

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

Efeito do pH e dosagem de massa na adsorção do corante vermelho procion utilizando resíduo de biomassa do fungo Nigrospora

Effect of pH and mass dosage on red dye adsorption using fungi Nigrospora biomass residue

Patrícia Grassi, Fernanda Caroline Drumm, Jordana Georgin, Luisa Da Silva Madeira e Denise Tonato

RESUMO

Neste trabalho o resíduo de biomassa desengordurada (DBR), do fungo do gênero *Nigrospora* sp., obtido do processo de extração de óleo através de tecnologia supercrítica, foi utilizado como um adsorvente de baixo custo para a remoção do corante vermelho procion H-E7B (PR H-E7B), também conhecido como vermelho reativo 141, (RR 141), de soluções aquosas. A biomassa foi caracterizada por técnicas analíticas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (PZC). Os experimentos em batelada foram realizados para avaliar a variação dos parâmetros como: pH da solução (2-10) e dosagem de adsorvente (0,3-1,5 g L⁻¹) para a determinação das melhores condições para remoção do corante PR H-E7B. As caracterizações mostraram que a biomassa de fungo *Nigrospora* sp apresentou uma estrutura amorfa, grupos funcionais variados e uma textura áspera e rugosa. A adsorção do corante PR H-E7B no DBR foi favorecida utilizando uma dosagem de 0,78 g L⁻¹ de adsorvente em solução ácida, pH 2, com capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de 100,1 mg g⁻¹ e 77,2%, respectivamente.

Palavras-Chave: Adsorção;vermelho procion; resíduo biomassa

ABSTRACT

In this work, the degreased biomass residues (DBR) of the genus *Nigrospora* sp., obtained from the oil extraction process using supercritical technology was used as a low-cost adsorbent for the removal of the procion red dye H-E7B (PR H-E7B), also known as reactive red 141 (RR 141), of aqueous solutions. Biomass was characterized by X-ray diffraction (XRD) analytical techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and point of zero charge (PZC). Batch experiments were performed to evaluate the variation of parameters such as solution pH (2-10) and adsorbent dosage (0.3-1.5 g L⁻¹) to determine the best conditions for PR dye removal. H-E7B. The characterizations showed that the *Nigrospora* sp fungal biomass presented an amorphous structure, varied functional groups, and a harsh and rugged texture. PR H-E7B dye adsorption on DBR was favored by using a dosage of 0.78 g L⁻¹ acid adsorbent, pH 2, with adsorption capacity and removal percentage of 100.1 mg g⁻¹ and 77.2 %, respectively.

Keywords: Adsorption; red procion; biomass residue

EFEITO DO pH E DOSAGEM DE MASSA NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION UTILIZANDO RESÍDUO DE BIOMASSA DO FUNGO *Nigrospora*

1 INTRODUÇÃO

Diversas atividades industriais utilizam uma grande variedade de corantes em diferentes áreas e processamentos (KAKARNDEE e NANAN 2018). Destas atividades industriais, a têxtil é responsável por produzir mais da metade (54%), dos efluentes contaminados com corantes existentes no meio ambiente em todo o mundo, a outra parte é gerada principalmente pela indústria de tingimento, de papel e celulose, de curtumes e tintas e pela indústria de corantes, respectivamente (KATHERESAN et al. 2018). As águas residuais destes processos industriais contêm uma grande quantidade de corantes sintéticos, que são prejudiciais as atividades fotossintéticas do ambiente aquático, uma vez que bloqueiam a entrada da luz (AKAR et al. 2018). Além disso, muitos corantes sintéticos encontrados nestas águas são tóxicos com potencial mutagênico e carcinogênico, afetando negativamente a saúde humana e a biota aquática (HAZZAA e HUSSEIN 2015).

O corante vermelho procion H-E7B, (PR H-E7B), também conhecido como Vermelho Reativo 141, (RR 141), descrito quimicamente como ($C_{52}H_{26}O_{26}S_8C_{12}N_{14}$), é um corante muito empregado na indústria têxtil de tinturaria e de curtume (GEORGIN et al. 2018). Os corantes classificados como reativos são tóxicos, causam doenças dermatológicas (alergias, irritação, dermatite), além de câncer e mutação genética (VANAAMUDAN et al. 2016). Esta classe de corante é caracterizada pela presença de cromóforos ($-N = N-$) ou cromóforos de ftalocianina, e anéis aromáticos, que são prejudiciais para os seres vivos (apresentam um potencial tóxico e mutagênico), (VANAAMUDAN e SUDHAKAR 2015).

Para a remoção destes contaminantes (corantes) das águas residuais, são empregadas várias técnicas de separação que se dividem em três categorias: químicas, físicas e biológicas, o que inclui processos como: fotólise, fotocatalíticos, coagulação, electrocinética, troca iônica, adsorção, filtração por membrana, degradação anaeróbica e aeróbica (KAUSAR et al. 2018). Entre estes processos citados, a adsorção é considerado o melhor método na remoção de corantes de meio aquoso (KAUSAR et al. 2018), devido ao baixo custo, simplicidade de projeto, facilidade de operação e alta eficiência (ABDOLALI et al. 2017). A eficiência deste método na remoção do corante depende de alguns fatores tais como: pH da solução, concentração inicial de corante, temperatura, tempo de contato, taxa de agitação e das características do adsorvente como, tamanho de partícula, área de superfície, tipo e dosagem, (NATARAJAN et al. 2018).

