

## BIOSSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE EFLUENTE UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS FERMENTADOS POR CEPAS DE *ASPERGILLUS*

*BIOSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM OF EFFLUENT USING FERMENTED AGROINDUSTRIAL RESIDUALS BY ASPERGILLUS STRAINS*

Luciane Maria Colla<sup>1</sup>, Andreia De Rossi<sup>2</sup>, Maitê Carla Deon<sup>3</sup>, Clinei Dal'Magro<sup>4</sup>, Christian Oliveira Reinehr<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Passo Fundo, RS  
E-mail: lmcolla@upf.br

<sup>2</sup>Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC  
E-mail: deia\_derossi@hotmail.com

<sup>3</sup>Engenheira Ambiental, Universidade de Passo Fundo, RS, E-mail: maitcarla@gmail.com

<sup>4</sup>Engenheiro Ambiental, Universidade de Passo Fundo, RS, E-mail: clineidalmagro@gmail.com

<sup>5</sup>Docente do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de Passo Fundo, RS, E-mail: reinehr@upf.br

### RESUMO

O inadequado descarte de efluentes contendo metais tóxicos em altas concentrações representa um grave problema para o meio ambiente, sendo o cromo hexavalente um dos metais tóxicos que tem recebido atenção, devido a sua alta toxicidade. A biossorção é uma tecnologia que se caracteriza como alternativa para a remoção destes compostos de efluentes, devido ao menor preço do material biossorvente e baixo custo operacional. O objetivo foi avaliar a remoção de cromo hexavalente de efluente por meio do processo de biossorção utilizando resíduos agroindustriais fermentados com fungos filamentosos do gênero *Aspergillus*. A máxima remoção de cromo hexavalente foi de 58%, utilizando-se 2% de biossorvente composto por farelo de soja e casca de arroz fermentados com *Aspergillus flavus* cepa O-8, com biomassa morta por meio de tratamento térmico por esterilização e concentração inicial de cromo hexavalente de 120 mg/L. Este resultado pode ser otimizado por meio do estudo de condições reacionais como pH e agitação.

**Palavras-chave:** biossorção, casca de arroz, cromo hexavalente, farelo de soja, fungos.

### ABSTRACT

The inappropriate disposal of effluents containing toxic metals in high concentrations is a serious problem for the environment, and hexavalent chromium has received attention due to its high toxicity. The biosorption is a technology characterized as an alternative to remove these compounds from wastewater, due to lower material cost and lower operating costs of biosorbents. The aim of this work was to evaluate the removal of hexavalent chromium of effluent by biosorption using agroindustrial wastes fermented with fungi of the genus *Aspergillus*. The maximum hexavalent chromium removal was of 58%, using 2% biosorbent produced by solid state fermentation of soybean and rice husk using *Aspergillus* O-8 strain. The biomass was submitted to heat treatment for sterilization and the initial concentration of hexavalent chromium in the medium was 120 mg/L. This result can be optimized through the study of reaction conditions such as pH and agitation.

**Keywords:** biosorption, rice husk, hexavalent chromium, fungi, soybean.

### 1 – INTRODUÇÃO

A crescente contaminação de solos e água por metais tóxicos está se tornando um grave problema para o planeta, pois estes representam risco iminente de poluição ambiental, inviabilizando a utilização de seus recursos e propiciando elevado risco de contaminação humana. No corpo humano, o excesso de metais tóxicos pode causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaleia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2014). Alguns desses metais são capazes de provocar

efeitos tóxicos agudos e câncer (BATISTA; FREIRE, 2010).

Inúmeras atividades humanas podem levar à poluição dos solos por metais, e conseqüentemente a poluição de águas subterrâneas, tais como: a disposição de resíduos sólidos e industriais no solo, vazamentos e derramamentos, atividades de galvanoplastia e mineração, aplicação de fertilizantes e agroquímicos, disposição no solo de rejeitos agroindustriais e lodo de estações de tratamento de efluentes (KORF, 2011).

A impermeabilização incorreta de aterros de resíduos sólidos pode levar a contaminação do solo e dos recursos hídricos através do lixiviado (MELO *et al.*, 2010). O lixiviado gerado em aterros sanitários pela decomposição dos resíduos sólidos com presença de água de infiltração possui grande potencial poluidor, devido à elevada concentração de substâncias tóxicas e a sua baixa biodegradabilidade (MAUS; COSTA; RIGHES, 2009).

