

Desenvolvimento de meios porosos imobilizados com lacases para adsorção de contaminantes em águas superficiais

Matheus Martins Tomé (PIBIC/CNPq/Uem), Isabella Zanette da Silva (Coorientadora), Marcelo Fernandes Vieira (Orientador). E-mail: mfvieira2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharias, Engenharia Química, Tecnologia Química.

Palavras-chave: Zeólita modificada; Lacase; Modificação de superfície.

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes, como fármacos e corantes, em águas superficiais é um desafio ambiental crescente devido à persistência e ao potencial de toxicidade dessas substâncias. Processos convencionais de tratamento apresentam limitações na remoção eficiente desses compostos, incentivando o estudo de materiais que possuem características de degradação e biotransformação. Neste trabalho, avaliou-se a modificação de zeólita natural com a enzima lacase, visando aprimorar suas capacidades de remoção de contaminantes emergentes. Ensaios em batelada foram realizados para investigar sobre a eficiência de remoção. Os resultados indicaram que a modificação com lacase aumentou a afinidade da zeólita pelo contaminante modelo. A aplicação de zeólita modificada com lacase mostra-se promissora como alternativa sustentável para tratamento de águas superficiais, combinando a capacidade de remoção de contaminantes do mineral com as alterações químicas promovidas pela enzima.

INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes emergentes em águas superficiais representa um desafio para o tratamento e preservação ambiental, pois muitos desses compostos são persistentes e de difícil remoção pelos métodos convencionais (NARIN et al., 2010). Entre os adsorventes utilizados, a zeólita natural apresenta vantagens como baixo custo, elevada área superficial e seletividade (NARIN et al., 2010). No entanto, modificações estruturais e químicas na superfície do mineral podem aumentar significativamente seu desempenho na remoção de contaminantes.

A lacase é uma enzima que, quando imobilizada em suportes sólidos, pode alterar propriedades superficiais, modificando características como carga, hidrofobicidade e afinidade por determinadas moléculas (BAHAR et al., 2013). O uso da lacase como agente modificador em zeólitas tem sido explorado para aprimorar a capacidade degradativa, influenciando tanto a química de superfície quanto a porosidade do material (BAHAR et al., 2013).

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi imobilizar a lacase em zeólita natural e comparar a eficiência da zeólita natural (ZN) e da zeólita modificada com

lacase (ZL) na remoção de corantes sintéticos, avaliando o ganho de potencial de degradação obtido com a modificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do adsorvente

As partículas de zeólita foram separadas em granulometrias específicas (0,600–0,850 mm) por peneiramento vibratório. Em seguida, foram lavadas com água destilada aquecida a 60 °C sob agitação mecânica, de acordo com o método descrito por Narin et al. (2010). Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar (Sterilifer) a 65 °C por 24 h.

Modificação da zeólita com lacase

A modificação seguiu um protocolo adaptado de um processo descrito por Bahar et al. (2022). A lacase foi imobilizada na superfície da zeólita por adsorção física e ligação, utilizando solução tampão para pH 4.7 e 25°C. Após a imobilização, o material foi lavado e seco à temperatura ambiente.

Ensaio de degradação

Os testes foram realizados em sistema de batelada, adicionando-se quantidades conhecidas de materiais modificado e natural soluções de contaminantes de concentração inicial 660 mg·L⁻¹. As misturas foram agitadas a 150 rpm por 24 horas à temperatura controlada de 25°C. A concentração residual foi determinada por espectrofotometria UV-Vis no comprimento 664nm para Azul de Metileno, 427nm para Tartrazina e 597nm para Reativo Preto V, utilizando curva de calibração previamente estabelecida. A remoção do contaminante foi calculada pela Equação (1):

$$\text{Remoção (\%)} = \text{Concentração inicial} - \frac{\text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de atividade enzimática livre (U mL⁻¹) estão apresentados na Figura 1a. Além disso, a porcentagem de imobilização e eficiência de imobilização e a atividade da enzima imobilizada (U g⁻¹) também foram avaliados com protocolos previamente definidos (Figura 1b). As análises do efeito do pH na quantidade de enzima imobilizada ativa na ZN estão apresentados na Figura 1c. Por fim, a realização dos experimentos de degradação de corantes do material desenvolvido pode ser vista, conforme a Figura 1d.