Neste contexto, várias pesquisas já foram realizadas a respeito do reaproveitando de resíduos de biomassa, subprodutos de atividades industriais e agrícolas, bagaços, cascas entre outros, (KHARAT 2015), alternativas de baixo custo e com grande potencial como adsorventes, (NOOR et al. 2017), para remover corantes, metais e outros contaminantes de águas residuais, (KEBAILI et al. 2018) com alta eficiência de adsorção. A capacidade de adsorção de biomassas microbianas inativas utilizadas como adsorventes alternativos, para remoção de corantes e metais, poluentes de efluentes residuais da indústria, também vem sendo bastante relatada, (DHAL e PANDEY 2018; Li et al. 2018; FONTOURA et al. 2017).

Segundo (DHAL e PANDEY 2018), a utilização de biomassa microbiana inativa/morta como adsorvente no tratamento de efluentes residuais é vantajosa, uma vez que estes tipo de adsorvente (biomassa microbiana) são menos contaminados por resíduos nocivos (tóxicos) e podem ser regenerados e reaproveitados por repetidas vezes. Em questão, a biomassa fúngica inativa, apresenta em sua composição várias substâncias (quitina, glucana, manana, proteínas), (BOWMAN e FREE 2006) além dos grupos amino e hidroxila, que

proporcionam a alta capacidade de adsorção deste material na remoção de corantes (DINIZ et al. 2016) de águas residuais.

Espécies do fungo do gênero *Nigrospora* sp. são muito estudados na literatura para a produção de uma vasta gama de metabólitos secundários bioativos, (Metwaly et al. 2013; Uzor et al. 2015). Além disso, este gênero de fungo também é estudado como microrganismo potencial na produção de óleo microbiano, como relatado no trabalho de (PENG e CHEGN 2007), que obteve este produto biotecnológico por fermentação em estado sólido e no estudo de (TONATO et al. 2018).

Um dos obstáculos na produção de muitos produtos biotecnológicos é o desenvolvimento de um processo que seja economicamente viável (MITCHELL 2003). Processos de extração e transformações bioquímicas a partir de processos de fermentação industrial geram uma grande quantidade de resíduos (SVECOVA et al. 2006). O reaproveitamento da biomassa residual do processo de extração supercrítica de lipídeos da biomassa do fungo *Nigrospora* sp., como adsorvente de corante sintético de águas residuais industriais, seria uma alternativa de agregar valor a produção deste produto biotecnológico (óleo microbiano) e diminuir os gastos totais com tratamento dos substratos (resíduos), gerados no processo.

Sendo assim, este trabalho além de apresentar o resíduos de biomassa desengordurada (DBR), do fungo do gênero *Nigrospora* sp. como uma nova alternativa de adsorvente de baixo custo na remoção de corante, também serve de estímulo e incentivo a novas pesquisas que tenham por objetivo investigar a possibilidade de obter novos adsorventes eficientes, de maneira ecológica e economicamente viável a partir de resíduos de processos biotecnológicos.

Em vista do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal, avaliar a aplicação do (DBR) do fungo do gênero *Nigrospora* sp., obtido do processo de extração de óleo através de tecnologia supercrítica, como um adsorvente alternativo para a remoção do corante PR H-E7B, também conhecido industrialmente como vermelho reativo 141, (RR 141). Portanto, para avaliar a eficiência desse novo biosorvente (DBR), na adsorção do corante foram estudados o pH e dosagem de adsorvente. O adsorvente foi caracterizado por FTIR, MEV, DRX e PCZ.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MICRORGANISMO E OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

Os experimentos de fermentação submersa para obtenção do óleo do fungo *Nigrospora* sp. foram realizados em uma unidade de escala de bancada, no *Biotec Factory*, Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Maria, RS. A cepa fúngica utilizada no processo de fermentação foi isolada de plantas herbáceas coletas no Bioma Pampa, identificada geneticamente e cultivada como descrito no trabalho de (Tonato et al. 2018). O processo de fermentação, extração e identificação dos lipídeos da biomassa do fungo *Nigrospora* sp. ocorreu de acordo com (TONATO et al. 2019), a biomassa obtida neste processo de fermentação foi liofilizada e utilizada para a extração do óleo através de tecnologia supercrítica. O resíduo de biomassa desengordurada (DBR) obtido das extrações de óleo, de acordo ao planejamento experimental (somente utilização de CO₂ supercrítico, sem o uso de ultrassom e etanol), foi peneirado em peneira de 60 mesh, para ser utilizado como um adsorvente do corante PR H-E7B.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

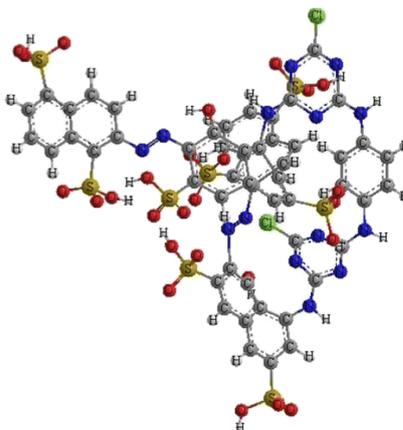
Os grupos funcionais do DBR do processo de extração de lipídeos do fungo *Nigrospora* sp. com CO₂ supercrítico, foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Prestige, 21210045, Japão) na faixa de 4000-400 cm⁻¹, onde todas as amostras foram pressionadas em grânulos de KBr (10 mg amostra/ 300 mg de KBr). A estrutura do adsorvente foi determinada por difração de raios-X em pó (DRX) (Rigaku, Miniflex 300, Japão) (Brindley e Brown 1980), operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 30 kV, 10 mA, passo de 0,03° e tempo de aquisição de 0,5 s. A morfologia da superfície foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando aparelho (Tescan-Vegan3).