O cromo apresenta diversas aplicações industriais, incluindo o seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeiras, como pigmentos, inibidor de corrosão (MATOS, 2006). No entanto, a vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente.

O cromo atinge os lençóis freáticos com facilidade, ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água para a população (CANUTO *et al.*, 2007). O resíduo no solo pode ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais (MERLINO *et al.*, 2010).

Diante da crescente geração de efluentes, faz-se necessária a busca de alternativas que sejam eficientes tecnicamente, economicamente e que ao mesmo tempo sejam menos poluentes (QUINTELAS *et al.*, 2008). Vários métodos vêm sendo utilizados para remoção de íons metálicos de soluções, tais como precipitação química (JANEGITZ *et al.*, 2007), troca iônica (DABROWSKI *et al.*, 2004), adsorção (ANDRABI, 2011; DETCHEVA *et al.*, 2011), tratamento eletroquímico (HUNSOM *et al.*, 2005), mas nem sempre são eficientes e apresentam-se com elevado custo (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008), principalmente quando aplicados a soluções diluídas de metais (QUINTELAS *et al.*, 2008). Portanto, a busca de novas tecnologias de tratamento desses efluentes que apresente vantagens em relação ao custo-benefício do processo vem direcionando ao aumento no interesse sobre o processo de biossorção (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008).

A biossorção consiste na absorção de metais tóxicos por microrganismos (biomassa) vivos ou mortos (QUINTELAS *et al.*, 2008). De acordo com Pietrobelli *et al.* (2009), a biossorção é uma alternativa eficaz aos tratamentos de efluentes convencionais já utilizados, pois, os microrganismos retêm os metais promovendo uma autorregeneração do efluente e qualificando o processo. Assim, o processo de biossorção surge como uma tecnologia promissora e em atual expansão em relação à sua aplicação no tratamento e polimento final de efluentes contendo metais tóxicos (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; MÓDENES *et al.*, 2009).

A pesquisa sobre biossorção tem como foco os três principais campos: os biossorventes, os mecanismos de biossorção e a sua aplicação em larga escala. Os primeiros relatos descrevem os biossorventes como abundantes materiais biológicos que poderiam ser utilizados para remover até pequenas quantidades de metais pesados de efluentes industriais, a muito baixo custo, dentre eles, estão os diversos materiais naturais ou de origem biológica, incluindo bactérias, fungos, leveduras, algas, e outros (BORBA, 2010).

A capacidade de remoção, assim como os mecanismos de acumulação podem variar amplamente, de acordo com a espécie microbiana, ou até mesmo com a linhagem. O processo de biossorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como pH, temperatura, força iônica, concentração da biomassa, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução,

ausência ou presença de nutrientes influenciam no mecanismo atuante e, conseqüentemente, na eficiência e seletividade de acumulação (ESPOSITO *et al.*, 2001).

As interações entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser por bioacumulação (processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa) ou biossorção (processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa) (ÖZTÜRK; ARTAN; AYAR, 2004).

No caso da biomassa ativa, a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do microrganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica. A interação entre o metal e o microrganismo se dá por meio de metabolismo. Uma vez dentro da célula, os íons metálicos podem se localizar em organelas, ou ligar-se a proteínas, deslocando alguns íons de suas posições habituais, prejudicando assim, as funções metabólicas (GADD, 2004). Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2004).

Dentre os microrganismos citados como bons biossorventes estão os fungos filamentosos (DHANKHAR; HOODA, 2011), os quais podem ser cultivados em resíduos agroindustriais como farelos por meio de fermentação em estado sólido. Além disso, biomassas fúngicas podem ser resíduos industriais da produção de ácidos orgânicos, ou na produção de produção de ferricromo, ácido Kojik, ácido gálico, ácido cítrico e enzimas como amilases, glucoses isomerases, pectinases, lipases e glucanases (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995). Após o crescimento celular nestes resíduos, o farelo fermentado pode ser utilizado em processos de biossorção, ocorrendo a remoção do metal pela interação com a célula microbiana, viva ou morta e também com o material de suporte, no caso o próprio resíduo. Neste contexto, este estudo objetivou a realização da biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando-se resíduos agroindustriais fermentados com fungos filamentosos do gênero *Aspergillus*.

## 2 – MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biotecnologia Ambiental, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental e ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo.

