parâmetro mais significativo sobre o processo de bioassorção. A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, a cinética de bioassorção permitiu concluir que a maior percentagem de remoção do íon metálico em solução sintética foi atribuída ao tempo de equilíbrio de 360 horas, alcançando 93% da sua capacidade de saturação para a concentração de 75 mg/L, a qual é 750 vezes superior a máxima concentração de Cr(VI) permitida em efluentes lançados em água doce segundo estabelecido na Resolução do CONAMA nº 430/2011. É importante também salientar que a saturação máxima obtida foi de 169,84 mg do íon metálico por grama de biomassa fúngica.

## REFERÊNCIAS

- ALKMIM FILHO, J. F.; GERMANO, A.; DIBAI, W. L.S.; VARGAS, E. A.; MELO, M. M. Avaliação de resíduos de metais pesados em aves brasileiras e tecido suíno. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 66, n. 2, p. 471-480, 2014.
- ALKMIM FILHO, J. F.; MELO, M. M. Ocorrência de arsênio, cádmio e chumbo em tecidos de aves, suínos e bovinos de corte e equinos no Brasil. 2011. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária da UFMG. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition**. Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 1999.
- BURATTO, A. P.; COSTA, R. D.; FERREIRA, E. S. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES**, Paraná, v. 17, n. 4, p. 413-420, 2012.
- CORDOVA, A. R. A.; VEGA, E. C. I. M. M. Caracterización y recuperación de Sales de cromo hexavalente de um passivo ambiental. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, México, v. 31, n. 4, p. 427-437, 2015.
- COREÑO-ALONSO, A.; SOLÉ, A.; DIESTRA, E.; ESTEVE, I.; GUTIÉRREZ-CORONA, J. F.; LÓPEZ, G. E.; FERNÁNDEZ, F. J.; TOMASINI, A. Mechanisms of interaction of chromium with *Aspergillus niger* var *tubingensis* strain Ed8. **Bioresource Technology**. v.158, 188–192. 2014.
- DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M., Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.
- FILHO, R. A. C.; Avaliação da redução de toxicidade em efluentes industriais. **Artigo de opinião**. Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas. 2013.
- HACKBARTH, F. V.; MAASS, D.; SOUZA, A. A. U.; VILAR, V. J. P.; SOUZA, S. M. A. G. U. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**. v. 290, p. 477-489. 2016.
- HORA, A.; SHETTY, V. K. Partial Purification and Characterization of chromate reductase of a novel *Ochrobactrum* sp. strain Cr-B4. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**. v. 45, p. 769-784. 2015.
- HUANG, K.; XIU, Y.; ZHU, H. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by crosslinked mangosteen peel biosorbent. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 12, p. 2485-2492. 2015.
- KHOUBESTANI, R. S.; MIRGHAFFARI, N.; FARHADIAN, O. Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent.

**Environmental Progress & Sustainable Energy.** Article first published online: 3 DEC 2015. DOI: 10.1002/ep.12071.

KWAK, H. W.; KIM, M. K.; LEE, J. Y.; YUN, H.; KIM, M. H.; PARK, Y. H.; LEE, K. H. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. **Algal Research.** v. 7, p. 92-99. 2015.

LIMA, C. V. S.; HOEHNE, L.; MEURER, E. J. Cádmio, cromo e chumbo em arroz comercializado no Rio Grande do Sul. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 12, p. 2164-2167, 2015.

MAHMOUD, M. E. Water treatment of hexavalent chromium by gelatin-impregnated-yeast (Gel-Yst) biosorbent. **Journal of Environmental Management.** v. 147, n. 1, p. 264-270. 2015.

MAHMOUD, M. S.; MOHAMED, S. A. Calcium alginate as an eco-friendly supporting material for Baker's yeast strain in chromium bioremediation. **Housing and Building National Research Center.** <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.06.003>.

MALA, J. G. S.; SUJATHA, D.; ROSE, C. Inducible chromate reductase exhibiting extracellular activity in *Bacillus methylotrophicus* for chromium bioremediation. **Microbiological Research.** v. 170, p. 235-241. 2015.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. A. G.; MEDEIROS, A. D. L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 8, p. 791-796, 2010.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 66, n. 3, p. 355-362, 2013.

MONTEIRO, C. M.; CASTRO, P. M. L.; MALCAT, F. X. Capacity of simultaneous removal of zinc and cadmium from contaminated media, by two microalgae isolated from a polluted site. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 4, p. 511-517, 2011.

MUNARO, M. T.; BERTAGNOLLI, C.; KLEINBING, S. J.; SILVA, M. G. C.; SILVA, E. A. Bioadsorção e dessorção dos íons  $CU^{2+}$ ,  $NI^{2+}$  e  $PB^{2+}$  pelo resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*. **Blucher Chemical Engineering Proceedings.** v. 2, n. 1, p. 1-10, 2015.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não-ferrosos – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Minerais**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.