O ponto de carga zero (PZC) do adsorvente fúngico foi determinado utilizando 20 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl, 0,1 molar), variando o pH de dois em dois de (2-12), ajustados usando soluções de ácido clorídrico (HCl, 0,2 molar) e hidróxido de sódio (NaOH 0,2 molar). Em cada solução com o pH corrigido, foi adicionado uma quantidade de 20 mg de resíduo de biomassa desengordurada do fungo *Nigrospora* sp., agitadas em agitador orbital (marca Tecnal, modelo TE-420), a 150 rpm durante um período de 24 h. Após, as suspensões foram filtradas, e o pH_f (pH final) das soluções foi medido (Postai et al. 2016). O valor de ΔpH foi calculado pela diferença entre os valores iniciais e finais de cada pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$). O valor do pH_{pzc} (ponto de carga zero) é determinado representando graficamente $\Delta\text{pH}_v \text{ vs } \text{pH}_i$, onde o valor do pH_{pzc} é obtido quando $\Delta\text{pH} = 0$.

2.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Utilizou-se neste trabalho o corante Vermelho Procion H-E7B (PR H-E7B), também conhecido como Vermelho Reativo 141, (RR 141), como poluente modelo (corante azo duplo, número CAS 61931-52-0, fórmula química: C₅₂H₂₆O₂₆S₈Cl₂N₁₄Na₈, peso molecular de 1774,15 g mol⁻¹), o qual foi escolhido por ser amplamente utilizado nos processos de tingimento das indústrias de tinturaria, têxteis e curtume (GEORGIN et al. 2018). A estrutura química do corante é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Fórmula molecular do corante PR H-E7B



Fonte: GEORGIN et al. (2018).

Para realização dos ensaios de adsorção, uma solução estoque do corante PR H-E7B (1000 mg L⁻¹) foi preparada em água destilada e posteriormente diluída para obter-se as concentrações desejadas. As leituras da absorvância das soluções do corante foram feitas em um espectrofotômetro (Biospectro SP-22, Brasil), no comprimento de onda máximo de 538 nanômetros (nm). Todos os experimentos foram realizados em agitador termostatizado (Marconi, MA 093, Brasil), com volume de solução de 50 mL e taxa de agitação de 150 rpm. Após os testes, a separação sólido-líquido foi realizada por centrifugação (Centribio, 80-2B, Brasil) a 4000 rpm por 10 min.

Para analisar a influência do pH, os experimentos de biossorção foram realizados em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 ml de solução de corante, com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ em diferentes pH variando de (2-10), com quantidades fixas da biomassa fúngica (1,5 g L⁻¹). Para ajustar o pH foi utilizado soluções de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) ou de soluções de 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl). Os experimentos foram conduzidos em agitador orbital a 150 rpm, durante 2 horas, na temperatura de 298 K.

Após a determinação do melhor pH (pH=2) para a adsorção do corante PR H-E7B, diferentes quantidades de massa do adsorvente, (0,3-1,5 g L⁻¹) foram adicionados em frascos contendo 50 mL de solução do corante com concentração inicial de 100 mg L⁻¹, realizada da mesma forma que reportada anteriormente, agitadas a 150 rpm por 2 h na temperatura de 298 K, para determinar a massa de adsorvente a ser utilizada.

Com os dados obtidos nos testes de pH e dosagem de massa pode-se calcular a porcentagem de remoção do corante (R, %), a massa de corante adsorvida por grama de adsorvente no tempo (qt (mg g⁻¹)) e no equilíbrio (qe (mg g⁻¹)), pelas Equações (Eq.), (1), (2) e (3), respectivamente:

$$R(\%) = 100 \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \text{ (Eq.1)} \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \text{ (Eq.2)} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \text{ (Eq.3)}$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do corante na fase líquida (mg L⁻¹);

C_e : concentração no equilíbrio do corante na fase líquida (mg L⁻¹);

C_t : concentração do corante em fase líquida no tempo (mg L⁻¹);

m : quantidade de adsorvente (g)

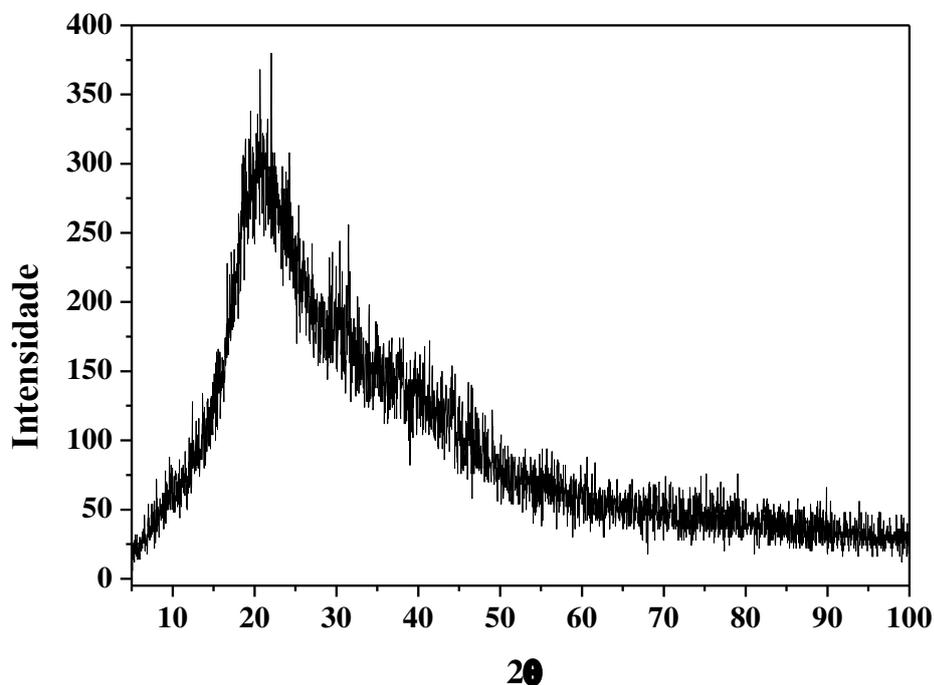
V : volume de solução (L).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÕES DO BIOSSORVENTE, RESÍDUO DE BIOMASSA FUNGICA