### 2.1 – Efluente

Foi utilizado um efluente rico em cromo, originado de um Laboratório de Análises Químicas de Solo. No local, existem duas caixas para a separação dos sólidos, sendo que na primeira caixa ficam retidos os materiais mais grosseiros, passando o efluente líquido para a segunda

caixa. O efluente líquido é posteriormente encaminhado para uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

Após a coleta, o efluente foi caracterizado quanto aos parâmetros de cromo hexavalente, DQO (demanda química de oxigênio) e pH, seguindo a metodologia descrita em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, da *American Public Health Association* (APHA, 2000), sendo posteriormente utilizado nos ensaios de biossorção. Após, o efluente tratado foi analisado quanto ao teor de cromo hexavalente.

## 2.2 – Ensaios de biossorção

Os ensaios de biossorção foram realizados com concentrações do biossorvente de 1% (m/v) e 2% (m/v) e de efluente em 50% (v/v) e 100% (v/v) para avaliar se essas concentrações teriam influência na remoção do cromo hexavalente. Os biossorventes utilizados foram: farelo fúngico e farelo fúngico esterilizado.

Os ensaios de biossorção foram realizados com 100 mL de efluente diluído ou não, em erlenmeyers de 300 mL, durante 2 h, a 27 °C e com agitação de 150 rpm, em agitador orbital.

## 2.3 – Produção dos biossorventes

Os farelos fúngicos foram obtidos a partir da fermentação em estado sólido com os fungos *Aspergillus fumigatus* e o *Aspergillus flavus* (cepa O-8) (COLLA *et al.*, 2009). Os fungos encontravam-se mantidos em ágar batata dextrose a 4 °C.

O meio de cultivo para as fermentações foi preparado utilizando-se 85% (m/m) de farelo de soja e 15% (m/m) de casca de arroz. O meio foi esterilizado a 121 °C durante 20 min. O pH do meio foi ajustado a 4,5 por meio da adição de uma solução 1,5 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a umidade a 60% (m/m) com água destilada estéril. A seguir, o meio foi inoculado com 2.10<sup>6</sup> esporos/g<sub>meio</sub>, a partir de uma solução de esporos previamente preparada. As fermentações foram conduzidas a 30 °C por 7 dias, sendo obtido o farelo fúngico.

O farelo fúngico esterilizado foi obtido a partir da esterilização do farelo fúngico após a fermentação, a 121 °C durante 20 min.

## 2.4 – Delineamento experimental dos ensaios

O estudo de biossorção foi realizado utilizando um Planejamento Fatorial Completo (PFC) 2<sup>4</sup>, totalizando 16 experimentos, realizados em duplicata. As variáveis estudadas foram o tipo de biossorvente, a cepa fúngica, a concentração de biossorvente utilizada e a concentração de efluente inicial. Na Tabela 1 são apresentadas as variáveis codificadas e reais da matriz de planejamento e os níveis das variáveis.

Tabela 1 – Variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial Completo 2<sup>4</sup> e seus níveis de estudo

Variável	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
(X <sub>1</sub> ) Biossorvente	FF	FFE
(X <sub>2</sub> ) Fungo	<i>A. fumigatus</i>	<i>A. flavus</i>
(X <sub>3</sub> ) Concentração de biossorvente	1% (m/v)	2% (m/v)
(X <sub>4</sub> ) Concentração de efluente	50% (v/v)	100% (v/v)

FF: farelo fermentado; FFE: farelo fermentado esterilizado.

Os níveis das concentrações de biossorvente, de 1% e 2%, e das concentrações de efluente, de 50% e 100%, foram escolhidos em função de buscar-se saber quais as mínimas concentrações de biossorventes que poderiam ocasionar maiores valores de remoção utilizando-se o efluente diluído ou não.

## 2.5 – Tratamento dos dados

Os percentuais de remoção de cromo hexavalente foram obtidos utilizando-se a Equação 1, onde  $C_f$  = concentração final de cromo hexavalente (mg/L) e  $C_i$  = concentração inicial de cromo hexavalente (mg/L).

$$\text{Remoção (\%)} = \left( 1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Os resultados de remoção de cromo obtidos nas diferentes condições dos delineamentos experimentais foram analisados por meio de análise de variância. Os efeitos das variáveis sobre a remoção de cromo e os modelos de regressão foram calculados.

## 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são apresentados os resultados relacionados à caracterização do efluente utilizado no estudo, e logo a seguir é descrita e discutida a avaliação da biossorção do cromo hexavalente.

