

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**TAMARA DE FREITAS PEREIRA**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO 40 EM SOLUÇÃO AQUOSA POR  
LEVEDURAS MAGNETIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2019**

**TAMARA DE FREITAS PEREIRA**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO 40 EM SOLUÇÃO AQUOSA POR  
LEVEDURAS MAGNETIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental –  
PPGCTA – da Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná – UTFPR

Orientadora: Profa. Dra. Giselle Maria Maciel

Coorientadora: Profa. Dra. Roberta C. P. Rizzo  
Domingues

**CURITIBA  
2019**

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Pereira, Tamara de Freitas

Biossorção de corante vermelho 40 em solução aquosa por leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro / Tamara de Freitas Pereira.-- 2019.

1 arquivo de texto (85 f.): PDF; 2,59 MB

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2019

Bibliografia: p. 66-78

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Leveduras. 3. Corantes. 4. Cinética. 5. Temperatura atmosférica. 6. Nanopartículas. I. Maciel, Giselle Maria, orient. II. Domingues, Roberta Carolina Pelissari Rizzo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

---

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 127

A Dissertação de Mestrado intitulada BIODISSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO 40 EM SOLUÇÃO AQUOSA POR LEVEDURAS MAGNETIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Tamara de Freitas Pereira**, no dia 03 de julho de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias E Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Giselle Maria Maciel- Presidente – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Charles Windson Isidoro Haminiuk – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcelo Kaminski Lenzi – UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 03 de julho de 2019.

## RESUMO

PEREIRA, Tamara de Freitas. **Biossorção de corante vermelho 40 em solução aquosa por leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro**. 85 f. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Os corantes azo pertencem a classe de corantes orgânicos mais utilizados industrialmente. Por conta disso, representam um grande grupo de agentes poluidores da água que aparecem em efluentes de coloração de tecidos, couro, papel, tintas, alimentos, cosméticos, entre outros. A remoção desses corantes de águas residuárias tem sido um grande desafio ambiental, devido ao seu potencial tóxico e impacto estético. Considerando o disposto acima, o objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade adsorptiva da levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) magnetizada com nanopartículas de ferro, de corante azo vermelho 40, em solução aquosa. Foram realizadas caracterizações morfológicas, químicas e estruturais do biossorvente. O processo de biossorção foi realizado em batelada em temperatura ambiente (25° C) onde foram testadas as concentrações de 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup> de corante, para 0,05 g de levedura magnetizada. Foram variadas as condições dos ensaios em relação ao pH (2,0-5,0) e tempo de contato (480 minutos), para obtenção do pH ótimo e tempo de equilíbrio do processo biossortivo. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para avaliação dos dados obtidos no estudo cinético. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram utilizados para melhor entender o mecanismo de biossorção. Foram realizados também análises de dessorção/readsorção desse biossorvente. Dentre as análises estruturais e morfológicas, o ponto de carga zero obtido pela levedura magnetizada foi de 5,5, que indicou uma superfície positivamente carregada, quando a mesma se encontrou na solução corante em pH 2,0. Foi observado em microscopia eletrônica, uma levedura de superfície lisa e arredondada; e já quando a mesma se encontrava magnetizada, pode-se perceber esta superfície toda recoberta pelas nanopartículas de óxido de ferro, conferindo-lhe a propriedade magnética. Nas análises de composição química, foram observadas diferenças significativas na região entre 1600 a 800 cm<sup>-1</sup>, indicando que os grupos funcionais dessa região trabalharam mais ativamente durante o processo de biossorção, sendo eles os responsáveis pela ligação da levedura magnetizada com o corante vermelho 40 (C=C, S=O e C-H). O pH ótimo foi 2,0 e o tempo de equilíbrio foi alcançado em 240 min com 89% de remoção do corante. A partir da determinação do ponto de carga zero foi sugerido que quando a levedura magnetizada entrou em contato com a solução corante em pH 2,0, a superfície da mesma ficou carregada positivamente, atraindo para si moléculas de corantes aniônicos. O melhor ajuste de dados foi dado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R<sup>2</sup>= 0,999), conseguindo prever o comportamento cinético durante toda o tempo de adsorção; e pela isoterma de Freundlich (R<sup>2</sup>= 0,97). Quanto as análises de dessorção/readsorção, a levedura magnetizada não foi considerada eficiente para reuso.

**Palavras-chave:** Levedura magnetizada. Biossorção de corantes. Cinética. Isotermas.

## ABSTRACT

PEREIRA, Tamara de Freitas. Biosorption of red dye 40 in aqueous solution by magnetized yeast with iron oxide nanoparticles. 85 f. Dissertation. Graduate Program in Environmental Science and Technology. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2019.

Azo dyes are a class of organic dyes most commonly used industrially. Because of this, they represent a large group of water-polluting agents that appear in effluents from the coloring of fabrics, leather, paper, paints, food, cosmetics, among other. Removal of these waste water dyes has been a major environmental challenge due to its toxic potential and aesthetic impact. Considering the above, the objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of the yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) magnetized with nanoparticles of iron, azo dye 40, in aqueous solution. Morphological, chemical and structural characterizations of the biosorbent were carried out. The biosorption process was carried out in a batch at room temperature (25 ° C) where the concentrations of 25, 50, 100, 150 and 200 mg L<sup>-1</sup> of dye were tested for 0,05 g of magnetized yeast. The conditions of the tests were varied in relation to pH (2,0-5,0) and contact time (480 minutes), to obtain the optimum pH and equilibrium time of the biosorption process. The models of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich were used to evaluate the data obtained in the kinetic study. The isotherms models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich were used to better understand the mechanism of biosorption. Desorption/readsorption analyzes of this biosorbent were also carried out. Among the structural and morphological analyzes, the point of zero charge obtained by the magnetized yeast was 5.5, which indicated a positively charged surface when it was found in the dye solution at pH 2.0. It was observed in electron microscopy, a smooth and rounded surface yeast; and when it was magnetized, it was possible to perceive this whole surface covered by the nanoparticles of iron oxide, giving it the magnetic property. In the analysis of chemical composition, significant differences were observed in the region between 1600-800 cm<sup>-1</sup>, indicating that the functional groups of this region worked more actively during the biosorption process, being they responsible for the binding of the magnetized yeast with the red dye 40 (C=C, S=O e C-H). The optimum pH was 2,0 and the equilibrium time was reached in 240 min with 89% dye removal. Through the determination of the point of zero charge it was suggested that when the magnetized yeast came into contact with the dye solution at pH 2,0, the surface of the same was positively charged, attracting molecules of anionic dyes. The best data adjustment was given by the kinetic model of pseudo-second order (R<sup>2</sup>= 0,999), being able to predict the kinetic behavior during the entire adsorption time; and the Freundlich isotherm (R<sup>2</sup>= 0,97). Regarding the desorption/readsorption analyzes, the magnetized yeast was not considered efficient for reuse.

**Keywords:** Magnetized yeast. Dye biosorption. Kinetics. Isotherms.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Técnicas utilizadas para reconhecer os mecanismos de biossorção .....	18
<b>Figura 2.</b> Propriedades dos adsorventes e técnicas de determinação. ....	19
<b>Figura 3.</b> Estrutura espinélio invertida da magnetita.....	28
<b>Figura 4.</b> Estrutura química do corante vermelho 40. ....	30
<b>Figura 5.</b> Fluxograma das etapas realizadas para execução do projeto. ....	33
<b>Figura 6.</b> Processamento da biomassa de levedura <i>S. cerevisiae</i> . A) Processo de lavagem da levedura. B) Espalhamento em papel antiaderente para secagem da biomassa. C) Aspecto final da biomassa seca e triturada em almofariz.....	34
<b>Figura 7.</b> Produção das nanopartículas. A) Reator de Teflon 100 mL. B) Mistura dos reagentes e preparo do coloide. C) Aspecto das nanopartículas secas. ....	35
<b>Figura 8.</b> Leveduras magnetizadas expostas ao campo magnético (ímã).....	36
<b>Figura 9.</b> Processo de magnetização das leveduras com a nanopartícula de óxido de ferro e biossorção do corante vermelho 40. ....	39
<b>Figura 10.</b> Gráfico da determinação do ponto de carga zero da levedura magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro.....	43
<b>Figura 11.</b> Fotomicrografias de microscópio eletrônico de varredura: (a) Levedura em aumento de 7.000 vezes; (b) Nanopartículas de óxido de ferro aumento de 10.000 vezes; (c) Leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro aumento de 5.000 vezes; (d) Leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro com corante V40 adsorvido, em aumento de 2.000 vezes; e (e) corante vermelho 40, em aumento de 1000 vezes. .	45
<b>Figura 12.</b> Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da levedura antes da magnetização, em aumento de 10.000 vezes. ....	48
<b>Figura 13.</b> Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de óxido de ferro, em aumento de 20.000 vezes. ....	49
<b>Figura 14.</b> Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das leveduras magnetizadas com a nanopartícula de óxido de ferro, em aumento de 10.000 vezes. ....	50
<b>Figura 15.</b> Espectros no infravermelho da levedura (A) e da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B). ....	51
<b>Figura 16.</b> Espectros no infravermelho da nanopartícula de óxido de ferro (A), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro carregada com corante vermelho 40 (C) e o corante vermelho 40 (D). ....	52
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de raios X das nanopartículas de óxido de ferro (síntese hidrotérmica em autoclave de Teflon por 12h a 120 °C). ....	54
<b>Figura 18.</b> Difratoograma de raios X da levedura (A), da levedura magnetizada (B), da levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 (C) e da nanopartícula de óxido de ferro.....	55
<b>Figura 19.</b> Efeito do tempo de contato na biossorção de vermelho 40 (pH 2; concentração inicial de V40: 50 mg L <sup>-1</sup> ; massa do biossorvente: 0,05 g; temperatura: 25 °C).....	56
<b>Figura 20.</b> Dessorção da levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40, pelos eluentes ácido clorídrico 0,001 mol L <sup>-1</sup> , ácido acético 0,05 mol L <sup>-1</sup> , água destilada e álcool absoluto. ....	63

<b>Figura 21.</b> Sobrenadante após a dessorção em álcool absoluto (A), ácido clorídrico (B), água destilada (C) e ácido acético (D). .....	64
<b>Figura 22.</b> Readsorção do corante vermelho 40 à levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 e dessorvida.....	65
<b>Figura 23.</b> Ajuste linear dos dados de absorbância e concentração do corante, para a obtenção da equação da reta utilizada para fazer as análises de biossorção. ....	81
<b>Figura 24.</b> Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada. ....	82
<b>Figura 25.</b> Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada. ....	82
<b>Figura 26.</b> Representação gráfica do modelo cinético de Elovich, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.....	83
<b>Figura 27.</b> Representação gráfica do modelo de isoterma de Langmuir, apresentado por $C_e$ versus $q_e$ nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L <sup>-1</sup> ; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C. ....	84
<b>Figura 28.</b> Representação gráfica do modelo de Freundlich, apresentado por $C_e$ versus $q_e$ nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L <sup>-1</sup> ; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C. ....	85
<b>Figura 29.</b> Representação gráfica do modelo de Isoterma de Redlich-Peterson, apresentado por $C_e$ versus $q_e$ nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L <sup>-1</sup> ; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C. ....	86
<b>Figura 30.</b> Representação gráfica do modelo de Isoterma de Dubinin-Radushkevich, apresentado por $\epsilon^2$ versus $q_e$ nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L <sup>-1</sup> ; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C. ....	87



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Resultados de EDS da composição química da levedura, nanopartícula de óxido de ferro e levedura magnetizada, levedura magnetizada com corante e corante vermelho 40 (Dados em % de massa). .....47
- Tabela 2.** Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos estudos cinéticos do corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.....57
- Tabela 3.** Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para a biossorção de corante em levedura magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro.....60

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Estudos de bioissorção realizados com biomassa de <i>S. cerevisiae</i> . ....	21
<b>Quadro 2.</b> Modelos cinéticos e suas equações linearizadas. ....	23
<b>Quadro 3.</b> Alguns adsorventes e modelos de cinética e isotermas mais utilizados na literatura científica para descrever processos de bioissorção. ....	24
<b>Quadro 4.</b> Equações não-linearizadas das Isotermas. ....	25
<b>Quadro 5.</b> Principais propriedades físicas e químicas do corante vermelho 40. ....	31

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>16</b>
3.1.1	Biossorção .....	17
3.1.2	Biomassa da levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	20
3.1.3	Cinética e Isotermas .....	22
3.1.4	Isoterma de Freundlich .....	26
3.1.5	Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	26
3.1.6	Isoterma de Redlich-Peterson .....	27
<b>3.2</b>	<b>Nanopartícula de óxido de ferro</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Corantes azo</b> .....	<b>29</b>
3.3.1	Corante vermelho 40 .....	30
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Solução corante</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparo da biomassa de levedura</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese das nanopartículas de óxido de ferro</b> .....	<b>35</b>
<b>4.4</b>	<b>Preparo da levedura magnetizada (LM)</b> .....	<b>36</b>
<b>4.5</b>	<b>Caracterizações</b> .....	<b>36</b>
4.5.1	Determinação do ponto de carga zero (PCZ) .....	37
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (MEV e EED).....	37
4.5.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	37
4.5.4	Espectroscopia no infravermelho médio .....	38
4.5.5	Difração de raios X (DRX) .....	38
<b>4.6</b>	<b>Testes de biossorção</b> .....	<b>39</b>
4.6.1	Estudo do efeito do pH no processo de biossorção.....	40
4.6.2	Cinética da biossorção.....	40
4.6.3	Isotermas da biossorção .....	41
<b>4.7</b>	<b>Testes de dessorção/readsorção</b> .....	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Determinação do ponto de carga zero</b> .....	<b>43</b>
<b>5.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva</b> .....	<b>44</b>
<b>5.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão</b> .....	<b>48</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho médio</b> .....	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>53</b>
<b>5.6</b>	<b>Estudo do efeito do pH na adsorção no corante</b> .....	<b>55</b>
<b>5.7</b>	<b>Efeito do tempo de contato</b> .....	<b>56</b>
<b>5.8</b>	<b>Cinética da biossorção</b> .....	<b>57</b>
<b>5.9</b>	<b>Isotermas de biossorção</b> .....	<b>59</b>
<b>5.10</b>	<b>Dessorção/readsorção</b> .....	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>68</b>

<b>APÊNDICE A – Regressão linear referente à curva analítica obtida a partir das soluções padrão de vermelho 40 (Allura red AC) .....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE B – Representação gráfica dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE C – Representação gráfica dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich .....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre resíduos que podem ser encontrados no meio ambiente, os corantes tem sido um objeto de interesse da comunidade científica e de órgãos ambientais reguladores, pois apesar de já existirem técnicas de tratamento de efluentes contaminados com corantes, nenhuma delas é completamente eficaz, além de necessitarem da associação de outras técnicas, o que torna os processos pouco atraentes do ponto de vista econômico (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

Corantes azo, por sua vez, tal como o corante Vermelho 40, são conhecidos por serem extremamente estáveis a luz, resistentes em água e à degradação microbiana. Tais características dificultam a sua remoção de águas residuárias, pelos métodos convencionais de tratamento de efluentes (HILDENBRAND et al., 1999; PUVANESWARI; MUTHUKRISHNAN; GUNASEKARAN, 2006).