RANJAN, D.; SRIVASTAVA, P.; TALAT, M.; HASAN, S.H. Biosorption of Cr (VI) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: central composite design for optimization of process variables. **Applied Biochemical Biotechnology**, India, v. 158, n. 3, p. 524- 539, 2009.

SATHVIKA, T.; RAJESH, V.; RAJESH, N. Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium. **Chemical Engineering Journal**. v. 279, p. 38-46, 2015.

SILVA, J. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P. V. Metais pesados em solo e plantas em pomares de manga em Petrolina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Pernambuco, v. 36, n. 4, p. 1343-1353, 2012.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Toxicidade de metais pesados em plantas de arroz e soja cultivadas em solo contaminado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 61, n. 2, p. 248-254, 2014.

SINGH, R.; DONG, H.; LIU, D.; ZHAO, L.; MARTS, A. R.; FARQUHAR, E.; TIEMEY, D. L.; ALMQUIST, C. B. BRIGGS, B. R. Reduction of hexavalent chromium by the thermophilic methanogen *Methanothermobacter thermautotrophicus*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 148, p. 442-456. 2015

SINGH, R.; KUMAR, M.; BISHNOI, N. R. Development of biomaterial for chromium(VI) detoxification using *Aspergillus flavus* system supported with iron. **Ecological Engineering**. v. 91, p. 31–40, 2016.

SOUZA, F. B.; BRANDÃO, H. L.; HACKBARTH, F. V.; SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Marine macro-alga *Sargassum cymosum* as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**. v. 283, p. 903-910. 2016.

VALE, M. S.; ABREU, K. V.; GOUVEIA, S. T.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T.. Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillus niger* isolado de efluente industrial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Fortaleza, v. 16, n. 3, p. 237-244, 2011.

VIMALA, R.; DAS, N. Mechanism of Cd(II) adsorption by macrofungus *Pleurotus platypus*. **Journal of Environmental Sciences**. v. 23, n. 2, p. 288-293. 2011.

ZHENG, Z.; LI, Y.; ZHANG, X.; LIU, P.; REN, J.; WU, G.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; LI, X. A *Bacillus subtilis* strain can reduce hexavalent chromium to trivalent and an *nfrA* gene is involved. **International Biodeterioration and Biodegradation**. v. 97, p. 90-96. 2015.

**ARTIGO 2**

**Aplicação de biomassa inativa de *Pleurotus ostreatus* em processo  
de bioassorção de Cr(VI)**

## APLICAÇÃO DE *Pleurotus ostreatus* INATIVO EM PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS Cr(VI)

FERREIRA, G. L. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; VENDRUSCOLO, F.

### RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas sintéticas, através da bioassorção utilizando o fungo inativo de *P. ostreatus*. Este fungo foi cultivado em meio mínimo e utilizado como bioassorvente seco. Utilizou-se um procedimento em duplicata para determinar a melhor condição de trabalho, obtendo uma resposta favorável quanto ao menor tempo de experimento. Os estudos cinéticos revelaram que em 6, 10 e 12 minutos foi alcançando 100% de sua capacidade de saturação nas concentrações de 10, 25 e 50 mg/L de Cr(VI), respectivamente, alcançando uma remoção total de Cr(VI) na ordem de 500 vezes em relação ao limite preconizado para efluentes industriais na Resolução do CONAMA nº 430/2011, e em 22 minutos a biomassa atingiu sua capacidade máxima de saturação, atingindo valores de 73,21% e 55,13%, nas concentrações de 75 e 100 mg/L de Cr(VI), respectivamente. Observando as concentrações de 100% de remoção, foi confirmando através da análise de EAA valores de crômio total de 77,25 mg/g, 189,63 mg/g e 368,71 mg/g, respectivamente, e para 75 mg/L foi obtido 409,16 mg/g de crômio total. O modelo de Langmuir foi o que se melhor ajustou aos dados experimentais do bioassorvente *P. ostreatus*, quando avaliando o fator de separação ( $R_L$ ), respondendo a valores entre zero e 1. Agora, considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o modelo de Freundlich se ajustou melhor, devido apresentar valores maiores em relação ao modelo de Langmuir.