### 3.1 – Caracterização do efluente

A caracterização do efluente bruto em função da concentração de cromo hexavalente, do pH e da DQO está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do efluente anterior ao processo de biossorção

Parâmetro	Valor
Cromo hexavalente	121,27 mg/L
pH	0,97
DQO	3278,46 mg/L

A alta carga poluidora do efluente pode ser demonstrada pelos valores de DQO e cromo hexavalente (Tabela 2). No Brasil, a legislação que regulamenta o lançamento de efluentes é a resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005) complementada pela resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011), ambas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Ministério do Meio

Ambiente. Para o parâmetro DQO, essas resoluções federais não fazem referência aos padrões de lançamento de efluentes líquidos, sendo que existem legislações estaduais que estabelecem os limites máximos para esse parâmetro em seus padrões de lançamento.

No caso do Estado do Rio Grande do Sul, a Resolução nº 128/2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006) do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), da Secretaria do Meio Ambiente, a qual estabelece os padrões de lançamento em função da vazão de efluente, sendo o valor máximo permitido de 400 mg/L, em função da menor vazão. Em nível internacional a legislação nos Estados Unidos da América, por meio da Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*), estabelece como limite de referência para a DQO o valor de 120 mg/L (FERREIRA; TAVARES, 2000).

Esse fato explicita uma elevada concentração de carga orgânica no efluente, tendo em vista que a DQO existente no mesmo (3278 mg/L), apresenta-se superior à concentração permitida pela legislação brasileira. Este estudo não teve como objetivo avaliar a remoção de DQO durante o ensaio de bio sorção, já que foi unicamente mensurada a bio sorção passiva. Entretanto, verifica-se a possibilidade de estudo do processo de bio sorção ativa, em ensaios que utilizem a matéria orgânica presente como fonte de carbono e outros macronutrientes para o crescimento fúngico.

O valor máximo de concentração de cromo total em efluentes, segundo a resolução nº 357/2005 do CONAMA, é de 0,5 mg/L de cromo. A resolução nº 430/2011 do CONAMA estabelece para cromo trivalente e cromo hexavalente os valores máximos de 1,0 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente. Para o cromo hexavalente, no caso do Estado do Rio Grande do Sul, a Resolução nº 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), da Secretaria do Meio Ambiente, estabelece o valor máximo de lançamento permitido de 0,1 mg/L. Tendo em vista os padrões máximos permitidos para lançamento de efluente contendo cromo, pode-se visualizar que o efluente, objeto do estudo, encontra-se altamente poluído com elevada concentração de cromo hexavalente (121 mg/L), estando esse valor muito acima do valor permitido pela legislação ambiental estadual, nacional e internacional. Cabe ressaltar, entretanto, que o efluente em questão é tratado posteriormente em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

### 3.2 – Resultados de bio sorção de cromo hexavalente

Na Tabela 3 são apresentados os dados de remoção de cromo hexavalente obtidos nos ensaios de bio sorção do Planejamento Fatorial Completo 2<sup>4</sup>.

Verifica-se que as maiores remoções de cromo hexavalente (55% e 58%) foram obtidas utilizando o farelo fermentado esterilizado do fungo *Aspergillus flavus* O-8 na concentração de 2% (Tabela 3). Estas remoções foram consideradas altas, uma vez que os valores iniciais de concentração de cromo hexavalente no efluente eram elevados (120 mg/L), mesmo considerando-se a diluição de 50% (60 mg/L) utilizada nos ensaios 1 a 8. As menores

remoções foram obtidas nos ensaios 1 e 9 (em torno de 20%), os quais apresentavam em comum o fato de terem sido realizados com farelo fermentado não esterilizado do fungo *A. fumigatus* adicionado na menor concentração (1% no efluente).

Tabela 3 – Remoções de cromo hexavalente obtidas nos ensaios de bio sorção do Planejamento Fatorial Completo 2<sup>4</sup>

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Remoção de cromo hexavalente (%)
1	-1	-1	-1	-1	20,70 ± 3,19
2	+1	-1	-1	-1	30,79 ± 0,12
3	-1	+1	-1	-1	26,84 ± 4,83
4	+1	+1	-1	-1	35,94 ± 1,01
5	-1	-1	+1	-1	28,99 ± 5,11
6	+1	-1	+1	-1	45,70 ± 0,19
7	-1	+1	+1	-1	23,95 ± 13,18
8	+1	+1	+1	-1	55,60 ± 2,51
9	-1	-1	-1	+1	20,86 ± 6,26
10	+1	-1	-1	+1	33,02 ± 0,23
11	-1	+1	-1	+1	26,43 ± 1,11
12	+1	+1	-1	+1	45,45 ± 0,04
13	-1	-1	+1	+1	31,53 ± 0,87
14	+1	-1	+1	+1	45,66 ± 0,14
15	-1	+1	+1	+1	36,63 ± 2,87
16	+1	+1	+1	+1	58,34 ± 0,21