A fim de verificar a estrutura do adsorvente (biomassa fúngica desengordurada) após a biossorção, o estudo de DRX foi realizado, como ilustrado na Figura 2. Os padrões de DRX mostram que o material não apresentou nenhuma fase cristalina, somente uma banda larga pronunciada a 2θ na faixa de 10° a 50°, o que indica uma estrutura amorfa do material. Este perfil do adsorvente, também foi encontrado em outros estudos, como no trabalho de (SILVA et al. 2017; Georgin et al. 2018). Como característica a região amorfa apresenta uma estrutura desorganizada, com espaços vazios, o que proporciona um melhor arranjo das grandes moléculas do adsorbato (corante) na superfície do adsorvente, propriedades as quais favorecem para atividades de adsorção de corante, (ZAZYCKI et al. 2018).

Figura 2- Difração de raios-X do resíduo de biomassa desengordurada do fungo *Nigrospora* sp.



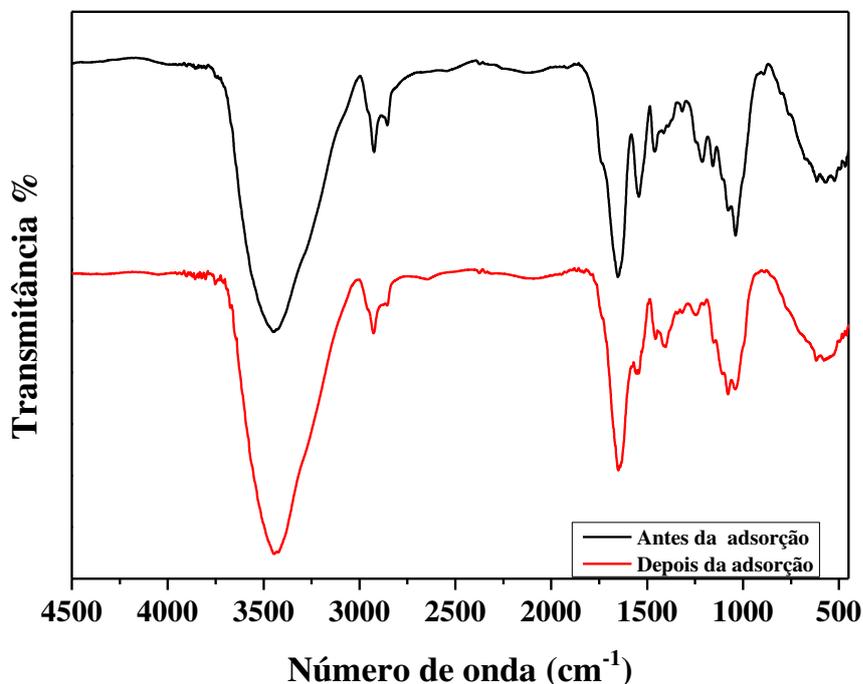
Fonte: autores

Espectros infravermelhos do resíduo de biomassa desengordurada (DBR), do fungo *Nigrospora* sp., antes e após os experimentos de adsorção com o corante PR H-E7B, são mostrados na Figura 3. Nesta figura pode-se observar a natureza dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície da DBR analisados por espectros de FTIR, numa faixa de $650-4500\text{ cm}^{-1}$. As principais bandas, mais intensas, encontradas no DBR foram próximas de $3446, 2925, 2854, 1653, 1543, 1457, 1317, 1213-1039\text{ cm}^{-1}$.

Inicialmente a banda larga, com um alongamento vibracional em torno de 3446 cm^{-1} indica a presença dos grupos de hidroxila e amino, (O-H) e (N-H), na superfície do material, (Fontoura et al. 2017). As bandas em 2926 e 2854 cm^{-1} , correspondem as vibrações de estiramento dos grupos (C-H), (ZAZYCKI et al. 2018). A vibração de absorção próximos de 1653 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} podem ser atribuídas a C=O e N-H, ligações do grupo amida (SIDDIQUI et al. 2018). O pico em 1457 é devida à flexão de CH_2 e a banda 1317 cm^{-1} é devida às deformações de CH_2 (SILVA et al. 2018), as bandas de $1213-1039\text{ cm}^{-1}$ refletem as vibrações de C-O (MIYAH et al. 2018).

A partir desta análise de FTIR, pode verificar que na composição do DBR, se encontra grupos hidroxila, carboxila e amino. A presença destes grupos funcionais assegura uma boa capacidade de adsorção do material adsorvente, (Van et al. 2015). Em relação ao espectro infravermelho do DBR, do fungo *Nigrospora* sp., após a adsorção, pode-se verificar a mudança em algumas bandas, sugerindo que ocorreu uma interação entre o corante PR H-E7B e os grupos funcionais contidos na superfície do DBR, (adsorvente).

Figura 3- Espectro FTIR do resíduo de biomassa desengordurada do fungo *Nigrospora* sp. antes e após a adsorção.