**Palavras-chave:** Cr(VI), *P. ostreatus*, fungo inativo, biomassa, bioassorvente.

## APPLICATION OF INACTIVE *Pleurotus ostreatus* IN PROCESS OF BIOSORPTION Cr(VI)

### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the removal capacity of ion Cr (VI) synthetic aqueous solutions by biosorption using the inactive fungus *P. ostreatus*. This fungus was grown in minimal medium and used as dry biosorbent. We used a procedure in duplicate to determine the best working condition, obtaining a favorable response on the smaller experiment time. Kinetic studies showed that 6, 10 and 12 minutes it was reaching 100% of its saturation capacity at concentrations of 10, 25 and 50 mg/L of Cr(VI), respectively, achieving total removal of Cr(VI) order of 500 times over the recommended limit for industrial effluents in CONAMA Resolution nº 430/2011, and in 22 minutes biomass reached its maximum capacity of saturation, reaching values of 73,21% and 55,13%, in concentrations of 75 and 100 mg/L of Cr(VI), respectively. Observing the concentrations of 100% removal was confirmed by analysis of the total EAA chromium values of 77,25 mg/ g, 189,63 mg/g and 368,71 mg/g, respectively, and 75 mg/L was obtained 409,16 mg/g total chromium. The Langmuir model was the one that best fit the experimental data biosorbent *P. ostreatus*, when evaluating the separation factor ( $R_L$ ), responding to values between zero and 1. Now, considering the values of the coefficient of determination ( $R^2$ ) the model of Freundlich set better due to present higher values in relation to the Langmuir model.

**Keywords:** Cr(VI), *P. ostreatus*, inactive fungus, biomass, biosorbent.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao acelerado crescimento industrial ocorrido nas últimas décadas, tem agravado a situação de degradação do meio ambiente e ao equilíbrio dos ecossistemas naturais, devido ao aumento progressivo da poluição proveniente da industrialização. Com isto, a população encontra-se diariamente exposta a estes poluentes através de diversas vias, incluindo a inalação de ar, consumo de água potável exposição a solos e consumo de alimentos contaminados, bem como resíduos industriais (LEITE, SILVA e CUNHA, 2015).

Inevitavelmente os desafios da problemática ambiental permeiam todas as atividades relacionadas com os processos industriais, por isso, a alta concentração de metais pesados introduzidos no meio ambiente provenientes de diversas operações industriais têm gerado extremas preocupações, pois estes poluentes são encontrados muitas vezes em concentrações superiores aos limites permitidos pela legislação, representando um perigo para o meio ambiente e ao ecossistema (BURATTO, COSTA e FERREIRA, 2013; ARANTES et al., 2016).

Os metais pesados são um dos compostos mais preocupantes encontrados nos efluentes, os quais se apresentam nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, e isso é devido a sua capacidade de bioacumulação e alto tempo de permanência no meio. Estes contaminantes são responsáveis por produzirem alterações na qualidade da água e do solo, e estas alterações tem apresentado impactos não somente ao equilíbrio do ecossistema ambiental, mas também afetando direta ou indiretamente a saúde dos seres humanos, sendo que alguns desses metais pesados são capazes de provocar efeitos tóxicos agudos e câncer (DAL MAGRO et al., 2013; LIMA et al., 2015).

Os metais pesados, especialmente o crômio apresentam capacidade bioacumulativa, gerando efeitos a longo prazo que nem sempre são previsíveis, devido apresentarem baixa degradabilidade e não sofrerem decomposição, permanecendo ativos no meio ambiente, não sendo absorvidos pelos organismos em concentração muito maiores do que as de seu lançamento inicial (SOUZA et al. 2016). O crômio se destaca devido à grande utilização em diversos processos industriais, como na indústria do aço e de ligas, indústria de cimento, galvanoplastia, curtumes, dentre outros (LELES, CARDOSOS e RESENDE, 2010). Este metal pesado no solo pode ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem ou aos animais. No ambiente, o crômio atinge os lençóis freáticos com

facilidade, ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água para a população (MERLINO et al., 2010).

É possível afirmar que todas as formas de crômio podem ser tóxicas em certas concentrações do referido metal. Dentre as formas normalmente encontradas na natureza o crômio hexavalente, como Cr(VI), apresenta-se como cromatos e dicromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), é solúvel em uma ampla faixa de pH e geralmente móveis no sistema solo/água, os quais são extremamente tóxicos e mutagênicos, sendo sua ingestão fatal quando consumido em pequenas quantidades. O crômio trivalente apresenta-se na forma de Cr(III) e do ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , sendo consideravelmente menos tóxico e de baixa mobilidade, em razão de sua precipitação como óxidos e hidróxidos em pH superior a 5,0, é considerado um elemento essencial ao metabolismo humano, a sua carência pode causar diabetes devido a redução na produção de insulina; redução no metabolismo de glicose, aminoácidos e lipídeos; hipercolesterolemia; inflamação e necrose da pele e vias aéreas superiores; insuficiência renal; câncer pulmonar e choque circulatório (COSTA et al., 2010; PAREDES-CARRERA, 2015; LEITE, SILVA e CUNHA, 2015).