X<sub>1</sub>: bio sorvente (farelo fermentado ou farelo fermentado esterilizado); X<sub>2</sub>: fungo (*A. fumigatus* ou *A. flavus*); X<sub>3</sub>: concentração de bio sorvente (1% ou 2%); X<sub>4</sub>: concentração de efluente (50% ou 100%).

Na Tabela 4 são apresentados os efeitos estimados e os coeficientes de regressão das variáveis do PFC 2<sup>4</sup> sobre os resultados de remoção de cromo hexavalente, onde verifica-se que todas as variáveis estudadas foram significativas sobre o processo de bio sorção (p<0,05). Os efeitos principais das variáveis foram todos positivos, ou seja, os maiores valores de remoção de cromo hexavalente foram obtidos nos níveis superiores das variáveis, utilizando farelo fermentado esterilizado do fungo *Aspergillus flavus* na concentração de 2% e utilizando o efluente na concentração de 100%.

A maior remoção de Cromo hexavalente foi obtida no experimento 16 (58%), sendo este ensaio realizado com o efluente na concentração de 100% (120 mg/L de cromo hexavalente) e concentração de bio sorvente (farelo fermentado com o fungo *Aspergillus flavus* cepa O-8 e esterilizado) de 2%. Como o volume de efluente tratado foi de 100 mL, a capacidade de bio sorção (Q<sub>max</sub>) foi de 3,48 mg<sub>Cr-VI</sub>/g do bio sorvente úmido. A umidade do bio sorvente era de 60%, resultando uma capacidade de bio sorção de 8,7 mg<sub>Cr-VI</sub>/g de bio sorvente seco. A remoção para o mesmo bio sorvente não esterilizado nas mesmas condições experimentais do ensaio 16 (ensaio 15) resultou em uma capacidade de bio sorção de 5,5 mg<sub>Cr-VI</sub>/g de bio sorvente seco. Desta forma pode-se considerar que o efeito do tratamento térmico após o processo de fermentação ocasionou um aumento percentual na bio sorção de 36,7% para este fungo. Em um estudo com leveduras foram obtidas capacidades de bio sorção de cromo de 2,43 mgCr/g de bio sorvente, utilizando biomassa de *S. cerevisiae* seca (ROCHA; MARCATO; COSSICH, 2005). Souza *et al.* (2008) obtiveram remoções

de cobre de 7,48 mg/g de biomassa de *S. subterranea* SPC 1244, de manganês de 4,13 mg/g de *P. torulosum* SPC 1425 e de cádmio de 6,75 mg/g por *S. subterranea* SPC 1431. Deve-se considerar, entretanto, que nestes trabalhos utilizaram-se as biomassas dos microrganismos não veiculadas por um suporte, como é o caso deste trabalho.

Tabela 4 – Efeitos estimados e os coeficientes de regressão das variáveis do PFC 2<sup>4</sup> sobre os resultados de remoção de cromo hexavalente

Fonte de variação	Efeitos estimados	Coefficientes de regressão	Nível de significância (p)*
Média	35,40	35,40	0,000
(X <sub>1</sub> )	16,82	8,41	0,000
(X <sub>2</sub> )	6,49	3,24	0,001
(X <sub>3</sub> )	10,79	5,40	0,000
(X <sub>4</sub> )	3,68	1,84	0,032
X <sub>1</sub> . X <sub>2</sub>	3,55	1,77	0,038
X <sub>1</sub> . X <sub>3</sub>	4,23	2,11	0,016
X <sub>1</sub> . X <sub>4</sub>	-0,07	-0,03	0,967
X <sub>2</sub> . X <sub>3</sub>	-0,83	-0,41	0,610
X <sub>2</sub> . X <sub>4</sub>	2,45	1,23	0,142
X <sub>3</sub> . X <sub>4</sub>	0,80	0,40	0,622

X<sub>1</sub>: biossorvente; X<sub>2</sub>: fungo; X<sub>3</sub>: concentração de biossorvente; X<sub>4</sub>: concentração de efluente.