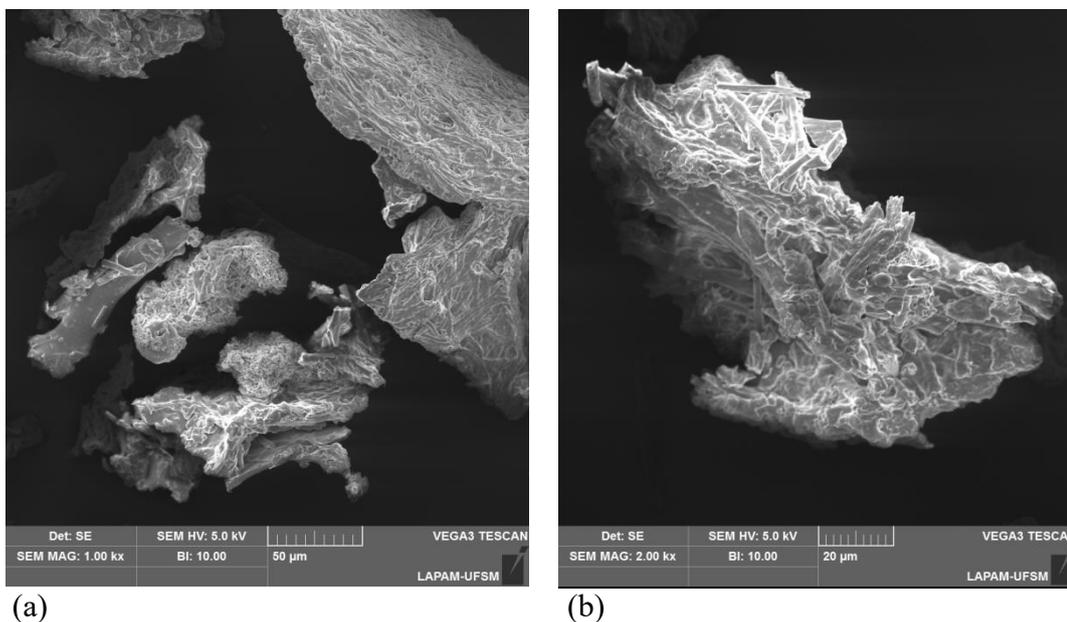


Fonte: autores

As Figuras 4 (a) e (b) apresentam as imagens dos detalhes da morfologia da superfície do bioadsorvente (biomassa fúngica), antes do corante ser adsorvido, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas ampliações de 1000 e 2000 vezes. Através destas imagens, pode-se observar que o resíduo de biomassa desengordurada do fungo *Nigrospora* sp., apresenta uma estrutura superficial irregular, com diferentes tamanhos de partículas, caracterizando uma textura áspera e rugosa. Estas características estruturais do material (rugosidade, porosidade), beneficiam a impregnação do adsorbato de forma mais rápida e fácil no decorrer do processo de adsorção, (ZHAOET al. 2018), pois estas propriedades permitem uma maior interação do corante (adsorbato) na estrutura do adsorvente (ZAZYCKI et al. 2018).

Estas características da estrutura superficial deste resíduo de biomassa fúngica, além de ser uma propriedade de natureza do material, também podem estar atribuídas ao fato que este resíduo foi obtido do processo de extração de lipídeos, através de tecnologia supercrítica, a qual promove o rompimento da parede da célula microbiana, aumentando a liberação de lipídeos intracelulares (BYREDDY et al. 2015) e conseqüentemente causa um aumento da porosidade deste material. Estas características encontradas nesta biomassa fúngica, após o processo de extração lipídica, também foram observadas no trabalho realizado por (FONTOURA et al. 2017), que utilizou resíduo de biomassa microbiana (microalga), do processo de extração de lipídeos com solventes orgânicos, na remoção do corante ácido azul 161 (AB-161) de solução aquosa.

Figura 4- Microscopia eletrônica de varredura da superfície da biomassa do fungo *Nigrospora* sp. (a) ampliada 1000 vezes, (b) 2000 vezes.



Fonte: autores

3.2 EFEITO DO pH

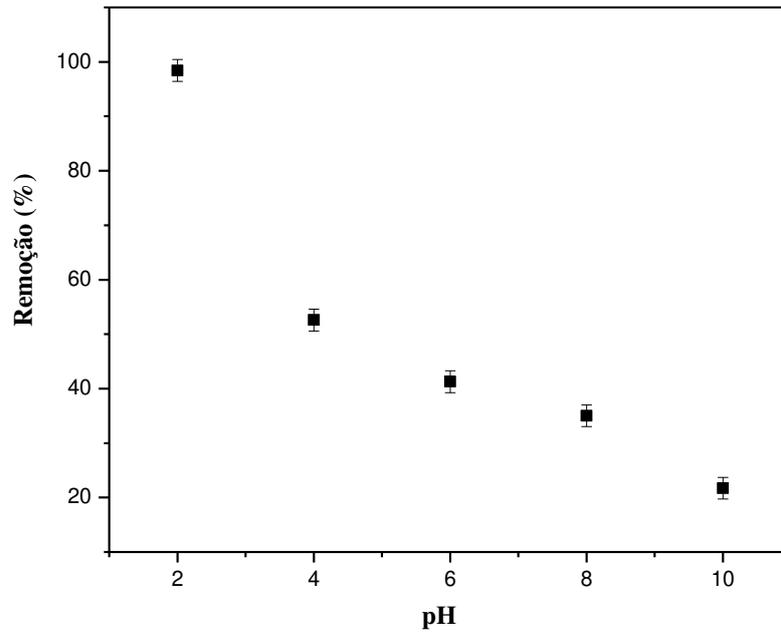
O efeito do pH inicial na adsorção do corante vermelho procion foi investigado utilizando uma massa de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ (biomassa fungica) em solução de corante, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} , variando o pH de 2-10. Os resultados obtidos desta análise são descritos na Figura 5 (a) e (b), que apresenta estes efeitos, na remoção do corante (Fig.5 a) e na quantidade de corante adsorvido pela adsorvente (biomassa fúngica) (Fig.5 b). A partir destes dados, pode-se analisar que a maior porcentagem de remoção e capacidade de adsorção foram obtidos em solução ácida, com pH 2, sendo de 98,42% e $65,61 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. Com pH maiores que 2, tendendo de uma característica ácida para básica, esta quantidade de corante adsorvido diminui consideravelmente. Em $\text{pH} \geq 2$ a $\text{pH} = 10$, a porcentagem de remoção do corante diminuiu de 98,42% a 21,71% juntamente com capacidade de adsorção que decaiu de $65,61$ a $14,48 \text{ mg g}^{-1}$.