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos pode ser alcançada por vários processos físico-químicos, dentre eles, por métodos convencionais, como por precipitação química, troca iônica, filtração, tecnologias de membrana e tratamentos eletroquímicos, porém esses métodos de tratamento resultam em desvantagens, como custo elevado, baixa remoção do metal e alta demanda de reagentes, e ainda podem ser ineficazes, especialmente quando se tratam de grandes volumes e baixas concentrações (DAL MAGRO, 2013).

Portanto, a busca de novas tecnologias de tratamento de efluentes que apresentem vantagens em relação ao custo-benefício do processo vem direcionando ao aumento no interesse sobre o processo de bioassorção, que consiste na absorção de metais por biomassas através de micro-organismos ativos (bioassorção ativa) ou inativos (bioassorção passiva). Esta técnica tem demonstrado ser uma boa alternativa, pois se trata de um processo de baixo custo, elevada eficiência de remoção, passível de regeneração, seletividade frente a diferentes espécies metálicas, capacidade de recuperação do metal, além de mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (PINO e TOREM, 2011).

Dentre as diversas biomassas existentes estudadas estão os micro-organismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas

aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes). Os mecanismos subjacentes à bioassorção dependem de diversos fatores como a composição química da parede celular do bioassorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal (SILVA et al., 2014).

Os fungos são micro-organismos que podem ser utilizados no tratamento de águas residuárias, devido crescer facilmente e produzir elevada quantidade de biomassa. Além disso, são considerados bons bioassorventes 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 nucléicos, amido, amino, grupos carboxila em proteínas, hidroxilas dos polissacarídeos entre outros, onde os metais ficam adsorvidos através de interações eletrostáticas (ARBANAH, MIRADATUL NAJWA e KU HALIM, 2013).

Segundo os princípios da termodinâmica, a distribuição do íon metálico entre a fase líquida e a fase sólida envolve um equilíbrio de fases. Sendo assim para que seja feita a análise qualitativa desse processo, o equilíbrio de bioassorção dos metais poderá ser descrito por modelos de isotermas de adsorção. Estes modelos descrevem a quantidade de metal que é adsorvido por unidade de massa do bioassorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio em uma determinada temperatura constante (MARANDI, 2011). Existem dois modelos amplamente aceitos, o de Langmuir e de Freundlich, utilizados para a modelagem do equilíbrio de bioassorção na presença de um metal (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Diante da grande variedade de fontes poluidoras e geradoras de efluentes contendo metais pesados e pelos potenciais deletérios comprovados para a saúde humana, o presente trabalho visa estudar a capacidade de remoção de íons Cr(VI), de soluções aquosas sintéticas através da bioassorção utilizando o *P. ostreatus* inativo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. SOLUÇÃO SINTÉTICA DE Cr (VI)

A solução sintética de Cr(VI) foi preparada a partir do dicromato de potássio P.A. ( $K_2Cr_2O_7$ ), da marca Synth e pureza 99%, na concentração de 1000 mg/L. O valor do pH foi ajustado para 5,6 utilizando-se a soluções de HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol/L.

### 2.2. QUANTIFICAÇÃO DO ÍON Cr(VI)

A quantificação do íon Cr(VI) para determinação da equação de regressão linear, conforme detalhado nos Anexos 1 e 2, e posterior verificação de sua concentração nos materiais em estudo nos experimentos, foi utilizado como agente de complexação o reativo difenilcarbazida PA, da marca Synth e pureza 100%, segundo metodologia apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999).

### 2.3. MICRO-ORGANISMO E O MEIO DE CULTIVO

Para os experimentos foi utilizada a linhagem do fungo *P. ostreatus*, cedido pelo laboratório de microbiologia da Escola de Engenharia de Alimentos/Universidade Federal de Goiás (EA/UFG). Para os cultivos, a linhagem foi repicada para cinco tubos, contendo meio de cultivo PDA (Batata, Dextrose e Ágar) inclinado com ajuste do pH para 5,6. Os tubos foram incubados em BOD (TECNAL, TE – 371), à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  por um período de 7 dias. Após a colonização do micélio fúngico, e ocupação de toda a superfície do meio de cultivo, os tubos foram armazenados em refrigerador a  $4^\circ\text{C}$  para uso posterior. Para renovação e disponibilidade do material biológico, foi realizado o cultivo quinzenal do fungo.

## 2.4. CONDIÇÕES DE CULTIVO

### 2.4.1. Obtenção da biomassa de *P. ostreatus*

O estudo de biossorção prosseguiu com o cultivo do *P. ostreatus* em garrafas de Roux, contendo o meio PDA, com ajuste do pH para 5,6, sendo então incubada em BOD (TECNAL, TE – 371), á temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  por um período de 14 dias.