Visando minimizar a influência dos corantes no ambiente, diversos métodos de tratamento de efluentes já são empregados, tais como a coagulação química, floculação, oxidação química, degradação fotoquímica, membrana filtrantes, filtração aeróbia/anaeróbia, coagulação eletrocinética, entre outras. Mas tais métodos não são muito vantajosos, visto que geralmente são processos custosos e de baixa eficácia (BANAT et al., 1996; DIZGE et al., 2008; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; JIME; RODRIGO, 2006). Sendo assim, faz-se necessário a busca por metodologias que expressem maior custo-benefício, do ponto de vista econômico e ambiental.

Um método que vem sendo muito utilizado em ensaios com corantes é a biossorção. O mesmo se utiliza da biomassa de bactérias, fungos, leveduras algas, cascas e folhas de plantas, entre outros, como biossorbentes para recuperação e/ou remoção de substâncias em meios aquosos, através de ligações químicas formadas entre um ou mais grupos funcionais da biomassa e os grupos das moléculas de corantes, e também por meio de interações físicas (GADD, 2009; PARK; YUN; PARK, 2010a). Para uma biomassa ser utilizada como biossorvente, seja ela proveniente de microrganismos ou vegetais, ela deve apresentar algumas características, como por exemplo, captura rápida e eficiente do corante, fácil separação do biossorvente da solução, alta seletividade, e principalmente ser economicamente viável (LORENA et al., 2014).

Assim sendo, a biomassa da levedura *Saccharomyces cerevisiae* vem sendo muito utilizada em processos de biossorção, devido principalmente a características como fácil obtenção, manejo e cultivo, alto rendimento e baixo custo. Outro fator muito importante que faz com que seu uso seja crescente em pesquisas de biossorção, é que a mesma pode ser reaproveitada após ser esgotada pela indústria cervejeira, o que a torna uma biomassa econômica e ambientalmente sustentável (VOLESKY; MAY-PHILLIPS, 1995; VOLESKY, 1994; WANG; CHEN, 2006).

Diversas pesquisas já utilizaram a biomassa de leveduras para a biossorção de corantes (AKSU, 2003; JADHAV et al., 2007; KUMARI; ABRAHAM, 2007; MAHMOUD, 2016; SAFARIKOVA et al., 2005; VATANDOOSTARANI; BAGHERI; HEIDARINASAB, 2017). Alguns trabalhos também já utilizaram a *S. cerevisiae* magnetizada com nanopartículas, com o intuito de facilitar a recuperação tanto da biomassa, como do corante (SAFARIK; PTACKOVA; SAFARIKOVA, 2002; SAFARIKOVA et al., 2005; YU et al., 2013).

Mas em contrapartida, poucos trabalhos foram realizados com a adsorção do corante vermelho 40 (AL-GHOUTI et al., 2016; FERREIRA et al., 2017; JAVADIAN et al., 2018; PICCIN et al., 2011; WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009a, 2009b), e nenhum foi realizado com a levedura *S. cerevisiae*, seja ela magnetizada ou não.

Além disso, o reuso de leveduras esgotadas de indústrias cervejeiras representam uma nova forma de reaproveitamento para esta biomassa, visto que geralmente após seu esgotamento no processo de produção de cerveja, a mesma vem sendo descartada como resíduo industrial ou em alguns casos é reutilizada na produção de ração animal após inativação por calor (CHAE; JOO; IN; 2001).

Deste modo, esta pesquisa busca otimizar o processo de biossorção de corante vermelho 40 pela *S. cerevisiae*, proveniente de uma indústria cervejeira, através da magnetização da superfície da mesma com a nanopartícula de óxido de ferro, para desenvolver um processo de baixo custo, rápido e eficaz na remoção do corante vermelho 40.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver um bioissorvente magnetizado utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* esgotada da indústria cervejeira e nanopartículas de óxido de ferro, para aplicação na bioissorção do corante azo vermelho 40 em solução aquosa.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar um bioissorvente magnetizado utilizando leveduras residuais da indústria cervejeira e nanopartículas de óxido de ferro e realizar a caracterização microscópica;
- Avaliar a bioissorção do corante na levedura magnetizada em processo em batelada e ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Realizar estudos de equilíbrio de bioissorção, através de isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson;
- Avaliar a capacidade de dessorção-readsorção do corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para definir um fenômeno superficial que ocorre quando há um aumento na concentração de um componente em particular, na superfície ou interface entre duas fases. A substância que adere a superfície sólida é chamada de adsorvato e a superfície sólida é chamada de adsorvente. Fatores como a temperatura, natureza do adsorvente e do adsorvato, pH, concentração do adsorvato, tempo de contato e tamanho da partícula adsorvente, são fatores que de alguma forma podem reduzir a eficiência do processo de adsorção se não controlados (DABROWSKI, 2001; FAUST; ALY, 1998).

A relação entre as quantidades em equilíbrio do adsorvato adsorvido à superfície do adsorvente e na solução, a uma dada temperatura, é chamada de isoterma de adsorção. Isotermas de adsorção são modelos que explicam, por meio de curvas, a forma como o adsorvente adsorverá o adsorvato (DABROWSKI, 2001).

A força com que o adsorvato se liga ao adsorvente pode ser de natureza química ou física. A adsorção química ou quimissorção ocorre através de ligações químicas (transferência de elétrons) entre o adsorvato com a superfície do adsorvente, formando uma monocamada. Já a adsorção física ou fisissorção geralmente ocorre por meio de força de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato com os átomos da superfície do adsorvente, podendo formar camadas sobrepostas. A adsorção física é considerada um processo reversível, pois as ligações que ocorrem neste processo são muito fracas e incapazes de formar ligações químicas (ADAMSON; GAST, 1997; DABROWSKI, 2001).



### 3.1.1 Biossorção

Biossorção é um processo que utiliza biomassa morta de algas, fungos, leveduras, bactérias, cascas e folhas de plantas, entre outros, como biossorvente principalmente de corantes e metais em geral (CALDERÓN; ELENA; BUITRÓN, 2016; FARKAS et al., 2013; GADD, 2009; PARK; YUN; PARK, 2010b). A biossorção pode ocorrer em uma ampla faixa de pH (2 a 9) e temperatura (4 a 90 °C) (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

É considerada uma alternativa muito promissora e vantajosa na remoção de poluentes de soluções aquosas, pois além do baixo custo e elevada taxa de eficiência da técnica, é possível também recuperar os poluentes após a sorção e realizar a regeneração da biomassa, possibilitando então sua reutilização para novos ciclos de biossorção (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; VEGLIO; BEOLCHINI, 1997; VOLESKY, 2007).

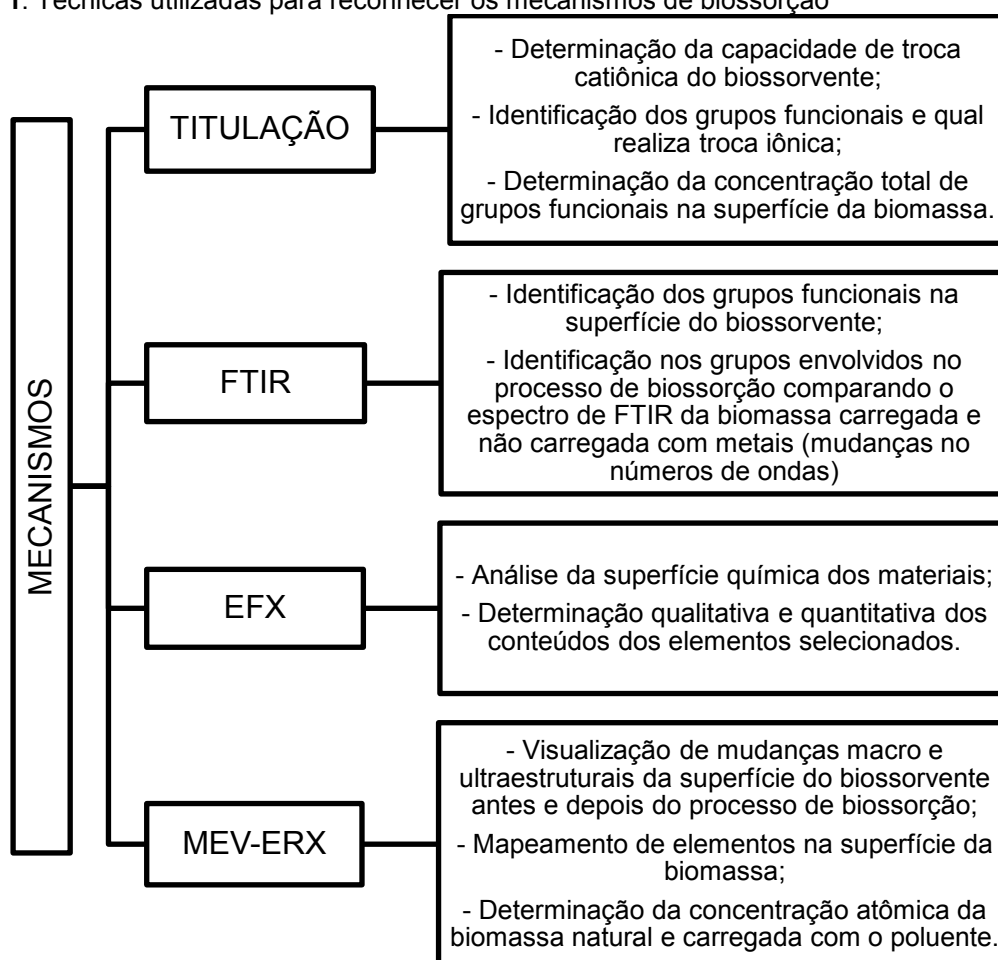
Alguns fatores de extrema importância para o processo de biossorção devem ser considerados, tais como as propriedades físicas e químicas dos poluentes, ou seja, o raio iônico, peso molecular e estado de oxidação dos mesmos; e as propriedades dos biossorventes que vão desde a sua estrutura até a sua disponibilidade, o custo, eficiência na retenção e fácil recuperação do poluente (LORENA et al., 2014; MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; PARK; YUN; PARK, 2010b). Outros parâmetros importantes que também devem ser observados durante o processo são: a concentração do adsorvato e do biossorvente, a temperatura e principalmente o pH, que é considerado um dos fatores mais importantes do processo, pois influencia diretamente nas ligações entre os sítios disponíveis na biomassa com o corante (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Conhecer a composição da parede celular do biossorventes que se pretende usar é de extrema importância para o processo. Geralmente a parede celular das biomassas são compostas principalmente por proteínas, lipídios e polissacarídeos, além de vários grupos funcionais (hidroxila, carboxila, amina, éster, sulfidril, terminal carbonila) que atuam diretamente na biossorção de cátions em soluções aquosas (TALARO; CHESS, 2002). De acordo o pH da cada solução, diferentes grupos funcionais atuarão no processo de biossorção; pH entre 2 e 5 geralmente atuam as

carboxilas, pH entre 5 e 9 carboxilas e fosfatos e pH entre 9 e 12 atuam carboxilas, fosfatos, hidroxilas ou aminas (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Quanto aos mecanismos de bioadsorção, pode-se citar a bioadsorção física, por interações eletrostáticas e forças de Van der Waals, a troca iônica, adsorção a superfície, difusão, precipitação, complexação e quelação (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; VEGLIO; BEOLCHINI, 1997; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008; WANG; CHEN, 2006). Com tantos mecanismos de bioadsorção, diversas também são as técnicas utilizadas para reconhecê-los (Figura 3).

**Figura 1.** Técnicas utilizadas para reconhecer os mecanismos de bioadsorção



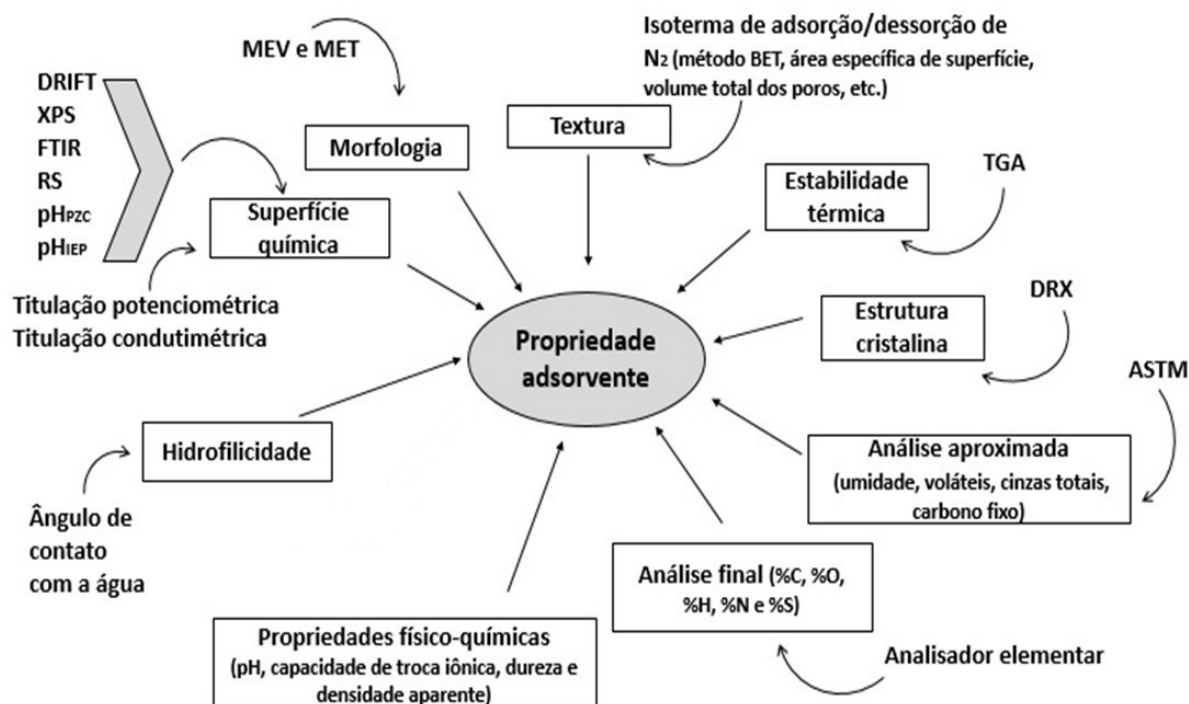
**Fonte:** Adaptado de Michalak; Chojnacka; Witek-Krowiak (2013).

**Legenda:** FTIR: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; EFX: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X; MEV: Microscopia eletrônica de varredura; ERX: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

### 3.1.1.1 Bioissorventes

Bioissorventes são materiais de origem biológica que possuem uma elevada capacidade de captação de substâncias. Os mesmos devem possuir algumas características imprescindíveis para o processo de bioissorção, tais como dureza, porosidade, tamanho de partícula, densidade e resistência a um amplo espectro de parâmetros das soluções, tal como a temperatura, pH, solvente, entre outros (Figura 4) (VOLESKY, 1990).