Esta melhoria na remoção do corante em pH ácido (pH 2), esta atribuída a ocorrência das interações eletrostáticas entre as moléculas, do adsorbato (corante) e a da superfície do adsorvente, que normalmente são afetadas pelas cargas iônicas que compõe os grupos funcionais, (SOHRABI e AMERI 2016). Em soluções ácidas o adsorvente é carregado com carga positiva (catiônico) e o corante aniônico PR H-E7B, que apresenta diversos grupos sulfonados ($\text{R-SO}_3\text{-Na}^+$), em solução aquosa se dissocia em íons de sódio (Na^+) e ânions sulfônicos (SO_3^-), permitindo que os grupos funcionais contidos no adsorvente sejam adsorvidos pela interação eletrostática com sulfonato (SO_3^-), contido no corante, (ZAZYCKI et al. 2018).

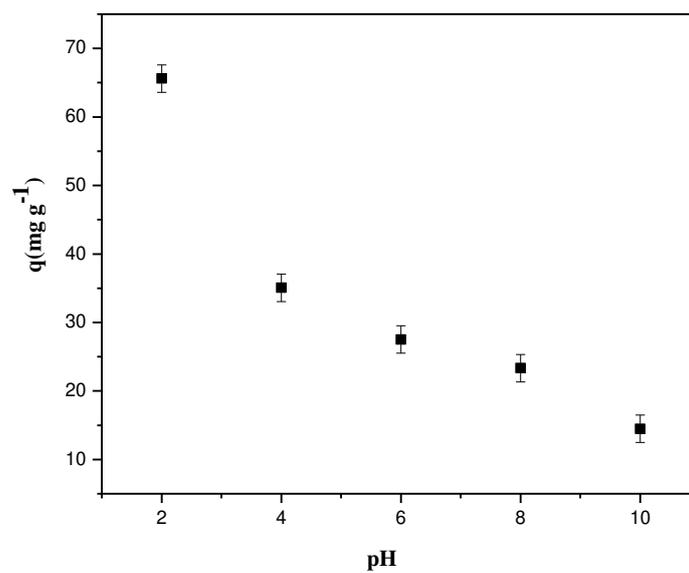
Estes resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes ao encontrados em outros estudos na literatura. Como no trabalho realizado por Akar et al.(2018), que utilizando o geosorvente (mineral natural) na remoção do corante laranja reativo 13, verificou que em solução ácida de pH 2, obteve uma maior porcentagem de remoção de corante, referente a 98,48%. Também na pesquisa realizada por (VANAAMUDAN et al. 2016), que utilizou

hidrotalcita como adsorvente na remoção dos corantes, azul reativo 21 e vermelho reativo 141, foi observado que em solução ácida, pH 2,0, o adsorvente (hidrotalcita) obteve uma maior capacidade de adsorção desses corantes, de respectivamente, 266,7 mg g⁻¹ e 320,5 mg g⁻¹. Por isso o teste de dosagem de massa foi realizado no pH 2 da solução de corante.

Figura 5- Efeitos do pH na remoção do corante PR H-E7B (a) e na quantidade de corante adsorvido pelo DBR (adsorvente) (b), do fungo *Nigrospora* sp.



(a)



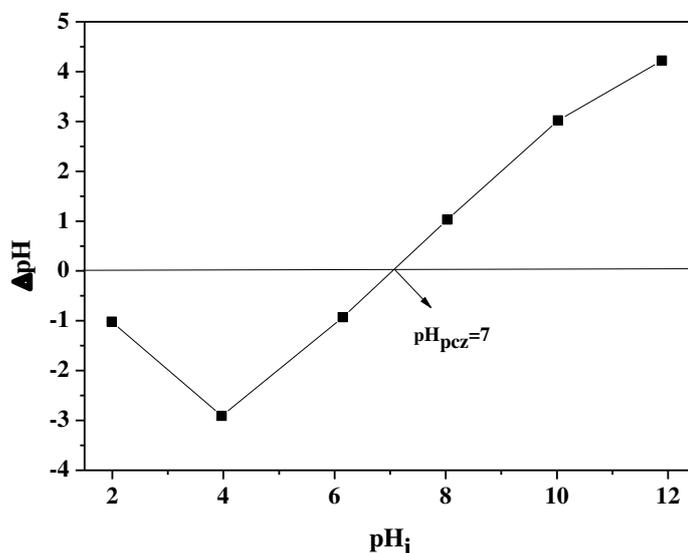
(b)

Fonte: autores

O pH da solução é um importante parâmetro a ser estudado, pois dependendo do valor inicial escolhido, a adsorção do corante, pode mudar de forma considerável, (ADEGOKE; BELLO 2015). O pH onde o potencial eletrocinético (potencial zeta) apresenta valor igual a zero é denominado de pH_{pzc} (ponto de carga zero), (FONTOURA et al. 2017), parâmetro este, também de grande importância no processo de adsorção de corantes, uma vez que o PZC (ponto de carga zero) do adsorvente, permite obter uma estimativa de como o pH da solução afeta a superfície do adsorvente (VANAAMUDAN et al. 2016).