Para produção da biomassa fúngica necessitou da preparação de 1,4 L de meio líquido, em água destilada, contendo 56 g de glicose, 18,5 g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), 4,6 g de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 1,5 g de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), 1,5 g de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 0,004g de sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) e 0,004 g de sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ). O meio foi dividido em quatorze frascos de Erlenmeyers, compondo um volume total de 0,1 L, e posteriormente esterilizado em autoclave (TECNAL, AV – 75) em  $121^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

Foi realizada a inoculação dos quatorze frascos de Erlenmeyers com 2 mL do fungo suspenso das garrafas de Roux em câmara de fluxo laminar, sendo conduzidos para incubadora refrigerada com agitação orbital (TECNAL, TE – 421), com temperatura ajustada para  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  e rotação de 150 rpm, durante 15 dias. A biomassa produzida do fungo *P. ostreatus* foi filtrada e lavada com água destilada. Após a lavagem a biomassa foi seca em estufa a temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  por 24 horas, moída em moinho de facas (TECNAL, TE – 648) e peneirado em peneira de malha de 36 mesh, obtendo uma massa de 5,48 g de material passante, e utilizado como biossorvente na realização de testes.

### 2.4.2. Condições de estudo da biossorção do Cr(VI) em meio líquido

Os estudo cinético foi realizado utilizando sete concentrações diferentes (10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L) do íon Cr(VI). O meio líquido utilizado era composto de 0,1 L da solução sintética de Cr(VI), com o pH ajustado em 5,6 e esterilizado na autoclave em  $121^\circ\text{C}$  por 30 minutos, e com 0,2 g da biomassa fúngica sob agitação na incubadora refrigerada com agitação orbital (TECNAL, TE – 421), com temperatura ajustada para  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  e rotação de 150 rpm, durante 22 minutos. Em intervalos de 2 minutos, foram retiradas alíquotas da

solução e centrifugadas, utilizando da rotação de 2000 rpm (GLOBAL, 1H4K), e transferidas para balões volumétricos, conforme necessidade de diluição. A determinação do teor de Cr(VI) nas soluções foi feita em espectrofotômetro UV-visível (HACH, DR 6000) com comprimento de onda a 540 nm, com auxílio de cubeta de quartzo.

## 2.5. ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO

### 2.5.1. Estudo da eficiência da biossorção (cinética) do Cr(VI)

A eficiência da biossorção ( $E_f$  Biossorção) do Cr(VI) pelo biossorvente foi determinada pela Equação 4:

$$E_f \text{ Biossorção} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde o “ $E_f$  Biossorção” confere a eficiência da biossorção em %, já o “ $C_i$ ” representa a concentração inicial do íon Cr(VI) na solução (mg/L), e por fim, o “ $C_f$ ” a concentração final do íon Cr(VI) na solução no tempo  $t$  (mg/L).

### 2.5.2. Isotermas de equilíbrio

Os resultados experimentais referentes ao estudo de biossorção foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é descrito de acordo com a Equação 5.

$$q_{eq} = \frac{(q_{max} \times K_L \times C_{eq})}{(1 + K_L \times C_{eq})} \quad (5)$$

o “ $q_{eq}$ ” representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de biossorvente (mg/g), o “ $q_{max}$ ” consiste na quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), o “ $K_L$ ” confere a constante de equilíbrio de Langmuir (L/g), e finalmente, o “ $C_{eq}$ ” representa a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L).

Outra expressão também muito importante para validação do modelo de Langmuir é o fator de separação ( $R_L$ ), descrita pela Equação 6, que relaciona a qualidade da biossorção, em que valores maiores que 1 a isoterma é desfavorável, valores igual que 1 a isoterma é linear, valores compreendidos entre zero e 1 a isoterma é favorável, e valores igual a zero a isoterma é irreversível.

$$R_L = \frac{(1)}{(1+K_L \times C_e)} \quad (6)$$

O modelo de Freundlich é descrito de acordo com a Equação 7.

$$q_e = K_f \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

o “ $q_e$ ” representa a concentração de equilíbrio do íon metálico em solução (mg/g), o “ $K_f$ ” confere a constante que denota a capacidade de adsorção, o  $C_{eq}$  consiste na concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/L), e o “ $n$ ” representa a constante que denota a intensidade de adsorção.

Caso o “ $n$ ” seja maior que 1, indica uma isoterma favorável, demonstrando que há uma elevada afinidade pela biomassa, mas se “ $n$ ” for menor que 1, mostra que a isoterma é desfavorável.