**Figura 2.** Propriedades dos adsorventes e técnicas de determinação.



**Fonte:** Adaptado de Tran et al., (2017).

**Legenda:** MEV: Microscopia eletrônica de varredura; MET: Microscopia eletrônica de transmissão; BET: Brunauer, Emmett, Teller; TGA: Análise termogravimétrica; DRX: Difração de raios X; ASTM: Sociedade Americana de testes e materiais; DRIFT: Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier; XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X; FTIR: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; RS: Espectroscopia de Raman;  $pH_{PZC}$ : Ponto de carga zero;  $pH_{IEP}$ : Ponto isoelétrico.

Inúmeros materiais vêm sendo investigados quanto a sua capacidade de bioissorção, como por exemplo, bactérias, fungos, leveduras, algas, resíduos

industriais e agroindustriais, e até mesmo alguns polissacarídeos (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; TRAN et al., 2015; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

### 3.1.2 Biomassa da levedura *Saccharomyces cerevisiae*

A biomassa da levedura *S. cerevisiae* é considerada o segundo subproduto principal de indústrias cervejeiras e tem grande valor como matéria-prima para diversas utilidades, no entanto é utilizada na maioria das vezes somente na fabricação de ração animal (OLAJIRE, 2012). Mas em contrapartida, diversas tentativas de utilizá-las no ramo da biotecnologia, como por exemplo, em processos fermentativos, como substrato para cultivo de microrganismos e também na sorção de compostos como corantes e metais, vem ocorrendo com frequência (FERREIRA et al., 2010; SAFARIK et al., 2007; XU et al., 2011; YU et al., 2013).

Sobre o uso da biomassa de *S. cerevisiae* para biossorção, inicialmente eram utilizadas células vivas para este fim, mas com o passar do tempo, foi se descobrindo que células mortas de *S. cerevisiae* adsorviam a mesma quantidade de poluentes que as células vivas ou até mais, além do que, células mortas não demandam de nutrição, não tem sensibilidade a valores extremos de pH e nem a altas concentrações de poluentes. Sendo assim, os estudos começaram a ser realizados com células mortas de *S. cerevisiae*, devido principalmente ao custo-benefício de utilizá-la (SAFARIK; PTACKOVA; SAFARIKOVA, 2002; WANG; CHEN, 2006).

Apesar do ótimo potencial biossortivo dessa biomassa, ainda se buscam otimizações no processo, principalmente na hora de separar a biomassa carregada com poluentes, da solução. A técnica de separação magnética, com nanopartículas na superfície da levedura tem se mostrado muito promissora, como pode se ver no Quadro 1

**Quadro 1.** Estudos de biossorção realizados com biomassa de *S. cerevisiae*.

Forma da <i>S. cerevisiae</i>	Composto	Modelo Cinético	Modelo Isotérmico	Capacidade máxima de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referências
Magnetizada com ferrofluido	Hg <sup>2+</sup>	PPO e PSO	Langmuir	114,6	(YAVUZ et al., 2006)
Magnetizada com nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Corante violeta de metila	PSO	Langmuir	60,84	(TIAN et al., 2010)
Imobilizada na superfície de quitosana magnetizada com Nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cu (II)	NR	Langmuir	144,9	(PENG et al., 2010)
Magnetizada com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pb (II), Cd (II)	NR	Langmuir	88,16; 40,72	(ZHANG et al., 2011a)
Magnetizada com fluido magnético	Azul de anilina; vermelho Congo; Cristal violeta; Naftol e Safranina	NR	Langmuir	228; 93,1; 41,7; 11,6; 46,6	(SAFARIKOVA et al., 2005)

**Legenda:** PPO: Pseudo-primeira ordem; PSO: Pseudo-segunda ordem; NR: Não realizado.

O uso da levedura *S. cerevisiae* é considerado muito vantajoso, pois além de ser facilmente cultivável, a mesma não exige técnicas sofisticadas e dispendiosas. Sabe-se também que mesma oferece um rendimento elevado de biomassa, pode ser obtida a partir de resíduos de indústrias alimentícias e cervejeiras, sendo esse resíduo considerado estável, podendo então ser utilizado sem oferecer maiores riscos. A levedura *S. cerevisiae* é considerada ideal para processos de biossorção, pois além de ser facilmente manipulada, já se conhece completamente suas características genéticas e de biologia molecular, o que facilita no reconhecimento dos mecanismos de biossorção de compostos (EIDE, 1997, 1998; PEREGO; HOWELL, 1997; WANG; CHEN, 2006).

### 3.1.3 Cinética e Isotermas

Realizar o estudo da cinética é considerado um passo muito importante quando se trata de processos de biossorção. O mesmo é responsável por descrever a velocidade de remoção do adsorvato da solução, por meio do controle do tempo que os mesmos residem na interface sólido-líquido. Assim é possível prever a velocidade com que o adsorvato será removido da solução aquosa, e posteriormente desenvolver um sistema de tratamento adequado (HO; MCKAY, 1999a).

Modelos de isothermas conseguem avaliar quantitativamente os processos de adsorção. Os mesmos expressam por meio de curvas uma relação entre a quantidade de adsorvato que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente, a uma temperatura e pH constantes (FOO; HAMEED, 2014). Existem vários modelos de isothermas utilizados em estudos de equilíbrio de adsorção (Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins and Radke–Prausnitz) (FOO; HAMEED, 2014), sendo que a isoterma de Langmuir geralmente é a que melhor define os processos de adsorção, como demonstrado na Quadro 3.

### 3.1.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

O estudo da cinética é usualmente analisado por meio de modelos matemáticos que se ajustam melhor aos dados experimentais. Dentre os mais utilizados segundo a literatura, pode-se citar os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Quadro 2) (HO, 2006).

**Quadro 2.** Modelos cinéticos e suas equações linearizadas.

Modelo	Equações linearizadas	Referências
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \frac{k_1}{2.303} t + \log(q_e)$ (1)	(LAGERGREN, 1898; TRAN et al., 2017)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$ (2)	(HO; WASE; FORSTER, 1996; TRAN et al., 2017)
Elovich	$\frac{dq_t}{q_t} = \alpha \exp(-\beta q_t)$ (3)	(MCLINTOCK, 1967; TRAN et al., 2017)

**Notação:**  $q_e$  e  $q_t$  são a capacidade de sorção pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em equilíbrio e a qualquer tempo  $t$  ( $\text{min}^{-1}$ ), respectivamente,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente,  $\alpha$  ( $\text{mg g min}^{-1}$ ) é a constante de taxa inicial porque  $dq_t/dt \rightarrow \alpha$  quando  $q_t \rightarrow 0$ , e  $\beta$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a desorção constante durante qualquer experimento.

O modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898 apud TRAN et al., 2017) é amplamente utilizado em processos de adsorção de sistemas sólido-líquido, sendo baseado na capacidade de adsorção do sólido para descrever a taxa de adsorção. Mas uma desvantagem desse modelo, é que ele não prevê o comportamento durante toda a faixa de tempo de adsorção (HO; MCKAY, 1999a; HO, 2006).

O modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e colaboradores (1996), assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, também se baseia na capacidade de adsorção do adsorvente, com a diferença de que este modelo prevê o comportamento cinético durante toda a faixa de tempo de adsorção. A velocidade desta reação pode depender tanto da quantidade de íons presentes na superfície do adsorvente, quanto da quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (HO, 2006). Diversas pesquisas já

conseguiram aplicar estes dois modelos, mas geralmente o modelo que mais se aplica ao processo é o de pseudo-segunda ordem, como demonstrado no Quadro 3.

**Quadro 3.** Alguns adsorventes e modelos de cinética e isoterma mais utilizados na literatura científica para descrever processos de biossorção.

Adsorvente	Adsorvato	Modelo Cinético	Isotermas	Referências
Levedura de panificação (S. cerevisiae)	Cd, Pb e Cu	PSO	Langmuir	(DUTTA et al., 2015)
Sophora japonica	Cu (II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II)	PSO	Langmuir	(AMER; AHMAD; AWWAD, 2015)
Casca de soja	Pb	PSO	Langmuir	(COLOMBO et al., 2014)
Bacillus subtilis	Hg(II)	PSO	Langmuir-Freundlich	(WANG et al., 2010)
Phanerochaete chrysosporium	Fenol	PSO	Langmuir e Freundlich	(FARKAS et al., 2013)
Ganoderma lucidum e Trametes sp	Herbicida Picloram	PSO	Langmuir	(MACIEL et al., 2013)
Klebsiella sp	Pb(II)	PSO	Langmuir	(WEI et al., 2016)
Óleo lignocelulósico residual tratado com Pycnoporus sp. e Trametes versicolor	Azul de metileno	PSO	Langmuir	(LIU et al., 2016)
Pó de café usado	As (V), Cu (II) e P (V)	PPO (Cu); PSO (As e P)	Thomas	(HAO; WANG; VALIYAVEETIL, 2017)
Quitosana	Pb	NR	Freundlich	(WEI et al., 2016)

**Legenda:** PPO: Pseudo-primeira ordem; PSO: Pseudo-segunda ordem; NR: Não realizado.

O modelo de Elovich costuma ser empregado em dados de quimissorções e também tem sido muito utilizado em processos de adsorção lenta, que se deve ao aumento da cobertura da superfície e pouca dessorção. (MCLINTOCK, 1967; TRAN et al., 2017). No Quadro 2 encontra-se a equação desse modelo cinético.



### 3.1.3.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever adsorções de fases gás-sólida (carvão ativado) (LANGMUIR, 1916). Atualmente a mesma está muito utilizada para analisar e descrever o desempenho de inúmeros tipos de biossorvente (Quadro 3). Este modelo se baseia nas premissas de que, na medida em que as moléculas são adsorvidas, ocorre também uma distribuição uniforme que forma uma monocamada homogênea sobre a superfície do adsorvente; todos os locais da superfície são semelhantes e só podem acomodar um único átomo; e que não existe interação entre as moléculas vizinhas (FEBRIANTO et al., 2009; MALEK; FAROOQ, 1996). A equação de Langmuir está descrita no Quadro 4.

**Quadro 4.** Equações não-linearizadas das Isotermas.

Isotermas	Equações não-linearizadas	Referências
Langmuir	$q_e = \left( \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$ (4)	(LANGMUIR, 1918; TRAN et al., 2017)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$ (5)	(FREUNDLICH, 1906; TRAN et al., 2017)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(K_{DR} \varepsilon^2)$ (6)	(DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947; TRAN et al., 2017)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$ (7)	(REDLICH; PETERSON, 1958; TRAN et al., 2017)

**Notação:**  $Q_{max}^0$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  concentração de sobrenadante em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade de corante adsorvido em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich e  $n$  é o parâmetro de intensidade de Freundlich, que indica a magnitude da força matriz de adsorção ou a heterogeneidade superficial;  $q_{DR}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção,  $K_{DR}$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^2$ ) é a constante relacionada com energia de sorção e  $\varepsilon$  é o potencial Polanyi;  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) e  $a_{RP}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as constantes de Redlich-Peterson e  $g$  é um expoente cujo valor deve estar entre 0 e 1.

Outra característica importante da isotermas de Langmuir é demonstrada pela constante de separação ou de equilíbrio  $R_L$  (Equação 8).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

**Onde:**  $R_L$  é a constante de separação;  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $C_e$  é a concentração de sobrenadante em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Valores de  $R_L > 1$  indicam um processo de adsorção desfavorável,  $R_L = 1$  indicam um processo linear,  $0 < R_L < 1$  indicam um processo favorável e  $R_L = 0$  indica um processo irreversível (TRAN et al., 2017).

#### 3.1.4 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) é um modelo empírico, que se aplica a adsorção de multicamada, com distribuição não uniforme do calor, com uma afinidade heterogênea sobre a superfície do adsorvente (ADAMSON; GAST, 1997). No princípio, esse modelo foi desenvolvido para aplicação em modelos de adsorção com carvão vegetal, mas atualmente é amplamente aplicado em diversos tipos de adsorventes (Quadro 3) (FOO; HAMEED, 2014). A equação de Freundlich está descrita no Quadro 4.

#### 3.1.5 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (1947) é considerada um modelo empírico que foi inicialmente projetado para descrever adsorção de vapores subcríticos em micrósoros sólidos, posteriormente a um mecanismo de enchimento dos poros. É considerada uma excelente opção para interpretar adsorção de compostos orgânicos na fase gasosa, em sólidos porosos. Em biossorções, esta isoterma é aplicada geralmente para distinguir adsorção física e química de íons metálicos (BAGDA; TUZEN; SARI, 2017; JARONIEC; PIOTROWSKA, 1983; MACIEL et al., 2013). A equação de Dubinin-Radushkevich está descrita no Quadro 4.

### 3.1.6 Isoterma de Redlich-Peterson

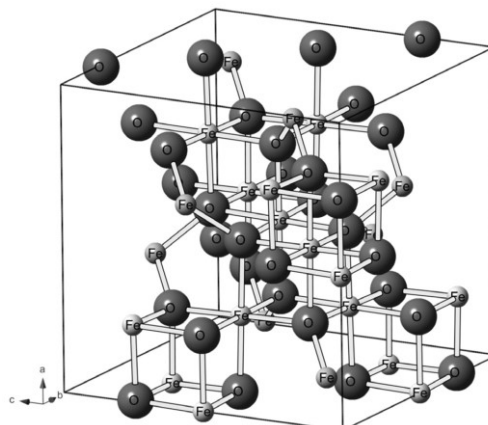
Esta isoterma foi criada considerando as limitações das isotermas de Freundlich e Langmuir, incorporando as características desses dois modelos, sendo utilizada para demonstrar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração de adsorventes. Além disso, pode ser utilizada tanto em sistemas homogêneos, quanto em sistemas heterogêneos e em uma ampla faixa de concentrações, devido a sua versatilidade (GHAZI MOKRI et al., 2015; TRAN et al., 2017).

## 3.2 Nanopartícula de óxido de ferro

Os óxidos de ferro são materiais que se apresentam naturalmente em abundância na Crosta terrestre. Apresentam propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas de grande interesse para o meio científico. Dentre os principais óxidos de ferro, estão a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) (MAGALHÃES, 2008).

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral ferrimagnético, com temperatura de Curie de 858 K (temperatura na qual o magnetismo permanente de um material se torna um magnetismo induzido) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . É considerada uma fonte importante de minério de ferro, que apresenta uma estrutura espinélio invertida (Figura 2), que consiste em um conjunto cúbico de íons de óxido, onde seus íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam metade dos sítios octaédricos e são responsáveis pelo comportamento magnético, enquanto que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente nos sítios octaédrico e tetraédricos restantes e não apresentam comportamento magnético resultante de sua presença. (MAHMOUDI et al., 2011; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

**Figura 3.** Estrutura espinélio invertida da magnetita.



**Fonte:** Oliveira, Fabris e Pereira (2013).

A Nanopartícula de magnetita é superparamagnética quando em temperatura ambiente, e seu comportamento superparamagnético se deve ao tamanho da partícula. Sua característica magnética tem atraído atenção de diversos setores, tais como os campos de aplicações biomédicas (liberação de fármacos), ressonância magnética, terapias contra o câncer, visto que são estruturas biocompatíveis e não tóxicas, e também em processos de adsorção de corantes e metais, agregadas ou não a superfície de bio sorventes (leveduras) (BUSCHOW, 2006; SUN et al., 2015; XU et al., 2011; ZHANG et al., 2011b).