\* Efeitos significativos quando p < 0,05.

O efeito estimado médio do tratamento térmico (X<sub>1</sub>) sobre os farelos fermentados foi de 16,82% (Tabela 4), sendo este efeito inferior ao observado na análise isolada dos resultados dos ensaios 15 e 16 (36,7%), o que pode ser verificado pelas interações significativas entre a variável X<sub>1</sub>, que corresponde à realização do tratamento térmico e as variáveis X<sub>2</sub> (cepa fúngica) e X<sub>3</sub> (concentração de biossorvente). O tratamento térmico pode ter alterado as características de sorção do material, atuando tanto sobre o material de composição do meio de cultivo (farelo de soja e casca de arroz), quanto sobre as células fúngicas. Como tanto no farelo de soja como nas células fúngicas a composição em proteínas é elevada, e considerando-se o efeito da temperatura na desnaturação proteica, o tratamento térmico pode ter ocasionado a abertura das cadeias proteicas, expondo sítios de ligação de metais, o que contribuiu para os maiores percentuais de remoção observados no farelo fermentado e esterilizado.

A cepa fúngica utilizada no processo de fermentação (X<sub>2</sub>) também apresentou efeito positivo significativo (6,49; p=0,001), o que significa que o *Aspergillus fumigatus* (nível -1) apresentou resultados inferiores de remoção que o *Aspergillus flavus* cepa O-8 (nível +1). A capacidade dos fungos de realização de biossorção de metais está relacionada com a composição de sua parede celular, que contém grupos orgânicos capazes de captação de cátions de metais, tais como os grupamentos carboxila, o grupo amino, sulfato e fosfato, os quais, seja por atração eletrostática ou por formação de ligações, conferem uma característica aniônica à parede celular (APARICIO, 2000).

A concentração inicial de cromo presente no meio, representada em nosso estudo pela variável X<sub>4</sub>, pode influenciar o processo de biossorção uma vez que a remoção depende da presença de sítios de adsorção

receptivos ao metal. Como o efeito desta variável foi positivo, possivelmente a quantidade de biossorvente adicionada em cada condição tenha sido suficiente para suprir a necessidade por sítios de ligação.

Deve-se considerar que outras variáveis, não estudadas neste trabalho, podem influenciar no processo de biossorção, tais como pH, tempo de contato, temperatura, concentração iônica, pré-tratamentos químicos (DHANKHAR; HOODA, 2011). Considerando-se que estas variáveis não foram estudadas neste trabalho, pode-se considerar que a otimização destas variáveis pode levar a remoções superiores às obtidas neste estudo.

O modelo estatístico de regressão que explica o processo de remoção de cromo hexavalente em função das variáveis estudadas está apresentado na Equação 2 (R<sub>CrVI</sub>: remoção de cromo hexavalente). O modelo foi gerado considerando-se somente as interações significativas.

$$R_{CrVI} = 35,40 + 8,41.X_1 + 3,24.X_2 + 5,40.X_3 + 1,84.X_4 + 1,77.X_1.X_2 + 2,11.X_1.X_3 \quad (2)$$

O valor de F<sub>calculado</sub> da regressão do modelo excluído das interações não significativas foi de 32,86 em comparação com o F<sub>crítico</sub>, de 2,32, conforme mostrado na Tabela 5, que apresenta a análise de variância do modelo de regressão.