### 2.5.3. Espectrometria de Absorção Atômica – EAA

Para o estudo de EAA, os pellets do fungo obtidos no estudo da biossorção de Cr(VI) nas concentrações de 10 e 25 mg/L, foram filtradas e lavadas com água destilada, sendo em seguida secas em estufa de secagem (TECNAL, TE-393/2-M), na temperatura de 60°C por 8 horas. A biomassa seca passou por extração com água régia (HCl/HNO<sub>3</sub>, na proporção 1:1). O material foi filtrado e transferido para balão volumétrico, conforme necessidade de diluição. O teor de crômio total foi determinado por EAA, em espectrômetro (VARIAN, SPECTRAA 200).

## 2.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tanto o processo de crescimento radial, quanto o processo de bioassorção para o íon Cr(VI) foi determinado por meio de procedimento experimental, a partir da variável de entrada correspondente a quantidade do íon Cr(VI) (10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L), num determinado tempo de bioassorção. Os demais parâmetros como temperatura, pH, agitação orbital, foram mantidos constantes.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. BIOSSORÇÃO DO Cr(VI) EM MEIO LÍQUIDO

A bioassorção do íon Cr(VI), em diferentes concentrações iniciais do metal, em relação ao tempo é demonstrado na Figura 10, a partir da utilização de 2 g/L do bioassorvente seco e granulado. Na observação da Figura 10 é possível afirmar que a cinética de bioassorção do íon Cr(VI) é constituída por duas fases, sendo a primeira fase compreendida pela rápida bioassorção, e assim, contribuindo com a significativa captação do íon metálico presente nas soluções sintéticas. A segunda fase é entendida como o ponto de equilíbrio em um determinado tempo de contato do fungo *P. ostreatus*, ocorrendo de forma lenta, até tornar-se constante. O que é possível observar que nas concentrações de 10, 25 e 50 mg/L ocorreu o equilíbrio em 12 minutos, o que é explicado pela ligação do íon metálico aos grupos funcionais da célula fúngica. Já nas concentrações de 75, 100, 125 e 150 mg/L, o equilíbrio ocorreu em 22 minutos, apresentando baixa captação do íon metálico da solução sintética, o que é sugerido como apenas uma interação físico-química, demonstrando uma redução na capacidade de remoção do íon Cr(VI).

Os experimentos realizados com o fungo *P. ostreatus* demonstraram redução da concentração do Cr(VI) em solução, conforme valores apresentados na Tabela 6. Os melhores resultados foram obtidos nas concentrações de 10, 25 e 50 mg/L, sendo observado remoção total do metal pelo bioassorvente, atingindo 100% de bioassorção. Já nas concentrações de 75, 100, 125 e 150 mg/L, foi observado valor significativo de remoção de Cr(VI), mas apresentando menores valores de bioassorção do metal, atingindo 73,21, 55,13, 45,89 e

39,88% da sua capacidade de saturação, respectivamente, o que é possível afirmar por um efeito tóxico do metal sob as células do fungo.

Tabela 6: Detalhes da bioassorção do Cr(VI) em meio líquido, em 22 minutos de incubação.

Cr(VI) mg/L	Espectrofotometria de UV-visível				*Espectrometria de absorção atômica	
	Cr(VI) em solução (mg/L)		Cr(VI) no Bioassorvente (mg/L)	% Remoção de Cr(VI)		
	Inicial	Final				
10	10,00	ND	10,00	100,00	77,25	
25	25,05	ND	25,05	100,00	189,63	
50	49,95	ND	49,95	100,00	368,21	
75	74,92	20,07	54,85	73,21	409,16	
100	100,05	44,89	55,16	55,13	-	
125	124,87	67,57	57,30	45,89	-	
150	149,84	90,09	59,75	39,88	-	

ND: Não Detectado.

\* A determinação de crômio total por espectrometria de absorção atômica contemplou somente as concentrações que apresentaram maior teor de remoção do metal pelo processo de bioassorção.