Existem vários métodos para síntese desta nanopartícula descritos na literatura (decomposição térmica, co-precipitação, precursores poliméricos, síntese hidrotérmica, etc.), mas o método mais comumente utilizado é o de co-precipitação, por ser o mais simples e menos oneroso, o qual ocorre por meio de controle da concentração de base ou da temperatura da solução (MAHMOUD et al., 2011). No entanto, quando se trata de um método que gere nanopartículas extremamente cristalinas, o método hidrotérmico se sobressai a outros processos (WU; HE; JIANG, 2008).

O método de síntese hidrotérmica por sua vez, é uma opção de método químico por via úmida, onde ocorre a cristalização de substâncias em um recipiente selado, que suporta altas temperaturas (130 a 250 °C) e alta pressão (0,3 a 4 Mpa). Por ser uma técnica muito usada para produção de partículas monocristalinas livre de deslocamento, esta síntese gera nanopartículas com uma cristalinidade muito superior

quando comparada a outros processos. Assim, esta seria uma opção melhor para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro altamente cristalinas (WU; HE; JIANG, 2008).

### 3.3 Corantes azo

Corantes azo podem ser encontrados em diferentes cores e todos apresentam um grupo funcional  $R-N=N-R'$ , onde R e R' podem ser aril e alquil (CHUDGAR; OAKES; STAFF, 2014; STOLZ, 2001). Os mesmos consistem em uma amina diazotada acoplada a uma amina ou um fenol e contêm uma ou mais ligações azo. Seus precursores essenciais são as aminas aromáticas (CHUNG, 2016).

Compostos azóicos apresentam-se em cores vivas, somando cerca de dois terços dentro do grupo de corantes sintéticos, sendo a classe de corantes mais utilizada de corantes orgânicos na indústria (KENT, 2007). Os mesmos são considerados a classe mais versátil de corantes, e correspondem a 50% dos corantes produzidos em todo o mundo (WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009b). Em 1991, mais de 3000 toneladas de corantes azo foram certificados pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos EUA, para uso em alimentos, drogas e cosméticos (PUVANESWARI; MUTHUKRISHNAN; GUNASEKARAN, 2006). Corantes azo fazem parte de um grande grupo de agentes poluidores da água, que aparecem em efluentes lançados por indústrias têxteis, processamento de couro, papel, tintas, alimentos (WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009b). A remoção de corante de águas residuais tem sido um grande desafio ambiental, pois além do seu potencial tóxico, existe a preocupação com o impacto estético que essas residuárias venham a causar devido a sua infinidade de cores (FERREIRA et al., 2017).

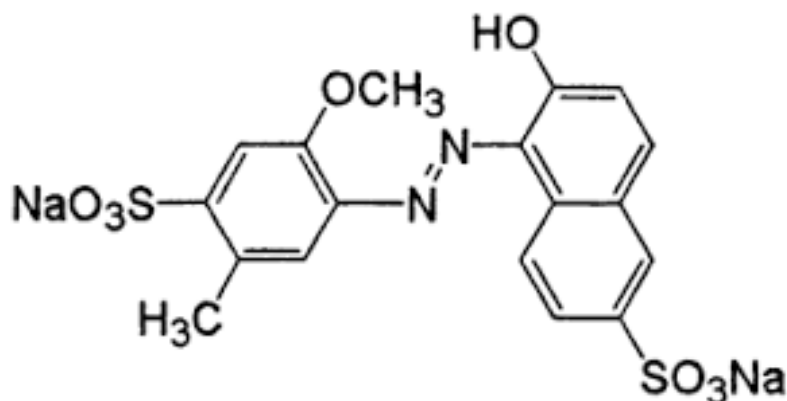
Corantes azo são extremamente estáveis a luz, a lavagem com água e resistentes à degradação microbiana, o que dificulta a remoção dos mesmos de águas residuais pelos métodos de remoção convencional de tratamento de águas. Sabe-se que, em processos de tingimento têxtil, cerca de 10% dos corantes não se ligam às fibras, e conseqüentemente são liberados para o ambiente (HILDENBRAND et al., 1999; PUVANESWARI; MUTHUKRISHNAN; GUNASEKARAN, 2006).

Dentre os corantes azo mais utilizados, estão a tartrazina (FD&C Amarelo No.5), amarelo pôr do sol (FD&C Amarelo No.6), vermelho Allura AC (FD&C Vermelho No.40), amaranto e vermelho carmosina (FENNEMA, 1996).

### 3.3.1 Corante vermelho 40

O corante vermelho 40 (Figura 1), também conhecido como Allura Red AC (E129) é considerado um aditivo de cor para alimentos, bebidas, suplementos dietéticos produtos farmacêuticos, entre outros. Seu nome químico é sal dissódico do ácido 6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil) azo] -2-naftalenossulfônico (BASTAKI et al., 2017). Tem aparência de pó de cor vermelho escuro ao marrom e sua produção ocorre a partir do petróleo (SOYLAK; UNSAL; TUZEN, 2011).

**Figura 4.** Estrutura química do corante vermelho 40.



**Fonte:** Pubchem, 2006.

As principais propriedades físicas e químicas encontram-se descritas no Quadro 5. Dentre as características mais atraentes, estão a sua resistência ao calor, luz e pH, alta solubilidade em água (devido a presença de dois grupos sulfonados em sua estrutura), além de ser considerado o corante vermelho mais resistente ao ácido ascórbico, evitando então a desestabilização de compostos em diversos alimentos (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

**Quadro 5.** Principais propriedades físicas e químicas do corante vermelho 40.

<b>Descrição física</b>	Pó ou grão vermelho escuro
<b>Peso molecular</b>	496,416 g mol
<b>Fórmula molecular</b>	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$
<b>Ponto de fusão</b>	>300 °C
<b>Solubilidade</b>	Em água a 25 °C: $2,25 \times 10^5$ mg L <sup>-1</sup> ; Em álcool 50%: 1,3%; Em etanol a 25 °C: 0,001 g por 100 mL; Em glicerol a 25 °C 3,0 g por 100 mL; Em propilenoglicol a 25 °C: 1,5 g por 100 mL.
<b>Decomposição</b>	Quando aquecido emite fumaça tóxica de óxidos de nitrogênio e de enxofre
<b>Comprimento de onda máximo</b>	504 nm

Fonte: (PUBCHEM, 2018)

Sabe-se que o corante vermelho 40 apresenta grande afinidade por proteínas de diversas fontes, tal como as proteínas do arroz, amendoim, alho, derivados de albumina sérica bovina e proteínas microbianas, formando ligações resistentes à temperatura, sem alterar a digestão do macronutriente (UMER ABDULLAH et al., 2008).

No entanto, em razão das inúmeras utilidades deste corante, a segurança no uso do mesmo tem sido questionada, e por conta disso, diversos ensaios *in vitro* e *in vivo* já foram realizados buscando descobrir se o uso do corante representa algum tipo de risco a saúde (ABRAMSSON-ZETTERBERG; ILBÄCK, 2013; BASTAKI et al., 2017; SHIMADA et al., 2010; TSUDA et al., 2001).

Um grupo de pesquisadores relatou em sua pesquisa um efeito inibitório da enzima anidrase carbônica II pelo corante vermelho 40, onde os mesmos defendem que a estrutura química do corante é similar aos alvos enzimáticos; sendo assim o mesmo interage com o sítio de ligação da enzima, impedindo sua atividade metabólica (KHODARAHMI et al., 2015).

Outro estudo avaliou a quebra dos metabólitos do grupamento azo (aminas aromáticas), onde descobriu que estes compostos tinham afinidade maior pelo sítio ativo da enzima anidrase carbônica II, do que o próprio corante e conseqüentemente impediam ainda mais a atuação dessa molécula (ESMAEILI et al., 2016). Uma vez que esta enzima fica impedida de fazer seu trabalho, de converter CO<sub>2</sub> em HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

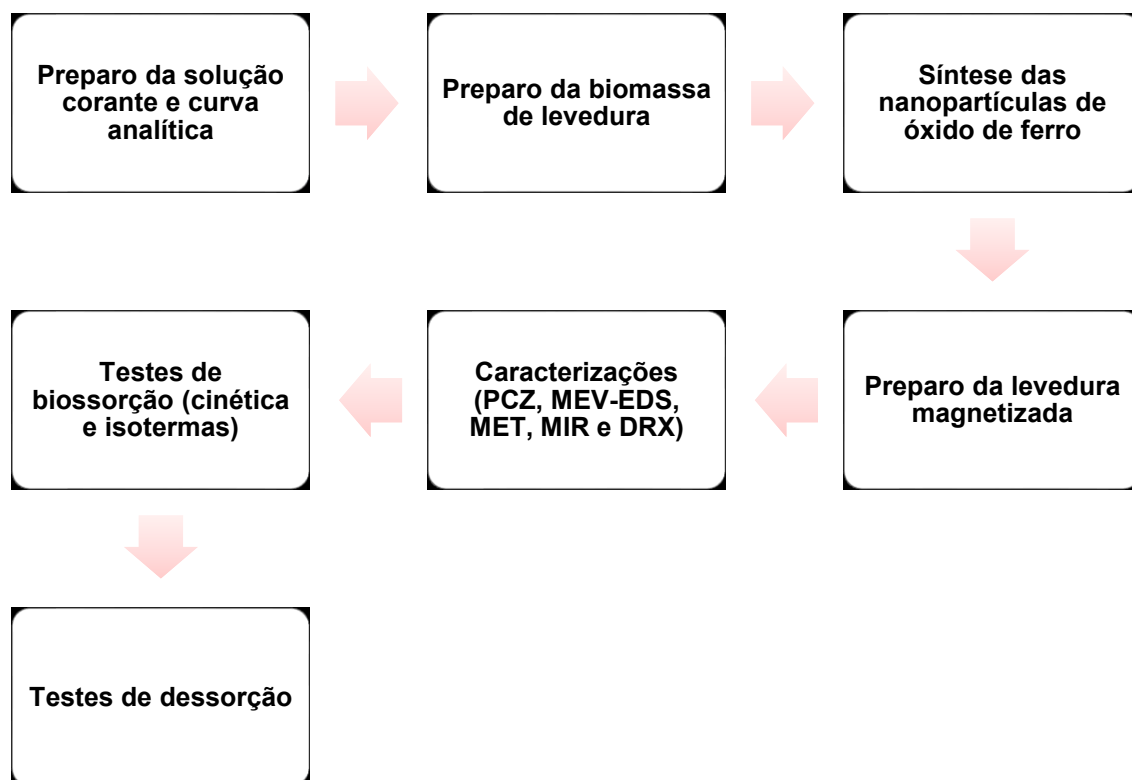
isso pode desencadear uma diminuição do pH e dilatação vascular, resultando no aparecimento de doenças, tais como a osteoporose e a acidose renal tubular (ESMAEILI et al., 2016; KHODARAHMI et al., 2015).



## 4 METODOLOGIA

Na figura 5 pode ser observado o fluxograma das etapas do trabalho.

**Figura 5.** Fluxograma das etapas realizadas para execução do projeto.



Fonte: O autor (2018).

### 4.1 Solução corante

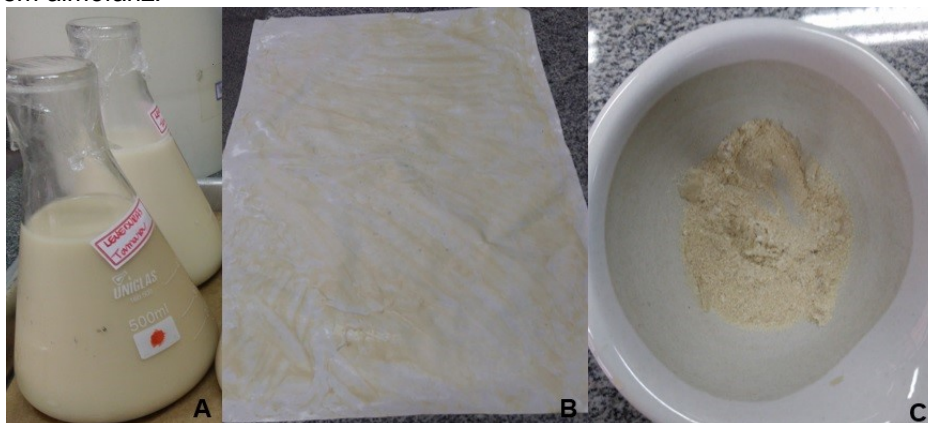
O corante alimentício Vermelho 40 (Allura red 40) foi cedido pela empresa Apliquímica - Aplicações Químicas Especiais Ltda (São Paulo, SP, Brasil). Primeiramente foi preparada com água destilada e corante vermelho 40, uma solução estoque de 500 mg L<sup>-1</sup> de corante. A mesma foi armazenada em frasco âmbar recoberto com papel alumínio sem contato com a luz e refrigerada a 4°C. Em seguida, dessa solução estoque, foram obtidas as concentrações de 25, 50, 100 150, e 200 mg L<sup>-1</sup>, que também foram armazenadas em frasco âmbar e recobertas com papel

alumínio sem contato com a luz e refrigeradas a 4°C. Também foram preparadas sete diferentes concentrações de vermelho 40 (10, 30, 60, 90, 120, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) para a curva analítica (APENDICE A). Todas as análises do corante vermelho 40 foram realizadas em espectrofotômetro UV/VIS (Modelo BEL UV-M51) em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 502 nm (comprimento de onda máximo de absorção do corante).

## 4.2 Preparo da biomassa de levedura

A biomassa residual da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, cedida gentilmente pela cervejaria Bierhoff (R. William Booth, 2950 - Boqueirão, Curitiba - PR, 81730-080), foi distribuída em Erlenmeyers de 500 mL (previamente autoclavados) e purificada, por meio de lavagens (com água deionizada) e decantações sucessivas, até obtenção de uma biomassa livre de resíduos de cerveja ou qualquer outra impureza. Em seguida, a biomassa foi seca em estufa a 60 °C. Após a secagem, a biomassa foi triturada em almofariz e peneirada em Tamise de abertura igual a 0,425 mm, a fim de se obter uma granulometria mais homogênea, e armazenada em sacos plásticos hermeticamente fechados, para posterior magnetização e biossorção do corante. Na Figura 6 pode ser observado o processamento das leveduras.

**Figura 6.** Processamento da biomassa de levedura *S. cerevisiae*. A) Processo de lavagem da levedura. B) Espalhamento em papel antiaderente para secagem da biomassa. C) Aspecto final da biomassa seca e triturada em almofariz.

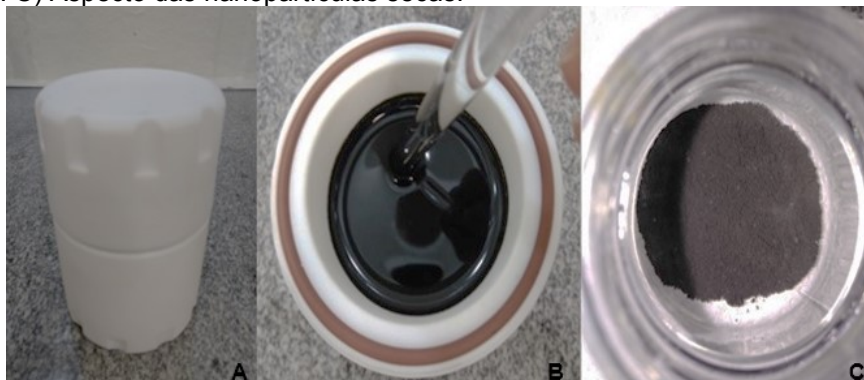


Fonte: O autor (2017).