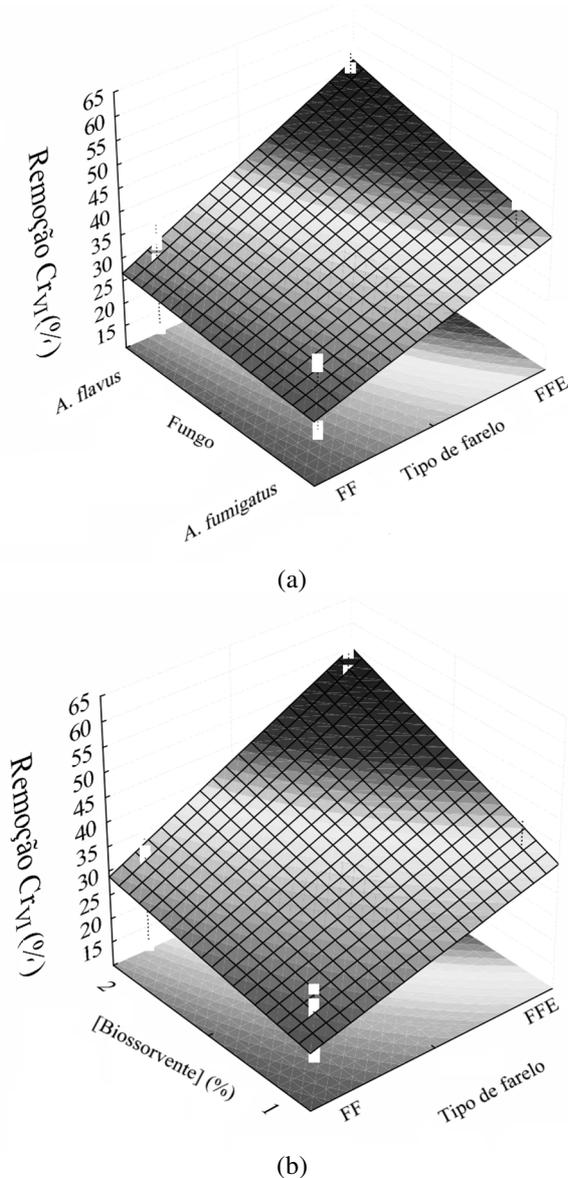
Tabela 5 – Análise de variância do modelo de regressão gerado a partir das variáveis do Planejamento Fatorial Completo 2<sup>4</sup>

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	F <sub>crítico</sub>
Regressão	3885,5	6	394,4	32,86	2,32
Erro	492,5	25	19,7		
Total	4378,1	31			

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio.

O coeficiente de determinação do modelo foi de 86,05 % e o coeficiente de determinação ajustado de 88,75 %. Segundo Muralidhar *et al.* (2001) o valor de F<sub>calculado</sub> deve ser superior ao valor de F<sub>tabelado</sub> para que a hipótese nula seja rejeitada ao nível de significância estudado, o que implica que a variação causada pelo modelo é significativamente maior que a variação não explicada. Além do valor de F, o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) também é utilizado para checar a qualidade do modelo (KAUSHIK *et al.*, 2006; TENG; XU, 2008). Desta forma, em função do elevado valor F da regressão e do coeficiente de determinação, foi validado o modelo estatístico, sendo possível a apresentação das superfícies de resposta das Figuras 1-a e 1-b, referentes às interações X<sub>1</sub>. X<sub>2</sub> e X<sub>1</sub>. X<sub>3</sub>, as quais apresentaram efeitos estimados significativos (p=0,038 e 0,016, respectivamente). Verifica-se que as maiores remoções foram obtidas utilizando-se o farelo fermentado com o fungo *Aspergillus flavus* O-8 e esterilizado na concentração de biossorvente de 2% (ou 20 g/L).

Figura 1 – Superfícies de resposta do modelo de regressão gerado a partir das variáveis com significância estatística ( $p < 0,05$ ), demonstrando a remoção de cromo hexavalente em função das variáveis fungo e tipo de bioissorvente (a) e concentração de bioissorvente e tipo de bioissorvente (b)



FF: farelo fermentado; FFE: farelo fermentado esterilizado.

## CONCLUSÃO

A bioissorção de cromo hexavalente a partir de resíduos fermentados com fungos apresentou resultados máximos de 58% de remoção de cromo hexavalente, utilizando-se 2% de bioissorvente composto por farelo de soja e casca de arroz fermentados com *Aspergillus flavus* (cepa O-8), com biomassa morta por meio de tratamento térmico por esterilização e concentração inicial de cromo hexavalente de 120 mg/L. Este resultado pode ser otimizado em estudo de condições reacionais como pH e agitação. Considerando-se que a agroindústria gera biomassas fúngicas como resíduos em processos como a produção de bioprodutos, a utilização desta biomassa pode gerar

alternativas para as indústrias que geram este tipo de resíduo.