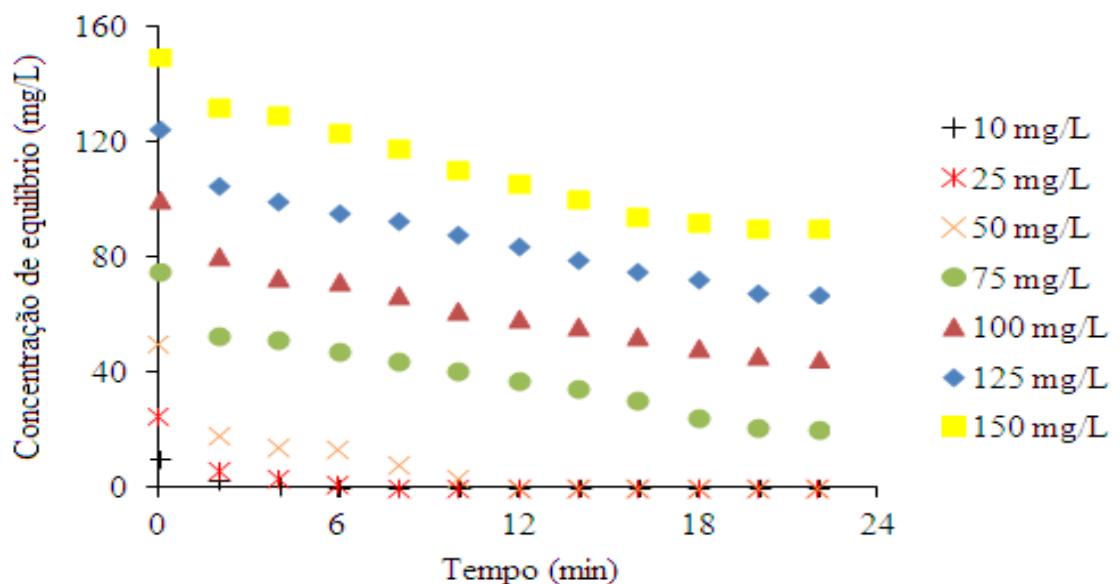


Figura 10: Cinética de bioassorção de Cr(VI) pelo *P. ostreatus*.

Pela técnica de espectroscopia de absorção atômica foi detectado uma fração importante de crômio total na biomassa inativa de *P. ostreatus*, após realização de testes de bioassorção pela utilização do fungo. Foi possível detectar nas concentrações de 10, 25, 50 e 75 mg/L de Cr(VI) os teores de 7,12; 12,26; 92,06; 89,78 mg/g de crômio total na biomassa, respectivamente. A partir destes resultados é possível afirmar que o metal esteja biodisponível na biomassa devido a composição química presente em sua constituição, como aminoácidos e grupos hidroxiácidos.

### 3.2. ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO

A partir do estudo do equilíbrio de bioassorção do íon metálico Cr(VI) frente a biomassa fúngica, foi possível a realização de projeção na modelagem das isotermais de adsorção. Os dados experimentais corroboraram para o ajuste de dois modelos de isotermais, e assim, a Tabela 7 mostra as constantes e os coeficientes de determinação para a bioassorção de Cr(VI) por *P. ostreatus*.

Tabela 7: Constantes dos modelos de isotermais, coeficientes de determinação e capacidade de adsorção para bioassorção de Cr(VI), por regressão não linear.

[Cr(VI)] mg/L	Langmuir				Freundlich		
	q <sub>eq</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	N	R <sup>2</sup>
10	1,41	0	1,00	0,9167	4,9204	0,9909	0,9973
25	3,54	0	1,00	0,9716	5,5680	1,0379	0,9875
50	7,07	0	1,00	0,8389	4,8630	0,9917	0,9978
75	7,76	0,0127	0,51	0,7794	4,8084	0,9877	0,9991
100	7,80	0,0036	0,74	0,9285	5,0408	1,0047	0,9998
125	8,11	0,0024	0,77	0,9079	5,0711	1,0047	0,9997
150	8,45	0,0016	0,81	0,8844	4,9682	0,9986	0,9999

Observando-se os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos Langmuir e de Freundlich na Tabela 7, foi verificado que a bioassorção de Cr(VI) pela biomassa fúngica inativa se ajustou melhor ao modelo de Freundlich em todas as concentrações estudadas. Entretanto, avaliando o fator de separação ( $R_L$ ) de Langmuir - que avalia a qualidade da absorção - e a intensidade de adsorção ( $n$ ) de Freundlich, é possível afirmar que o modelo de Langmuir se ajusta melhor, devido apresentar valores de  $R_L = 1$  e  $R_L < 1$ , demonstrando ser um tipo de isoterma linear e favorável, respectivamente, e assim, confirmando haver interação entre o adsorvente e o adsorvato. Já para Freundlich, é favorável que  $n$  tenha valores maiores que 1, que na maioria das concentrações de Cr(VI) este valor apresenta-se menor.