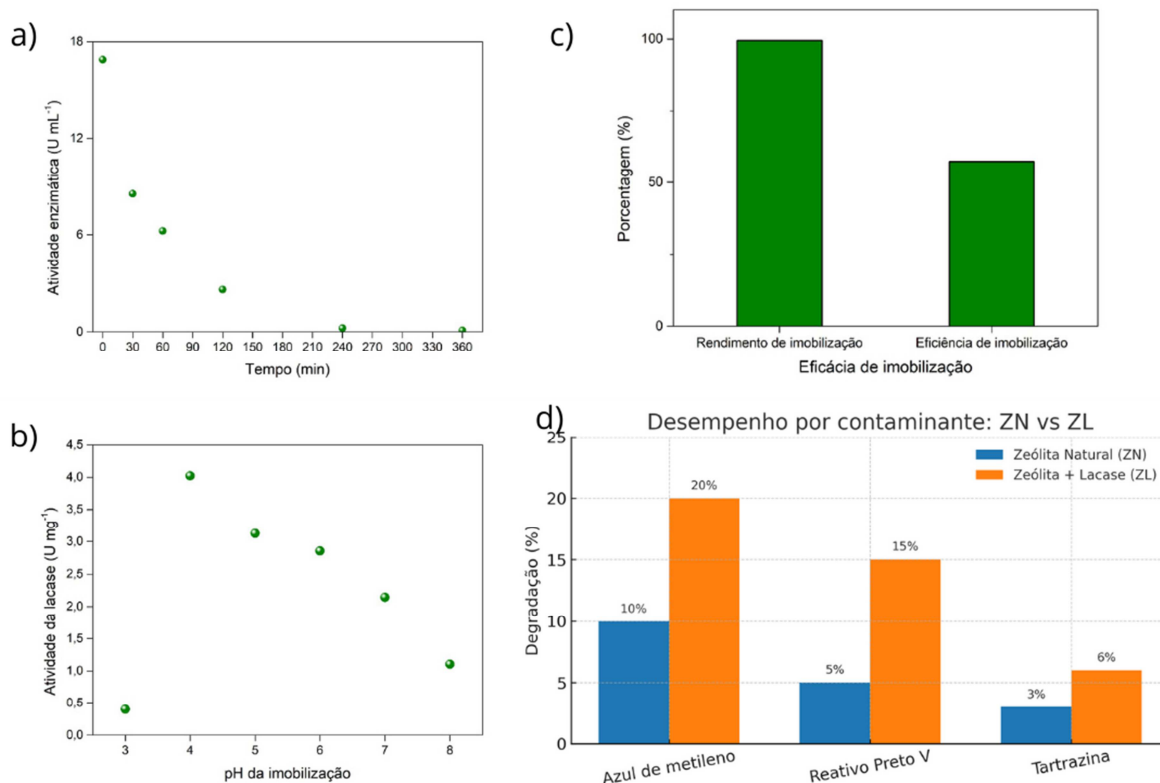


Figura 1 – (a) Atividade da enzima livre em agitação com o suporte com relação ao tempo, (b) Porcentagem de imobilização da lacase em ZN em rendimento e eficiência, (c) Efeito do pH na imobilização da lacase em ZN e (d) avaliação de degradação de corantes em ZN e ZL.

Conforme observado na Figura 1a, nota-se que a enzima livre vai perdendo sua atividade com o tempo, passando de 16,903 U mL⁻¹ no início do processo, para 0,0883 U mL⁻¹ em 6 horas de ensaio. Os resultados apresentados indicam possível fixação progressiva da enzima ao suporte, definindo o tempo operacional da etapa de imobilização da lacase na ZN.

O rendimento de imobilização da ZL usando o PEI e glutaraldeído como reagentes amino-funcionais foi considerado satisfatório, alcançando 99% em 6 horas de análise, como demonstrado na Figura 1b. Além disso, a eficiência de imobilização, correspondente à porcentagem de enzima imobilizada no suporte na forma ativa (~9,65 U mg⁻¹), também foi obtida, alcançando uma porcentagem aproximada de 57%. Estes resultados podem estar relacionados com a estratégia de imobilização, em que a molécula de glutaraldeído reage com o suporte e a enzima, e estas são imobilizadas no suporte por reação com seus grupos aminos, que se ligam aos grupos aldeídos do glutaraldeído no suporte, formando ligações imina (bases de Schiff) (DWEVEDI, 2016).

Verificou-se, ainda, que a atividade específica do derivado imobilizado apresenta uma faixa de pH ótima entre 4,0 e 6,0 (Figura 1c), podendo ser atribuída à influência protetora dos suportes de zeólita para manutenção da conformação apropriada da lacase e seu sítio ativo em condições de pH alteradas (AMERI et al., 2021), o que justifica a escolha do pH 4,7 na preparação do material.

Por fim, a avaliação de degradação dos corantes no material desenvolvido foi realizada, conforme a Figura 1d. Os resultados demonstraram uma melhora na remoção de todos os contaminantes avaliados com a ZL. O azul de metileno é um corante catiônico, fenotiazínico, e a carga negativa da zeólita pré-concentra o corante junto ao filme enzimático, visto que em pH ácido a lacase preserva alta atividade e oxida anéis aromáticos/desmetilações, tendo uma degradação mais favorecida na ZL.

Já no teste de degradação do Reativo Preto V, que é um corante azo aniônico, de caráter sulfonado, a ZN tende a repelir o corante, enquanto na ZL, a camada proteica cria *patches* hidrofóbicos/ π - π e domínios localmente catiônicos que aumentam a permanência perto do sítio ativo. Dessa forma, ao não apresentar um mediador redox, a clivagem azo é limitada, portanto o processo de remoção se torna apenas moderado.

O corante tartrazina (azo pequeno, multissulfonado), foi o que apresentou a menor taxa de remoção para ambos os materiais. Isso pode ser justificado já que a sua molécula é muito hidratada e fortemente aniônica, apresentando baixa partição em ZN e em ZL, com substrato desfavorável para lacase sem mediador.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o suporte avaliado é satisfatório para a imobilização da enzima estudada. Nos testes realizados, a ZL elevou a afinidade do material pelos contaminantes, com destaque para o azul de metileno. Concluiu-se que o ganho de desempenho varia conforme a estrutura química do composto, sugerindo que a eficácia da modificação está diretamente ligada às interações específicas entre contaminante e superfície modificada. Tais resultados apontam para o potencial da técnica como alternativa no tratamento de águas superficiais.

AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

AMERI, A. et al. Bio-removal of phenol by the immobilized laccase on the fabricated parent and hierarchical NaY and ZSM-5 zeolites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 120, p. 300–312, 2021.

BAHAR, Tahsin. Clinoptilolite particles as a carrier for biocatalysts immobilization: invertase immobilization and characterization. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 31-38, 2014.

DWEVEDI, A. Enzyme Immobilization: Advances in Industry, **Agriculture, Medicine and the Environment**, 2016.

NARIN, G.; ALBAYRAK, C. B.; ÜLKÜ, S. Antibacterial and bactericidal activity of nitric oxide-releasing natural zeolite. **Applied Clay Science**, v. 50, 2010.