### 4.3 Síntese das nanopartículas de óxido de ferro

A síntese das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada a partir do método hidrotérmico, seguindo metodologia descrita por Fan et al., (2001), com algumas modificações de reagente e concentração. Em um reator de Teflon de 100 mL (Figura 7-A), foram dissolvidos 5,56 g de Sulfato de ferro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e 4,96 g de Tiossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), em 50 mL de água deionizada, e em seguida foram adicionados 50 mL de Hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{NaOH}$ ) sob agitação constante para formação do coloide (Figura 7-B).

**Figura 7.** Produção das nanopartículas. A) Reator de Teflon 100 mL. B) Mistura dos reagentes e preparo do coloide. C) Aspecto das nanopartículas secas.



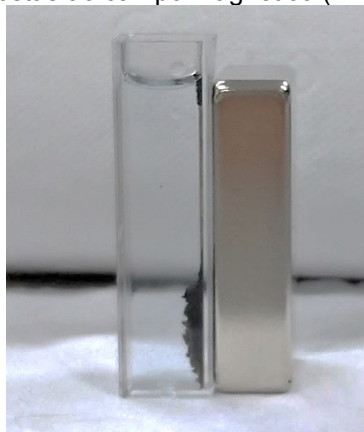
Fonte: O autor (2017).

Após a obtenção do coloide, o reator foi embrulhado em papel alumínio e mantido fechado em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 12 horas. Após as 12 horas de reação, o reator ainda fechado, foi deixado em temperatura ambiente por cerca de 3 horas para alcançar o resfriamento completo. Após o resfriamento, o precipitado obtido foi lavado várias vezes com água destilada e etanol absoluto para remoção de impurezas, até que se obteve um pH neutro. Em seguida foi seco em dessecador durante 48 horas, e o pó obtido foi armazenado em recipiente fechado, a temperatura ambiente (Figura 7-C).

#### 4.4 Preparo da levedura magnetizada (LM)

Para o preparo da biomassa magnetizada, foram utilizados 1,0 g da biomassa com mais 0,2 g de nanopartículas de óxido de ferro, e suspensos em 100 mL de solução de glutaraldeído a 3%. Esta mistura foi agitada em agitador orbital temporizado, por 12h à 25 °C 120 rpm, e separada magneticamente pela aplicação de um campo magnético (ímã). Por fim, a biomassa já magnetizada foi lavada várias vezes com água deionizada, para remover o glutaraldeído não reagido, seca em dessecador e armazenada em sacos vedados, para posterior utilização na biossorção dos corantes (TIAN et al., 2010; ZHANG et al., 2011b). Na Figura 8 pode-se observar resposta das leveduras magnetizadas quando expostas a um campo magnético.

**Figura 8.** Leveduras magnetizadas expostas ao campo magnético (ímã).



**Legenda:** Cubeta com água destilada e leveduras magnetizadas (A) e ímã retangular de neodímio (B).  
**Fonte:** O autor (2017).

#### 4.5 Caracterizações

Com o intuito de ajudar a esclarecer os mecanismos da biossorção e características do adsorvente utilizado neste trabalho, algumas técnicas de caracterização foram realizadas e seguem descritas abaixo.

#### 4.5.1 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado seguindo a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos” (ROBLES; REGALBUTO, 2004), onde foram pesados 50 mg da levedura magnetizada para 50 mL de solução aquosa, em 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12), e o pH foi medido após 24h de equilíbrio. Em seguida, foi construído um gráfico do pH inicial *versus* pH final, onde o PCZ corresponde a faixa onde o pH se manteve constante, independente do pH inicial, ou seja, onde a superfície da levedura magnetizada se comporta como um tampão. Para obtenção do valor de PCZ foi realizado uma média aritmética dos pontos em que o pH final se manteve constante.

#### 4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (MEV e EDS)

A caracterização da superfície dos materiais foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura, seguido de Espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao MEV, que possibilitou identificar qual composto estava presente na amostra analisada de forma qualitativa e semi-quantitativa. As amostras foram revestidas com Au-Pd e observadas em diferentes aumentos (1000 a 10.000 vezes). O equipamento utilizado (Carl Zeiss - EVO MA 15) está localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM, na Sede Centro do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 4.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Análises morfológicas foram realizadas através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras foram preparadas pela deposição de uma gota da solução diluída de cada amostra estudada (levedura, nanopartícula de óxido de

ferro e da levedura magnetizada), em uma grade de cobre revestida com carbono, sendo o excesso de solução removido e as grelhas secas com papel de filtração Whatman. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II a uma voltagem de aceleração de 80 kV e as imagens foram obtidas através das câmeras CCD Gatan (BioScan) e CCD Gatan (Orius SC1000B) de alta resolução. O equipamento utilizado está localizado no Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CEM-UFPR), no campus Politécnico, em Curitiba-PR.

#### 4.5.4 Espectroscopia no infravermelho médio

A análise dos grupos funcionais foi realizada em Espectrofotômetro no infravermelho médio (VARIAN, 640-IR), determinada em Reflectância total atenuada (MIR-ATR, ou *Mid-infrared attenuated total reflectance*), em cristal de seleneto de Zinco (ZnSe), na faixa de resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e faixa de leitura de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  para as leveduras. Para as nanopartículas de óxido de ferro, as leveduras magnetizadas e o corante, a leitura foi realizada sem ATR, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na proporção de 1:100, na faixa de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), localizado na Sede Ecoville do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 4.5.5 Difração de raios X (DRX)

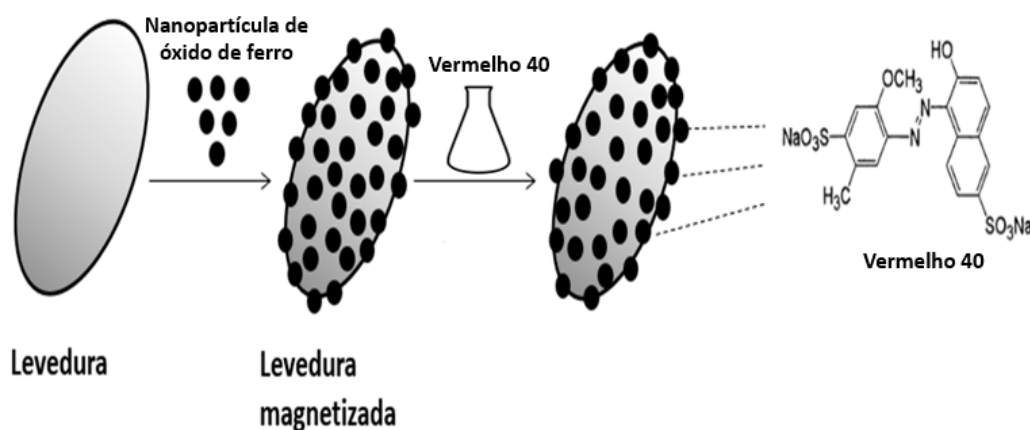
A determinação da estrutura atômica e molecular das nanopartículas e das leveduras foram realizadas em difratômetro de raio-X (Shimadzu, XRD-7000), operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5418\text{ \AA}$ ) a um tempo de varredura de  $0,5\text{ s}$ . A região de varredura do ângulo de difração foi de  $10$ - $80^\circ$  ( $2\theta$ ), utilizando gerador de tensão de  $40\text{ kV}$  e corrente emissora de  $40\text{ mA}$ . Estas análises foram realizadas no Centro

Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM, localizado na Sede Centro do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 4.6 Testes de bioadsorção

Na Figura 9 tem-se demonstrado o processo de magnetização da biomassa e bioadsorção do corante.

**Figura 9.** Processo de magnetização das leveduras com a nanopartícula de óxido de ferro e bioadsorção do corante vermelho 40.



**Fonte:** Adaptado de Tian et al., (2010).

Os testes iniciais de bioadsorção foram realizados em batelada, com frascos Erlenmeyer de 125 mL, contendo 25 mL da solução aquosa de corante (pH 2,0) e 0,05 g da biomassa magnetizada seca, tempo de contato de 240 min, em agitação a 130 rpm e temperatura de 25 °C. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e com controles de corante sem a presença da levedura magnetizada. Após o tempo de bioadsorção requerido (tempo de equilíbrio), o campo magnético foi aplicado para separação da biomassa das soluções, e posterior análise da concentração de corante residual no sobrenadante, em espectrofotômetro digital UV-Vis, no comprimento de onda ( $\lambda$ ) 502 nm.

#### 4.6.1 Estudo do efeito do pH no processo de biossorção

O pH inicial da solução corante era de 6,5, assim sendo, por adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o pH da solução corante (concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, justificada por fazer parte central da curva analítica) foi ajustado em 2,0, 3,0, 4,0, e 5,0, para então estudar os efeitos do pH. Para cada pH estudado se tinha uma amostra controle de corante vermelho 40 sem a levedura magnetizada e uma duplicata contendo 50 mg de biomassa e 25 mL de solução corante, onde os mesmos foram submetidos a agitação a 130 rpm, por 240 minutos e temperatura de 25°C. Após obtenção do pH que apresentou uma melhor taxa de adsorção, o mesmo foi utilizado para todos os testes seguintes.

#### 4.6.2 Cinética da biossorção

Em frascos Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 0,05 g de biomassa magnetizada e 25 mL da solução corante pH 2,0, na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, sob agitação a 130 rpm e 25 °C, e retirados em tempos específicos, que foram de 10, 30, 60, 90, 120, 150, 240 e 480 min e em seguida o campo magnético foi aplicado para recuperação da biomassa das soluções, e posterior análise da concentração de corante residual no sobrenadante, em espectrofotômetro digital UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorção do corante (502 nm). Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich, visando demonstrar qual modelo descreveria melhor o processo. As equações dos respectivos modelos foram apresentadas no Quadro 2 da seção 3.6.1.



#### 4.6.3 Isotermas da biossorção

Após determinado o tempo de equilíbrio, foram realizados estudos relativos às isotermas de biossorção. Em Erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 0,05 g de levedura magnetizada e 25 mL de diferentes concentrações de solução corante (25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) com o pH ajustado para 2,0. Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata e os resultados foram apresentados em valores médios. Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, no escuro, sob agitação a 130 rpm e 25 °C, até o tempo de equilíbrio, anteriormente obtido nos estudos cinéticos. Em seguida, o campo magnético foi aplicado para recuperação da biomassa das soluções, e posterior análise da concentração de corante residual no sobrenadante, em espectrofotômetro digital UV-Vis, no comprimento de onda do corante (502 nm). Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduskevich (D-R). As equações dos respectivos modelos foram apresentadas no Quadro 4 da seção 3.1.3.2.

#### 4.7 Testes de dessorção/readSORÇÃO

Tanto os testes de dessorção, como os de readSORÇÃO foram realizados em bateladas em triplicata, com controles de corante sem a presença do adsorvente, a uma temperatura de 25 °C e em agitação de 130rpm. Na dessorção foram utilizados 25 mL de 4 tipos de eluentes; solução de ácido clorídrico 0,001 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 0,05 mol L<sup>-1</sup>, álcool absoluto e água destilada (TIAN et al., 2010); e 0,1 g de levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40, em agitação por 120min. Já o processo de readSORÇÃO foi realizado tanto com a levedura magnetizada dessorvida e também com a levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40, sem passar pelo processo de dessorção. Foram seguidas as melhores condições de tempo de contato (240 min), pH (2,0) e a concentração com a maior capacidade de adsorção em equilíbrio (25 mL de corante vermelho 40 na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>), obtidos anteriormente nos testes de pH, cinética e isotermas. Após o tempo de

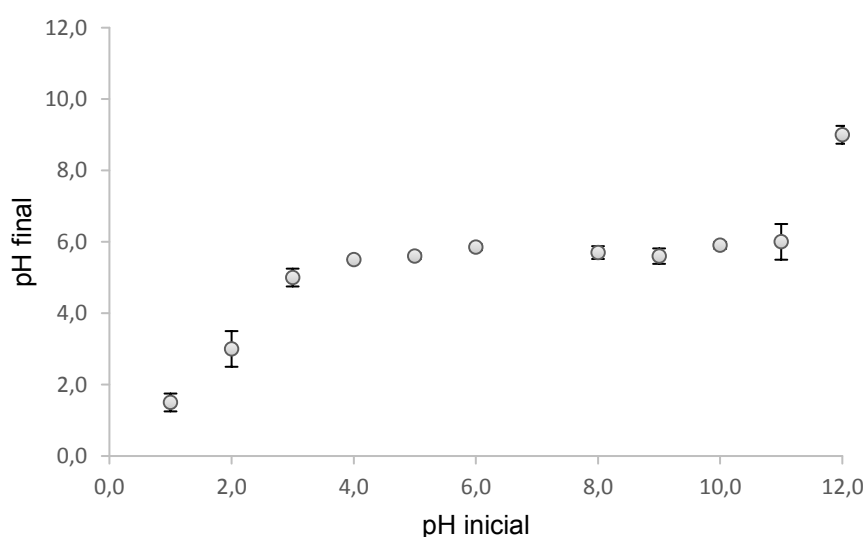
dessorção/readsorção requerido, o campo magnético foi aplicado para separação da biomassa das soluções, e posterior análise da concentração de corante residual no sobrenadante, em espectrofotômetro digital UV-Vis, no comprimento de onda ( $\lambda$ ) 502 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero trata-se do ponto em que o pH se mantém constante, após o processo ter alcançado o equilíbrio. Sabe-se que quando uma substância sólida entra em contato com uma solução líquida abaixo do PCZ, a superfície desta substância estará carregada positivamente, fazendo com que ânions sejam adsorvidos para balancear estas cargas positivas. Assim sendo, este adsorvente será mais eficaz na remoção de materiais aniônicos. Já em soluções aquosas com um pH maior que o PCZ, tem-se uma superfície negativamente carregada, que conseqüentemente levará a uma maior remoção de materiais catiônicos (ROBLES; REGALBUTO, 2004). A Figura 10 apresenta o gráfico da relação entre o pH inicial e o pH final.

**Figura 10.** Gráfico da determinação do ponto de carga zero da levedura magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro.



Através da média aritmética dos pontos em que o pH final se manteve constante, foi obtido ponto de carga zero da levedura magnetizada, que foi de 5,5. Quando a levedura magnetizada se encontrava em solução líquida com  $\text{pH} < \text{PCZ}$

obtido, tinha-se uma superfície positiva e adsorvia materiais aniônicos, já em solução líquida com um pH > PCZ obtido, a mesma tinha uma superfície negativa e adsorvia materiais catiônicos. Ao observar este resultado juntamente com o pH ótimo obtido (2,0), sugere-se que quando a levedura magnetizada entrou em contato com a solução de corante vermelho 40 em pH 2,0, a superfície da mesma ficou positivamente carregada, atraindo então corantes aniônicos.