#### 4. CONCLUSÃO

A biomassa fungica de *P. ostreatus*, utilizada como bioassorvente foi capaz de remover íons metálicos de Cr(VI) de soluções sintéticas constituídas por sete concentrações diferentes (10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L de Cr(VI)). Foi definida uma condição neste processo, que corresponde a uma concentração crescente do metal para uma concentração fixa de bioassorvente, tendo o tempo como parâmetro mais significativo sobre o processo de bioassorção. A cinética de bioassorção permitiu verificar tempos diferentes conforme concentração do metal, sendo que nas concentrações iniciais (10, 25 e 50 mg/L de Cr(VI)) atingiram 100% da sua capacidade de saturação, e na concentração de 75 mg/L de Cr(VI) a capacidade de saturação foi de 73,21%, a qual é 750 vezes superior a máxima concentração de Cr(VI) permitida em efluentes lançados em água doce segundo estabelecido na Resolução do CONAMA nº 430/2011. A isoterma de Langmuir foi o melhor modelo ajustado aos dados quando comparado aos valores de  $R_L$ , e a isoterma de Freundlich apresentou-se melhor quando comparado aos valores do coeficiente de determinação, mas é importante salientar que a saturação máxima atingida foi de 409,16 mg/g do íon metálico.

## REFERÊNCIAS

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition.** Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 1999.

ARANTES, F. P.; SAVASSI, L. A.; SANTOS, H. B.; GOMES, M. V. T.; BAZZOLI, N. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 88, n. 1, p. 137-147, 2016.

ARBANAH, M; MIRADATUL NAJWA, M. R.; KU HALIM, K. H. Utilization of *Pleurotus ostreatus* in the removal of Cr (VI) from chemical laboratory waste. **International Refereed Journal of Engineering and Sciene (IRJES)**, Malaysia, v. 2, n. 4, p. 29-39, 2013.

BURATTO, A. P.; COSTA, R. D.; FERREIRA, E. S. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de bioassorção de íons cobre (II). **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES**, Paraná, v. 17, n. 4, p. 413-420, 2012.

COSTA, L. S.; PEREIRA, F. R. S.; FARIA, R. F.; PEREIRA, F. C. Avaliação espectrofotométrica das formas Cr<sup>+3</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 157-167, 2010.

DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M., Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

LEITE, A.; SILVA, R; CUNHA, E. Aplicação de um caso prático de doenças profissionais: relevância médico-legal metais pesados e carcinogénese. **Arquivos de Medicina**, Porto, Portugal, v. 29, n. 4, p. 93-97, 2015.

LELES, D. M. A.; CARDODO, V. L.; RESENDE, M. M. Uso de biofiltros para remoção de Cromo (VI). 2010. 119f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Urbelândia. Urbelândia, 2010.

LIMA, D. P.; SANTOS, C.; SILVA, R. S.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015.

MARANDI, R. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by dead fungal biomass of *Phanerochaete crysosporium*: batch and fixed bed studies. **Canadian Journal on Chemical Engineering & Technology**, Canada, v. 2, n. 2, p. 8-22, 2011.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2031-2039, 2010.

PAREDES-CARRERA, S. P.; VALENCIA-MARTÍNEZ, R. F.; VALENZUELA-ZAPATA, M. A.; SÁNCHEZ-OCHOA, J. C.; CASTRO-SOTELO, L. V. Estudio dela sorcion de cromo hexavalente mediante hidrotalcitas sintetizadas utilizando irradicación de ultrasonido vs

microondas. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**. México, v. 14, n. 2, p. 4269-436, 2015.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferroso – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.

SILVA, J. L. B. C; PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K.S.; ARAÚJO, E. C. O.; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados – Uma revisão. **Revista Saúde e Ciência**, Sumé, Paraíba, v. 8, n. 8, p. 137-149, 2014.

SOUZA, A. M.; SALVIANO, A. M.; MELO, J. F. B.; FELIX, W. P.; BELÉM, C. S.; RAMOS, P. N. Seasonal study of concentration of heavy metals in waters from lower São Francisco River basin, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, Rio de Janeiro, 2016.

TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

## ANEXOS

Anexo 1: Dados medidos para elaboração da curva de calibração para o Cr(VI) nas concentrações compreendidas entre 0,005 e 500 mg/L.

Cr(VI) mg/L	Diluição	Fator de diluição	Leitura (y) Absorbância	Correção da absorbância
Água destilada	0	1	0,000	0,000
Branco	0	1	0,002	0,002
0,005	0	1	0,010	0,010
0,05	0	1	0,035	0,035
0,1	0	1	0,052	0,052
0,5	0	1	0,183	0,183
1	0	1	0,359	0,359
5	1:10	10	0,165	1,650
10	1:10	10	0,328	3,280
20	1:50	50	0,131	6,550
50	1:50	50	0,325	16,250
100	1:100	100	0,335	33,500
150	1:200	200	0,241	48,200
200	1:200	200	0,326	65,200
250	1:200	200	0,402	80,400
300	1:500	500	0,195	97,500
350	1:500	500	0,227	113,500
400	1:500	500	0,262	131,000
450	1:500	500	0,293	146,500
500	1:500	500	0,329	164,500

Anexo 2: Curva de calibração obtida após complexação do Cr(VI) com DFC.