Através da Figura 6 que mostra o pH_{pzc} da superfície do adsorvente (biomassa fúngica), pode-se verificar que o PCZ do biosorvente se encontra em $pH_{pzc} 7,0$. Sendo assim, o biosorvente teria uma superfície positivamente carregada em valores de pH abaixo do seu pH_{PCZ} devido a protonação, e uma superfície carregada negativamente em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} (VANAAMUDAN et al. 2016). Desta forma, a adsorção do corante vermelho procion H-E7B, é favorecida quando o adsorvente apresenta uma superfície carregada com carga positiva ($pH < 7$), valor de pH abaixo do seu PZC. Em ($pH \geq 7$), valor de pH superior ao PCZ ocorre uma diminuição da adsorção do corante na biomassa fúngica desengordurada (adsorvente), pois os grupos funcionais das moléculas do corante se repelem eletrostaticamente ao entrar em contato com os grupos funcionais das moléculas da superfície do adsorvente (biomassa fúngica), devido ao fato desses grupos funcionais estarem carregados negativamente. Comportamento semelhante foi encontrado por (GEORGIN et al. 2018), que obteve pH_{PCZ} de 7,1, na adsorção do corante PR H-E7B utilizando cascas de abacate com tratamento ácido (H_2SO_4).

Figura 6- Ponto de carga zero da superfície do adsorvente *Nigrospora sp.*



Fonte: autores

3.3 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

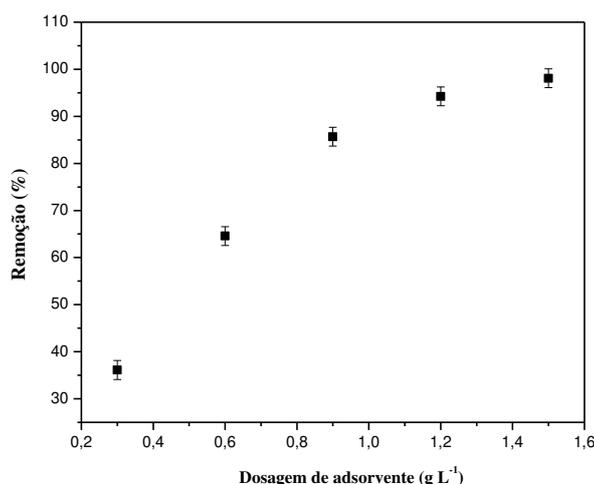
O efeito da dosagem (0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; $g L^{-1}$) de adsorvente, testado na concentração de corante de $100 mg L^{-1}$ em pH 2, na adsorção do corante PR H-E7B, foi estudado para determinar o valor adequado de biomassa (adsorvente) a ser utilizado nos

experimentos posteriores. A Figura 7 mostra o efeito dessas diferentes dosagens de adsorvente no comportamento da capacidade de adsorção e na porcentagem de remoção de corante. A partir dos resultados obtidos na Fig. 7, pode-se analisar que o aumento da quantidade da dose de biomassa (adsorvente), variando de 0,3 a 1,5 g L⁻¹, promoveu o aumento no percentual de remoção do corante PR H-E7B de 36,11 para 98,09%, atingindo um valor máximo de equilíbrio em 0,78 g L⁻¹ de biomassa fúngica (~77% de remoção), valor correspondente à intersecção entre as duas curvas do gráfico. Desta forma pode-se dizer que a remoção do corante PR H-E7B aumentou inicialmente com doses crescentes de adsorvente até atingir o valor máximo de equilíbrio e depois se tornou praticamente constante. Este aumento está atribuído a uma maior área de superfície e a uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis na moléculas de corante (OOI et al. 2017). No entanto o efeito do aumento da dosagem após o ponto máximo de equilíbrio (0,78 g L⁻¹), se torna pouco significativo na remoção do corante, devido ao fato que a maioria dos íons de corante se ligam a superfície do adsorvente mantendo o equilíbrio entre moléculas do adsorvente e as da solução (KHAMPARIA et al. 2016).

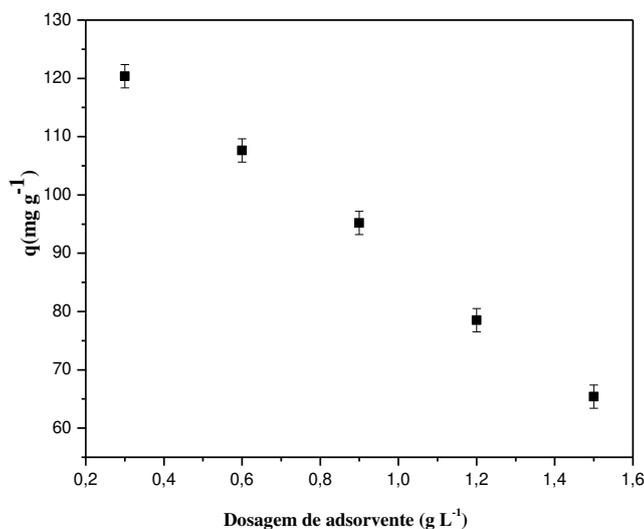
A capacidade de adsorção (q , mg g⁻¹), diminuiu de 120,37 para 65,39 mg g⁻¹, com o aumento da dosagem do DBR (adsorvente) de 0,3 a 1,5 g L⁻¹, devido a diminuição da razão adsorvato/adsorvente. Esta diminuição na capacidade de adsorção do corante com o aumento da dosagem do adsorvente, pode ser atribuída a um maior número de sítios que permanecem insaturados durante a adsorção (OOI et al. 2017), como também pela aglomeração das partículas do adsorventes resultando na diminuição da área superficial específica e na diminuição do número de sítios ativos, (MAGDY et al. 2018).

A partir desses resultados optou-se por escolher a dosagem de 0,78 g L⁻¹, pois esta forneceu uma boa correlação de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção, sendo 100,1 mg g⁻¹ e 77,2% respectivamente.