## REFERÊNCIAS

- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed., Washington, 2000.
- ANDRABI, S. M. A. Sawdust of lam tree (*Cordia africana*) as a low-cost, sustainable and easily available adsorbent for the removal of toxic metals like Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 75-83, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-009-0398-x>.
- APARICIO, S. **Chromium biosorption by the algal biomass *Sargassum sp.*** Dissertation (Master of Science Programme), Luleå University of Technology, Sweden, 2000, 45 p.
- BATISTA, F. G. A.; FREIRE, J. A. Avaliação dos níveis de metais pesados no corpo aquático do Açude Velho, Campina Grande – Paraíba. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v. 7, p. 166-179, 2010.
- BORBA T. R. **Estudo da aplicação de bioissorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo amerício-241**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010, 79 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 530, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005 do CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 maio 2011.
- 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, p. 29-33, 2007.
- COLLA, L. M.; REZZADORI, K.; CÂMARA, S. K.; DEBON, J.; TIBOLLA, M.; BERTOLIN, T. E.; COSTA, J. A. V. A solid-state bioprocess for selecting lipase-producing filamentous fungi. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 64, p. 131-137, 2009. <http://dx.doi.org/10.1515/znc-2009-1-221>.
- DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
- DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals – an overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

- DHANKHAR, R.; HOODA, A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. **Environmental Technology**, v. 32, p. 467-491, 2011. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2011.572922>.
- DETCHEVA, A. K.; VASSILEVA, P. S.; GEORGIEVA, R. H.; VOYKOVA, D. K.; GERGANOVA, T. I.; IVANOVA, Y. Y. Adsorption properties of a nanostructured hybrid material containing aluminium towards some metal ions. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9, p. 932-940, 2011. <http://dx.doi.org/10.2478/s11532-011-0080-0>.
- ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÒ, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentration. **Hydrometallurgy**, v. 60, p. 129-141, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00195-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00195-X).
- FERREIRA, E. S.; TAVARES, J. L. S. Legislação ambiental de efluentes líquido – uma análise comparativa das metodologias adotadas nos Estados Unidos, Brasil e França. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre, RS. **Trabalhos Técnicos...** Porto Alegre: ABES, 2000.
- GADD, G. M. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. **Geoderma**, v. 122, p. 109-119, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.002>.
- HUNSOM, M.; PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S.; VERGNES, H.; DUVERNEUIL, P. Electrochemical treatment of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) from industrial effluent and modeling of copper reduction. **Water Research**, v. 39, p. 610-616, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.10.011>.
- JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, p. 879-884, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000400022>.
- KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 195-206, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00072-1](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(95)00072-1). [http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00072-M](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(95)00072-M).
- KAUSHIK, R.; SARAN, S.; ISAR, J.; SAXENA, R. K. Statistical optimization of medium components and growth conditions by response surface methodology to enhance lipase production by *Aspergillus carneus*. **Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic**, v. 40, p. 121-126, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.02.019>.
- KORF, E. P. **Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011, 144 p.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 291-300, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9).
- MATOS, W. O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006, 79 p.
- MAUS, V. W.; COSTA, A. B.; RIGHES, A. A. Tratamento do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processo Fenton. **Tecno-Lógica**, v. 13, p. 52-59, 2009.
- MELO, E. F. R. Q.; MENEGHETTI, L. R. R.; ASTOLFI, R. M.; CAVELHÃO, G. Monitoramento da atenuação natural do solo de cobertura em um aterro de resíduos sólidos urbanos em Passo Fundo, RS. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 4, p. 5-16, 2010.
- 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**, v. 34, p. 2031-2039, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000600027>.
- MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 465-470, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000400006>.
- MURALIDHAR, R. V.; CHIRUMAMILA, R. R.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources. **Biochemical Engineering Journal**, v. 9, p. 17-23, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-703X\(01\)00117-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-703X(01)00117-6).
- OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. 4. ed., São Paulo: Atheneu, 2014, 704 p.
- ÖZTÜRK, A.; ARTAN, T.; AYAR, A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 34, p. 105-111, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.11.008>.
- PIETROBELLI, J. M. T. A.; MÓDENES, A. N.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 202, p. 385-392, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-009-9987-x>.
- QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon – a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 799-809, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.027>.
- RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 128, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de

emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, RS, 7 dez. 2006.  
ROCHA, E. R. L.; MARCATO, V. J.; COSSICH, E. S. Biossorção de cromo por biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6, Campinas, SP. **Trabalhos Técnicos**, 2005.  
SOUZA, J. I.; SCHOENLEI-CRUSIUS, I. H.; PIRES-ZOTTARELLI, C. L. A.; SCHOENLEIN, N. C. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de

*Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R. L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). **Acta Botanica Brasílica**, v. 22, p. 217-223, 2008.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0102-33062008000100021>.  
TENG, Y.; XU, Y. Culture condition improvement for whole-cell lipase production in submerged fermentation by *Rhizopus chinensis* using statistical method. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3900-3907, 2008.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.057>.  
VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Montreal: BV-Sorbex, 2004, 326 p. PMid:15707630.