Zhao, Lin e Chen (2018) em seu trabalho de modificação da superfície de microrganismos (*E. coli* e *S. cerevisiae*) com nanopartículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), encontrou um ponto isoelétrico de 4,3 para suas nanopartículas. Di Caprio et al., (2014) em seu trabalho com bioadsorção de cobre por três tipos de *S. cerevisiae* (uma espécie selvagem, e duas espécies modificadas geneticamente), encontrou um PCZ de 6,4 para a espécie selvagem e 6,4 e 5,5 para as espécies modificadas.

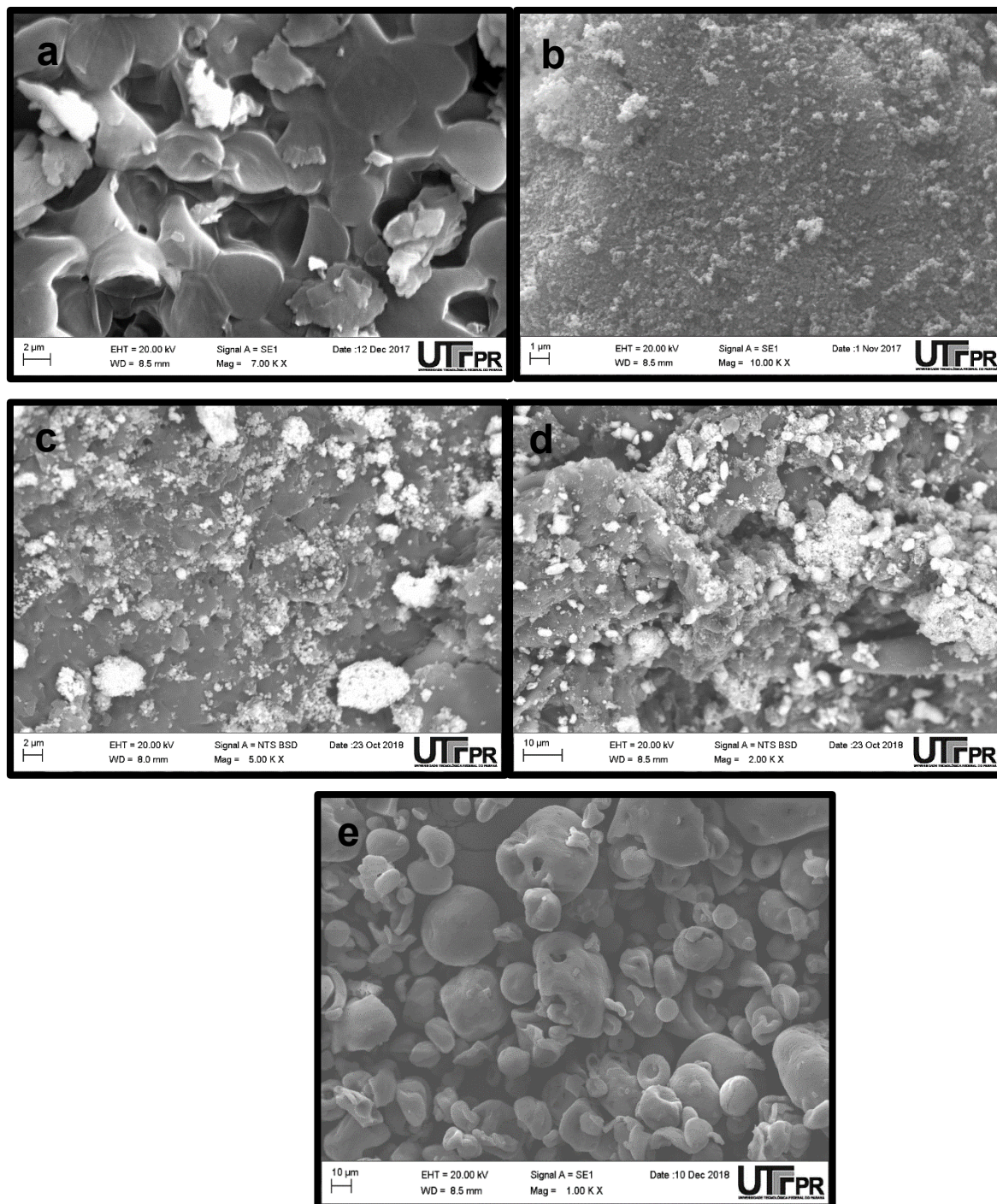
Qiu et al., (2018) em seu trabalho de bioadsorção de patulina, por leveduras magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro, encontrou um PCZ de 7,5 para a nanopartícula ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), de 4,3 para a levedura (*S. cerevisiae*) e 5,1 para a levedura magnetizada. Saitoh et al., (2018) também encontrou um PCZ próximo de 4,0 para a levedura *S. cerevisiae*.

Ao observar os valores de PCZ obtidos por estes trabalhos citados acima, em comparação com o resultado de PCZ obtido neste trabalho (5,5), percebe-se a semelhança de resultados com a literatura, tanto com a levedura geneticamente modificada (DI CAPRIO et al., 2014) e também com a levedura magnetizada (QIU et al., 2018).

## **5.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva**

As fotomicrografias das leveduras (Figura 11a), das nanopartículas de óxido de ferro (Figura 11b), das leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro (Figura 11c), das leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro com corante V40 adsorvido (Figura 11d) e do corante vermelho 40 (Figura 11e) estão dispostas na figura abaixo, onde é possível observar as características superficiais das mesmas.

**Figura 11.** Fotomicrografias de microscópio eletrônico de varredura: (a) Levedura em aumento de 7.000 vezes; (b) Nanopartículas de óxido de ferro aumento de 10.000 vezes; (c) Leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro aumento de 5.000 vezes; (d) Leveduras magnetizadas com nanopartículas de óxido de ferro com corante V40 adsorvido, em aumento de 2.000 vezes; e (e) corante vermelho 40, em aumento de 1000 vezes.



Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018).

No geral, o que pode ser observado nas leveduras (Figura 11a), é que as mesmas apresentam uma superfície lisa e arredondada. Também podem ser observadas leveduras fragmentadas, que podem ser justificadas pelos processos de lavagem, secagem e maceração que a mesma passou, para posteriormente utilizá-la na magnetização e bioadsorção.

Na fotomicrografia das nanopartículas de óxido de ferro (Figura 11b), as mesmas se encontraram aglomeradas, o que dificultou a medição do tamanho, assim sendo, só foi possível ser estimado o tamanho das nanopartículas através da realização do cálculo da equação de Scherrer (Eq.9), juntamente com os dados do Difratoograma de raios-X e também medido através da técnica de MET. Mas apesar de estarem aglomeradas, percebe-se que o tamanho das partículas é ligeiramente uniforme.

Já na fotomicrografia da levedura magnetizada (Figura 11c) com nanopartículas de óxido de ferro, nota-se que a superfície da levedura está praticamente toda recoberta por nanopartículas, confirmando que o processo de magnetização foi alcançado com êxito e fornecendo assim uma grande área superficial disponível para a bioadsorção do corante.

A fotomicrografia da levedura magnetizada com corante vermelho 40 adsorvido (Figura 11d) apresenta substância na sua superfície, que podem caracterizar a presença do corante sob a mesma. Na Figura 11e pode ser observado a micrografia do corante vermelho 40, onde percebe-se que o mesmo não apresenta formas nem tamanhos definidos.

A técnica de microanálise por EDS acoplada ao MEV, forneceu uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície das amostras, ou seja, a composição dos materiais mistos eletroativos (Tabela 1). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, em um metalizador e fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono.

**Tabela 1.** Resultados de EDS da composição química da levedura, nanopartícula de óxido de ferro e levedura magnetizada, levedura magnetizada com corante e corante vermelho 40 (Dados em % de massa).

Elementos	Levedura	Nanopartícula de óxido de ferro	Levedura magnetizada c/ nanopartícula de óxido de ferro	Corante vermelho 40	Levedura magnetizada carregada com corante vermelho 40
Carbono	66,34	15,55	49,25	50,51	31,98
Oxigênio	37,89	47,35	44,86	32,91	47,90
Magnésio	0,25	----	----	----	----
Fósforo	0,53	----	----	----	----
Cálcio	0,73	----	0,59	----	0,45
Enxofre	----	2,18	----	9,19	1,89
Ferro	----	61,76	27,00	----	50,44
Sódio	----	----	----	7,39	0,28
Alumínio	----	----	----	----	0,24
Silício	----	----	----	----	13,87

**Fonte:** Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018).

Foram observadas presenças significativas de carbono (66,34%) e oxigênio (37,89%) na levedura; carbono (15,55%), oxigênio (47,35%) e ferro (61,76) na nanopartícula de óxido de ferro; carbono (49,25%), oxigênio (44,86%) e ferro (27,00%) na levedura magnetizada com nanopartícula de óxido de ferro; carbono (50,51%), oxigênio (32,91%) no corante vermelho 40; carbono (31,98%), oxigênio (47,90%) e ferro (50,44%) na LM carregada com o corante vermelho 40.

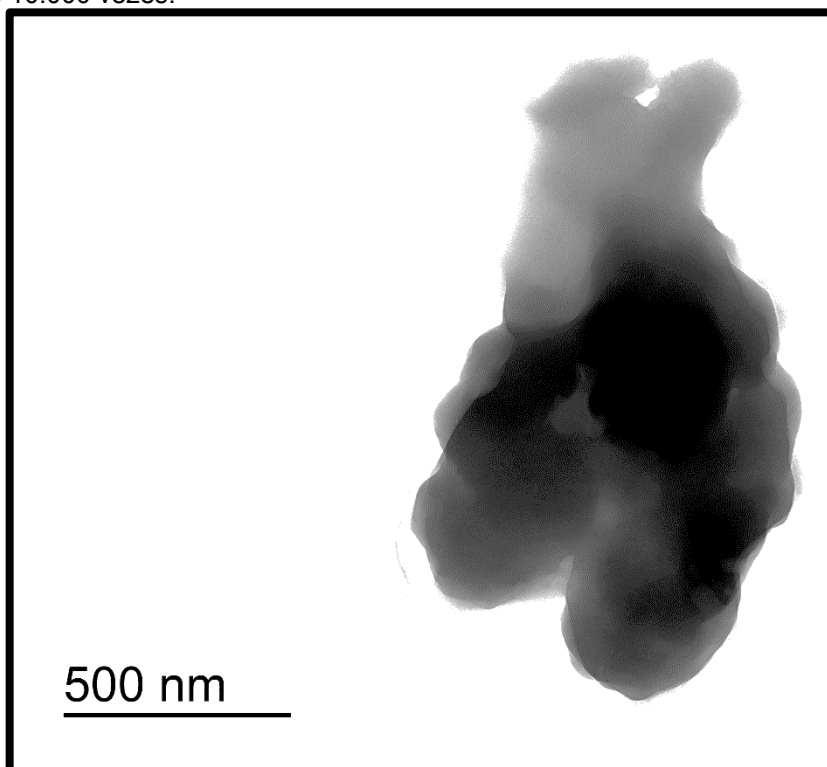
Quando comparados os elementos da levedura e da nanopartícula com os elementos encontrados na levedura magnetizada com nanopartícula de óxido de ferro, foram encontrados presença de cálcio (0,59%) e ferro (27,00%) na levedura magnetizada, visto que cálcio só foi encontrado na levedura e o ferro só foi encontrado na nanopartícula, então ao magnetizar a levedura, essas duas substâncias foram encontradas.

Ao comparar a levedura magnetizada carregada com corante, com os resultados de EDS obtidos na leitura do corante vermelho 40, foi possível confirmar através da presença de sódio (0,28%), que a mesma estava carregada com o corante, visto que enxofre e sódio também apareceram na leitura do corante.

### 5.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 12 pode ser observada a micrografia eletrônica da levedura antes de passar pelo processo de magnetização.

**Figura 12.** Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da levedura antes da magnetização, em aumento de 10.000 vezes.



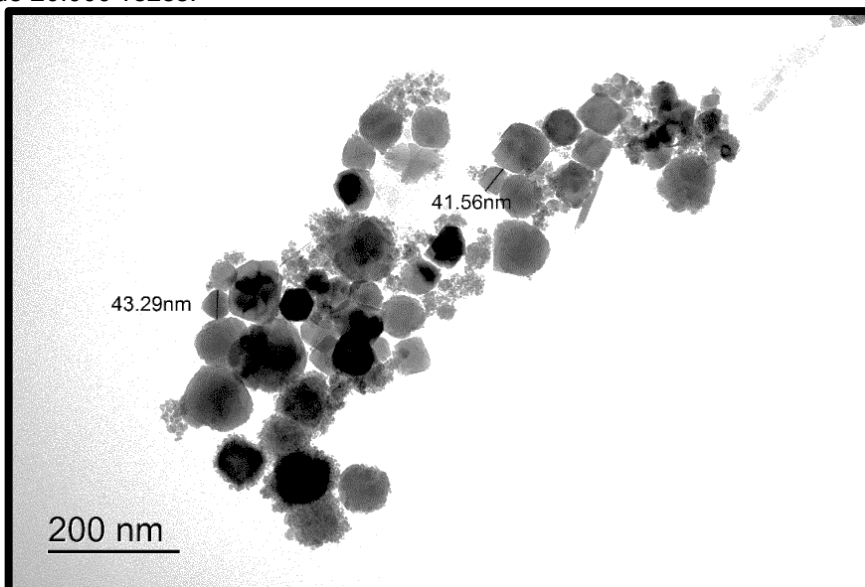
Percebe-se ao menos três leveduras inteiras de cor acinzentada, com um formato ligeiramente oval e possivelmente sobrepostas a elas estão pedaços outras de leveduras, que prejudicaram nítidez da imagem. A presença de pedaços de levedura se justifica pelo processo de maceração que as mesmas passaram após sua secagem, sendo este processo necessário para obtenção de uma granulometria mais homogênea.

Na Figura 13 podem ser observadas as nanopartículas de óxido de ferro, onde as mesmas encontram-se em formato poliedro quase-esférico, tal como a obtida por Fan et al., (2001), e de tamanhos diversos. Sabe-se que o tamanho da partícula está ligado diretamente com o comportamento magnético das nanopartículas (BUSCHOW, 2006), e também que quanto menor o tamanho do adsorvente, maior será sua



superfície de contato e conseqüentemente a sua taxa de adsorção (SANTHOSH et al., 2016).