Figura 7- Influência da quantidade de massa de adsorvente na capacidade de adsorção e na porcentagem de remoção do corante PR H-E7B em solução (T = 298 K, C₀ = 100 mg L⁻¹, 150 rpm, pH=2, t = 2 h).



(a)



(b)

Fonte: autores

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, o resíduo de biomassa desengordurada (DBR), do fungo *Nigrospora* sp., foi testado como um novo adsorvente na remoção do corante PR H-E7B de solução aquosa. As caracterizações mostraram que a biomassa de fungo *Nigrospora* sp apresentou uma estrutura amorfa, grupos funcionais variados e uma textura áspera e rugosa. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção de corante varia com o pH inicial da solução, e dosagem de adsorvente. Nos experimentos a dosagem de 0,78 g L⁻¹ no pH 2 da solução de corante, obteve boa capacidade de adsorção e porcentagem de remoção, sendo 100,1 mg g⁻¹ e 77,2% respectivamente.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, Atefeh et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.

ADEGOKE, Kayode Adesina; BELLO, Olugbenga Solomon. Sequestro de corante usando resíduos agrícolas como adsorventes. **Recursos Hídricos e Indústria**, v. 12, p. 8 a 24 de 2015.

AKAR, Sibel Tunali; ASLAN, Sevcin; AKAR, Tamer. Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO₂ and its application potential for dye contaminated wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 887-897, 2018.

BOWMAN, Shaun M.; FREE, Stephen J. The structure and synthesis of the fungal cell wall. **Bioessays**, v. 28, n. 8, p. 799-808, 2006.

BYREDDY, Avinesh et al. Comparison of cell disruption methods for improving lipid extraction from thraustochytrid strains. **Marine drugs**, v. 13, n. 8, p. 5111-5127, 2015.

DHAL, Biswaranjan et al. Mechanism elucidation and adsorbent characterization for removal of Cr (VI) by native fungal adsorbent. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 6, p. 289-297, 2018.

DINIZ, G.; GARCIA, E.; CURY, J. Removal of textile dye Novacron Yellow using the fungal biomass based on Cladosporium sp. genus. **Scientific Electronic Archives**, v. 9, n. 4, p. 118-125, 2016.

FONTOURA, Juliana Tolfo et al. Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 5, p. 5076-5084, 2017.

GEORGIN, Jordana et al. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H₂SO₄/HNO₃-treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6429-6442, 2018.

HAZZAA, Riham; HUSSEIN, Mohamed. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. **Environmental Technology & Innovation**, v. 4, p. 36-51, 2015.

KAKARNDEE, Saengnapa; NANAN, Suwat. SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 74-94, 2018.

KAUSAR, Abida et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KEBAILI, Maya et al. Valorization of orange industry residues to form a natural coagulant and adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 64, p. 292-299, 2018.

KHAMPARIA, Shraddha; JASPAL, Dipika. Adsorptive removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution onto *Argemone mexicana*. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 3, p. 117-123, 2016.

KHARAT, D. S. Preparing agricultural residue based adsorbents for removal of dyes from effluents-a review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1-12, 2015.

LI, Xia et al. Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 147, p. 357-366, 2018.

MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 834-841, 2018.

MITCHELL, James K. Development of a submerged-liquid sporulation medium for the potential smartweed bioherbicide *Septoria polygonorum*. **Biological Control**, v. 27, n. 3, p. 293-299, 2003.

MIYAH, Youssef et al. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 74-81, 2018.

NATARAJAN, Subramanian; BAJAJ, Hari C.; TAYADE, Rajesh J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201-222, 2018.

NOOR, Noraini Mohamed et al. Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 168-177, 2017

OOI, Jecksin et al. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 245, p. 656-664, 2017.

PENG, Xiao-Wei; CHEN, Hong-Zhang. Microbial oil accumulation and cellulase secretion of the endophytic fungi from oleaginous plants. **Annals of microbiology**, v. 57, n. 2, p. 239, 2007

SIDDIQUI, Sharf Ilahi; RATHI, Geetanjali; CHAUDHRY, Saif Ali. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 275-284, 2018.

SILVA, Jéssica Silveira et al. Preparation of an alternative adsorbent from *Acacia Mearnsii* wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of cleaner production**, v. 180, p. 386-394, 2018.

SOHRABI, Hojatolah; AMERI, Elham. Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics assessment of the removal of the reactive red 141 dye using sesame waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 38, p. 18087-18098, 2016.

SVECOVA, Lenka et al. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 142-153, 2006.

TONATO, Denise et al. Enhancement of fatty acids in the oil extracted from the fungus *Nigrospora* sp. by supercritical CO₂ with ethanol as a cosolvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 146, p. 180-188, 2019.

TONATO, Denise et al. Production of polyunsaturated fatty acids by microorganisms isolated in the Brazilian Pampa biome. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 835-846, 2018.

VANAAMUDAN, Ageetha; CHAVADA, Bhumika; PADMAJA, P. Adsorption of reactive blue 21 and reactive red 141 from aqueous solutions onto hydrotalcite. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 3, p. 2617-2627, 2016.

VANAAMUDAN, Ageetha; SUDHAKAR, Padmaja P. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 55, p. 145-151, 2015.

VANAAMUDAN, Ageetha; SUDHAKAR, Padmaja P. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 55, p. 145-151, 2015.

ZAZYCKI, Maria A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of cleaner production**, v. 171, p. 57-65, 2018.

ZHAO, Jiangbin et al. Chitosan adsorbent reinforced with citric acid modified β -cyclodextrin for highly efficient removal of dyes from reactive dyeing effluents. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 212-218, 2018.