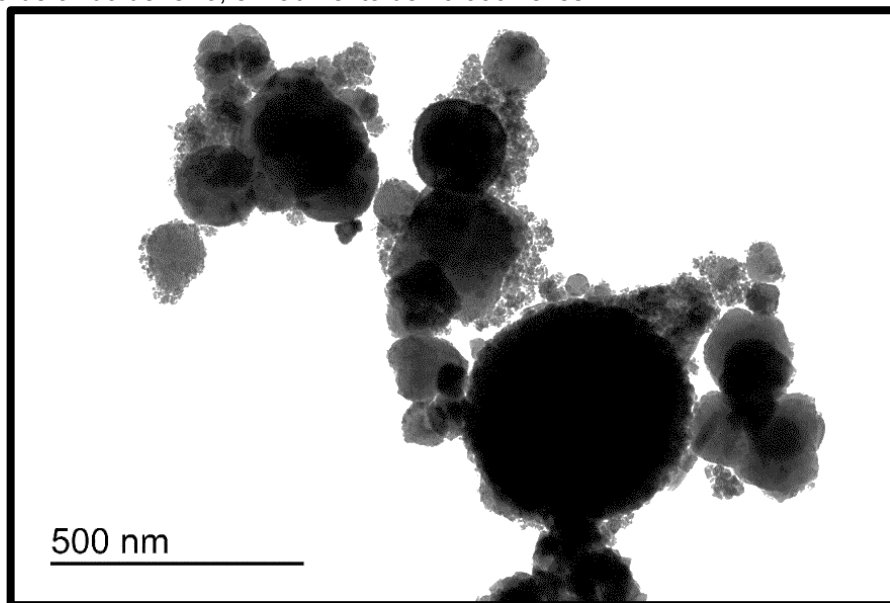
**Figura 13.** Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de óxido de ferro, em aumento de 20.000 vezes.



Constataram-se tamanhos inferiores à 100 nm, confirmando a presença de partículas nanométricas, ou seja, partículas ultrafinas que medem entre 1 a 100 nm, porem torna-se necessário verificar se há comportamentos que se enquadrem em materiais nanométricos.

Na Figura 14 pode ser observada a micrografia da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro, onde as leveduras são as estruturas escuras maiores e nas bordas das mesmas existem aglomerados de nanopartículas, fornecendo a característica magnética.

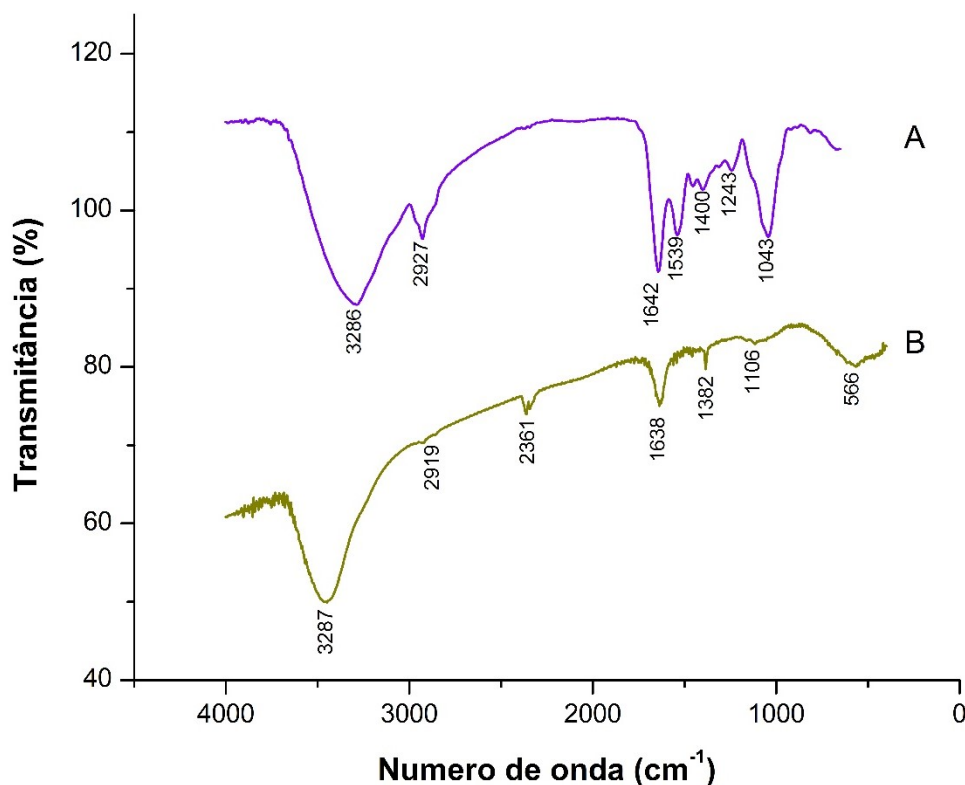
**Figura 14.** Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das leveduras magnetizadas com a nanopartícula de óxido de ferro, em aumento de 10.000 vezes.



#### 5.4 Espectroscopia no infravermelho médio

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho da levedura (A) e da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B). Levando em conta a composição da parede celular da levedura, espera-se encontrar no espectro da levedura, grupos de hidroxila, amino, amida, carboxila e fosfato (WU et al., 2012).

**Figura 15.** Espectros no infravermelho da levedura (A) e da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B).



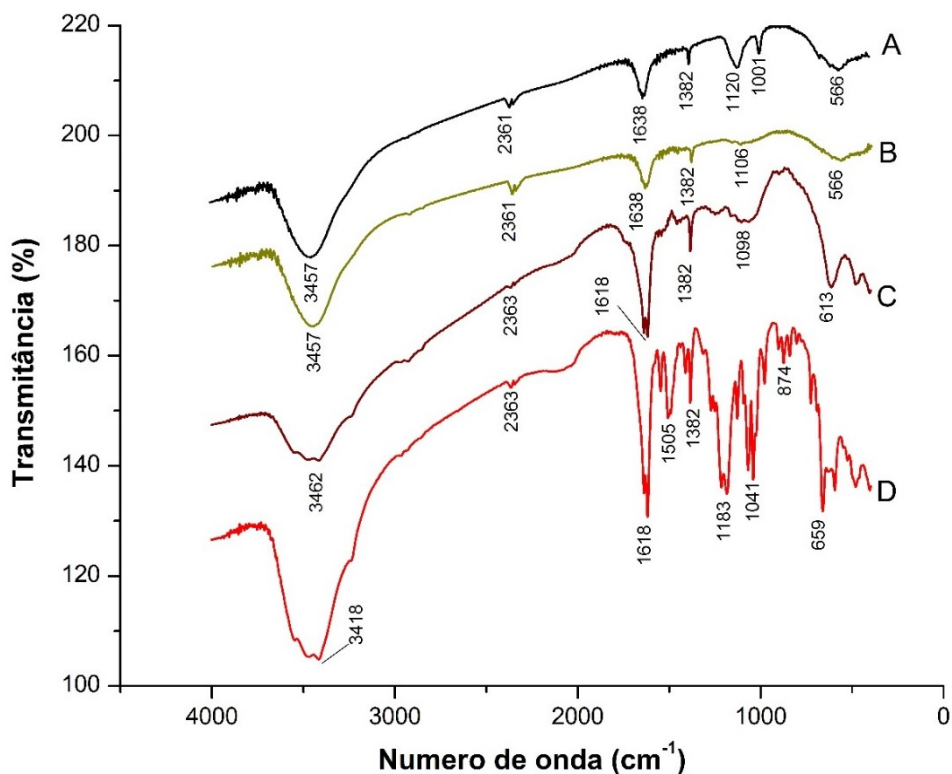
Uma banda ampla pode ser observada na faixa de 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da levedura (A), que pode ser atribuída ao grupo de hidroxila (estiramento de O–H), visto que o mesmo apresenta bandas características nesta faixa (TALARI et al., 2017; WU et al., 2012). Na faixa de 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem bandas características de vibrações do estiramento C–H em cadeias alifáticas ( $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ) (GOHARI et al., 2013; TALARI et al., 2017). Entre a faixa de 1680-1510  $\text{cm}^{-1}$ , foram observadas bandas 1642  $\text{cm}^{-1}$  e 1539  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos grupos carbonila (C=O) da amida I e ao estiramento dos grupos N–H da amida II, respectivamente (FONTANA; CECHINEL, 2016; TALARI et al., 2017; XU et al., 2011). A banda 1400  $\text{cm}^{-1}$  se deve às partículas de carbonos residuais dos grupos laterais alifáticos. Na faixa entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ , foram observadas as bandas 1243  $\text{cm}^{-1}$  e 1043  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a estiramento P=O e vibrações de estiramento P–OH, respectivamente (TALARI et al., 2017).

Como mais uma forma de confirmação da magnetização da levedura, os espectros da levedura (A) com a levedura magnetizada (B) foram demonstrados na Figura 15, onde foi possível notar algumas diferenças.

Percebeu-se que a banda ampla observada na faixa de 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  se manteve. Foi observado também quase um completo desaparecimento das vibrações de estiramento C-H em cadeias alifáticas ( $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ), se deslocando de 2927 para 2919  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda pode ser observada em 2361  $\text{cm}^{-1}$ , sendo atribuída a vibrações  $\text{CO}_2$ . Os grupos carbonila (C=O) da amida I sofreram uma diminuição e deslocamento de banda, para 1638  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento dos grupos N-H da amida II (na levedura 1536  $\text{cm}^{-1}$ ) praticamente desapareceram na levedura magnetizada. A banda 1395  $\text{cm}^{-1}$  de carbonos residuais sofreu deslocamento para 1382  $\text{cm}^{-1}$ . Picos abaixo de 700  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de vibrações de ligações Fe-O do óxido de ferro, tal como o pico 566  $\text{cm}^{-1}$ , que confirma a magnetização da levedura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MAITY et al., 2009; RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016).

A Figura 16 demonstra o espectro de infravermelho da nanopartícula de óxido de ferro (A), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro carregada com corante vermelho 40 (C) e do corante vermelho 40 (D).

**Figura 16.** Espectros no infravermelho da nanopartícula de óxido de ferro (A), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro (B), da levedura magnetizada com a nanopartícula de óxido de ferro carregada com corante vermelho 40 (C) e o corante vermelho 40 (D).



Nos espectros da levedura magnetizada (B) e da levedura magnetizada carregada com o corante V40 (C), foram observados picos abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$  que são característicos de partículas magnéticas, como pode ser observado no espectro da nanopartícula de óxido de ferro (A) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MAITY et al., 2009).

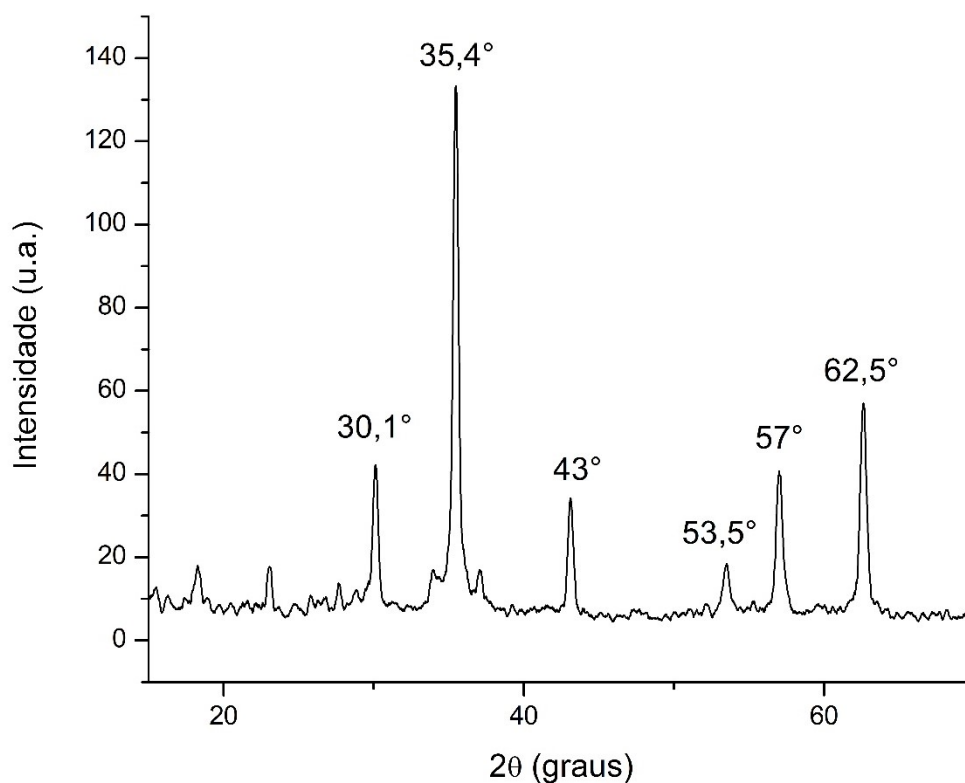
Nos espectros do corante V40 (D) e da levedura magnetizada carregada com corante V40 (C), bandas em  $3418$  e  $3462\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento O–H, respectivamente. As bandas  $1618$  (presente nos espectros C e D) podem ser atribuídas ao estiramento aromático C=C, e  $1505\text{ cm}^{-1}$ , presente somente no espectro do corante V40 (D) se deve ao estiramento N=N. As bandas observadas em  $1382\text{ cm}^{-1}$  nos dois espectros se devem ao estiramento assimétrico S=O. A banda  $1183\text{ cm}^{-1}$  observada somente no espectro de V40 pode ser atribuída ao estiramento simétrico S=O,  $1098\text{ cm}^{-1}$  (espectro C) e  $1041\text{ cm}^{-1}$  (espectro D) se devem ao estiramento C–H, a banda  $874\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento S–O e  $659\text{ cm}^{-1}$  a flexão O–H (espectro D) (ESMAEILI et al., 2016).

Diferenças significativas foram observadas ao comparar os espectros da levedura magnetizada carregada com o corante (C), com os espectros da levedura magnetizada (B) e do corante vermelho 40 (D), na região entre  $1600$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Tais diferenças podem ser indicativas que os grupos funcionais dessa região trabalharam mais ativamente durante o processo de bioadsorção, sendo eles os responsáveis pela ligação da levedura magnetizada com o corante vermelho 40 (C=C, S=O e C–H).

## 5.5 Difração de raios X (DRX)

O difratograma da nanopartícula de óxido de ferro está disposto na Figura 17. Seis picos característicos da estrutura do espinélio de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puderam ser observados neste difratograma;  $30,1^\circ$ ,  $35,4^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $53,5^\circ$ ,  $57,0^\circ$  e  $62,6^\circ$ . Em comparação com outros trabalhos, os picos demonstrados nesse difratograma sugerem a presença da magnetita, a substância responsável pelo magnetismo dessa nanopartícula (BANERJEE; CHEN, 2007; MAGALHÃES, 2008; WANG et al., 2006; WEI et al., 2012; WU et al., 2011). Através do cálculo da equação de Scherrer (Equação 9) constatou-se que haviam cristais de 27 a 33 nm.

**Figura 17.** Difratograma de raios X das nanopartículas de óxido de ferro (síntese hidrotérmica em autoclave de Teflon por 12h a 120 °C).

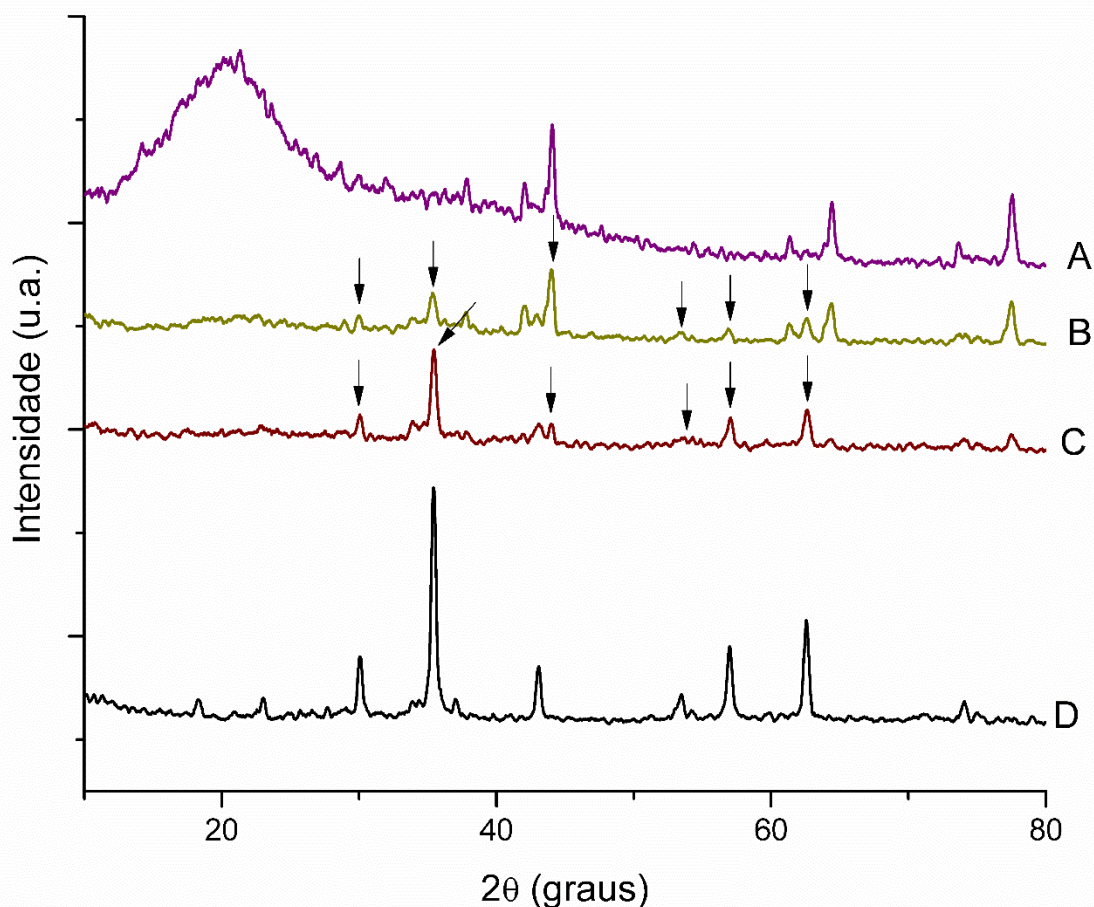


$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (9)$$

**Onde:**  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus;  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação;  $B(2\theta)$  é a meia largura da linha de difração (largura na metade da altura da linha);  $D$  é o tamanho da partícula e  $k$  é uma constante (geralmente igual a 0,94).

Ao comparar o difratograma da levedura (A), da nanopartícula de óxido de ferro (D), com a levedura magnetizada (B) e com a levedura magnetizada carregada com o corante V40 (C), na Figura 18, percebe-se que alguns picos característicos se mantiveram presentes, tal como na região entre 30-50° e entre 55-65°.

**Figura 18.** Difratograma de raios X da levedura (A), da levedura magnetizada (B), da levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 (C) e da nanopartícula de óxido de ferro.



Apesar de apresentarem diferenças nas intensidades desses picos, os difratogramas B e C continuaram apresentando os seis picos característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou seja, seu potencial magnético ainda estava presente mesmo após a magnetização da levedura e também após o processo de biossorção do corante.

## 5.6 Estudo do efeito do pH na adsorção do corante

Após a realização do estudo dos efeitos do pH, o pH 2,0 apresentou a maior taxa de remoção (81%), em relação a todos os outros valores de pH testados (pH 3,0: 78%; pH 4,0: 77%; pH 5,0: 71%). Sabe-se que o pH é um fator de extrema importância em processos de biossorção, visto que o mesmo influencia diretamente nas formas iônicas do corante em solução e também na carga elétrica da superfície da biomassa (sítios de ligação) (ALI et al., 2016; TRAN et al., 2017). Assim sendo, percebeu-se que

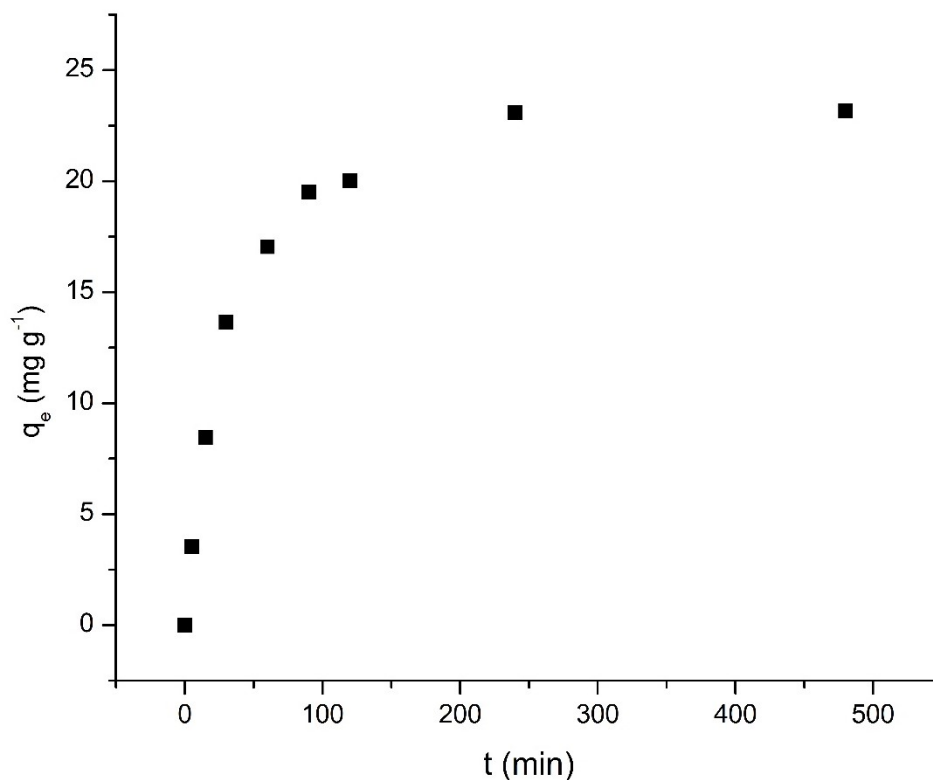
os pHs maiores que 2,0 não colaboraram tanto no processo de adsorção dos corantes tal como o pH 2,0, resultando numa possível repulsão entre as moléculas de adsorvente/adsorvato (ACEVEDO et al., 2015), o que culminou numa baixa percentagem de remoção dos corantes.

Aksu e Dönmez (2003) trabalhou com nove espécie de leveduras secas, incluindo a levedura *S. cerevisiae*, na biossorção de corante reativo Azul de Remazol, onde o pH ótimo também foi 2,0 para todas as espécies testadas, corroborando o resultado obtido neste trabalho, de que a levedura *S. cerevisiae* apresenta maior taxa de remoção em pHs mais ácidos.

### 5.7 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato na biossorção do corante vermelho 40 pode ser observado na Figura 19.

**Figura 19.** Efeito do tempo de contato na biossorção de vermelho 40 (pH 2; concentração inicial de V40: 50 mg L<sup>-1</sup>; massa do biossorvente: 0,05 g; temperatura: 25 °C).





Percebeu-se que o processo de biossorção foi rápido e crescente nos primeiros 30 minutos. O equilíbrio foi alcançado em 240 min, com remoção de 89% do corante. Assim sendo, o tempo de contato ótimo estabelecido foi de 240 min para outros testes. Sabe-se que tanto a taxa de adsorção, como o tempo requerido para alcançar um equilíbrio dependem muito do tamanho da partícula do adsorvente (ACEVEDO et al., 2015). Estudos na literatura já demonstraram que, quanto menor o tamanho da partícula adsorvente, maior é a sua superfície de contato e conseqüentemente a taxa de adsorção (KABBOUT; TAHA, 2014; MOUSSAVI; MAHMOUDI, 2009).

## 5.8 Cinética da biossorção

A fim de analisar a cinética da biossorção do corante vermelho 40, foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich. A partir dos valores de  $R^2$  obtidos, percebeu-se que apenas modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich descreveram bem o processo de biossorção do corante vermelho 40 (Tabela 2). Os gráficos obtidos destes estudos cinéticos encontram-se no Apêndice B.

**Tabela 2.** Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos estudos cinéticos do corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.

Pseudo-primeira ordem				
$Q_{eq_{exp}}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$Q_{eq_{calc}}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$h$	$k_1$	$R^2$
23,151	0,3981	-1,0667	-0,0020	0,7583
Pseudo-segunda ordem				
$Q_{eq_{exp}}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$Q_{eq_{calc}}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$h$	$k_2$	$R^2$
23,151	24,631	$3,5 \times 10^5$	$5,77 \times 10^2$	0,9991
Elovich				
A	B			$R^2$
4,9931	5,2770			0,9907

**Legenda:**  $Q_{eq_{exp}}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção experimental;  $Q_{eq_{calc}}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção calculada;  $h$  é a taxa inicial de corante;  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de taxa de adsorção de

pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente;  $R^2$  é o coeficiente de correlação;  $A$  é a constante da taxa inicial de Elovich e  $\beta$  é a dessorção constante durante qualquer experimento.

Quando comparado o valor de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos três modelos cinéticos testados, o modelo de pseudo-segunda ordem (0,9991) foi o que melhor definiu este processo, com um valor de  $R^2$  mais próximo de 1, seguido pelo modelo de Elovich (0,9907). Em contrapartida, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um valor de coeficiente de correlação muito baixo (0,7583). Estudos já demonstraram que quanto menor a concentração inicial de soluto, maior será a correlação experimental dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, enquanto que no modelo cinético de pseudo-primeira essa correlação experimental diminui (AZIZIAN, 2004; HO; MCKAY, 1998, 1999b, 2000). Ao observar os valores da capacidade de adsorção calculada ( $Q_{qe_{calc}}$ ), percebe-se que os mesmos estão mais próximos dos valores experimentais ( $Q_{qe_{exp}}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, quando comparados com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Com base nos conceitos dos modelos cinéticos testados, sugere-se que durante todo o tempo, os dados são melhor descritos pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que consegue prever o comportamento cinético durante todo o tempo de contato avaliado e baseia-se na capacidade de adsorção de fase sólida (HO; MCKAY, 1999a; HO, 2006).

Wawrzkievicz e Hubicki, (2009b), em seu trabalho com adsorção de corantes em uma resina de troca aniônica fortemente básica, também teve o modelo de pseudo-segunda ordem como o modelo que melhor definiu o processo de adsorção do corante vermelho 40 pela resina na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de corante (equilíbrio alcançado em 20 minutos). Além disso, os mesmos perceberam que, conforme se aumentava a concentração de corante, tinha uma diminuição das constantes cinéticas, bem como das taxas de adsorção inicial. A constante da taxa de adsorção ( $k_2$ ) obtida pelo mesmo ( $k_2 = 0,064$ ) foi muito menor que a obtidas neste estudo ( $k_2 = 5,77 \times 10^2$ ).

Em outro trabalho realizado com diferentes tipos de levedura secas (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida sp.*, *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* e *C. Membranaefaciens*) adsorvendo o corante reativo Azul de Remazol, também foi

melhor descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem trabalhando em pH 2,0 e seu resultado para a constante de taxa de adsorção  $k_2$  foi maior ( $1,6 \times 10^3$ ) que o obtido neste trabalho.

Levando em consideração o tempo de equilíbrio (240 min) e o valor de  $k_2$  ( $5,77 \times 10^2$ ) obtido neste trabalho, sugere-se que a levedura magnetizada tinha um número elevado de sítios ativos em sua superfície, demorando mais para atingir o equilíbrio e conseqüentemente apresentando uma constante de taxa de adsorção elevada (AKSU, 2001).

## **5.9 Isotermas de biossorção**

Neste trabalho foram aplicadas as equações não linearizadas referentes aos modelos de Isotermas de Langmuir (Eq. 5), Freundlich (Eq. 6), Dubinin-Radushkevich (Eq. 7) e Redlich-Peterson (Eq. 8), dispostas no Quadro 4 da seção 3.1.3.2, para analisar a interação da levedura magnetizada com o corante vermelho 40. Os gráficos das quatro isotermas testadas encontram-se no Apêndice C deste trabalho.

Na Tabela 3, podem ser observados os valores das constantes e a determinação dos coeficientes de correlação  $R^2$  de cada modelo avaliado.

**Tabela 3.** Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich para a bioadsorção de corante em levedura magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro.

Modelos de Isotermas	Constantes				
	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$X^2$	$R^2$
Langmuir	43,10	0,14	0,39	16,65	0,93
			0,27		
			0,19		
			0,16		
			0,13		
Freundlich	10,05	0,32	3,09	5,89	0,97
Redlich-Peterson	25,2	1,98	0,73	8,17	0,97
Dubinin-Radushkevich	1,26	3,52	0,50	8,18	0,95

**Legenda:**  $q_0$  = capacidade de cobertura máxima em monocamada (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  = constante da isoterma de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_F$  = constante da isoterma de Freundlich (L g<sup>-1</sup>);  $n$  = intensidade de adsorção;  $q_s$  = capacidade de saturação teórica (mg g<sup>-1</sup>);  $E$  = energia livre (kJ mol<sup>-1</sup>);  $\beta$  = constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich [mol<sup>2</sup> (kJ<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>];  $K_{RP}$  (g L<sup>-1</sup>) e  $a_{RP}$  (mg L<sup>-1</sup>) são as constantes de Redlich-Peterson e  $g$  é um expoente cujo valor deve estar entre 0 e 1.

As isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson apresentaram o melhor ajuste de dados em relação às outras isotermas testadas, com um coeficiente de determinação de 0,97. Já os resultados de  $R^2$  obtidos pelas isotermas de Dubinin-Radushkevich e Langmuir apresentaram um coeficiente de correlação de 0,95 e 0,93, respectivamente.

A constante de separação ( $R_L$ ) de Langmuir ficou entre 0,13 a 0,39, o que sugeriu um processo favorável ( $0 < R_L < 1$ ) (LANGMUIR, 1916). O valor obtido do expoente  $g$  (0,73) de Redlich-Peterson ficou entre 0 e 1, indicando também um

processo de adsorção favorável e com um bom ajuste de dados (REDLICH; PETERSON, 1958; TRAN et al., 2017). Os valores obtidos da constante  $n$  (0,32) de Freundlich, que indica a intensidade da adsorção, ficaram dentro da faixa de  $0 < n < 10$ , o que também sugere uma adsorção favorável por parte da levedura magnetizada (KABBOUT; TAHA, 2014; SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011).

A isoterma de Freundlich por sua vez, é um modelo isotérmico conhecido por descrever a adsorção não ideal e reversível, sujeita a formação de multicamada (FREUNDLICH, 1906). A mesma é capaz de indicar a capacidade de adsorção do bioissorvente ( $K_F$ ). Sabe-se que quanto maior o valor de  $K_F$ , maior será a demonstração de potencial para a remoção do adsorvato presente em solução (GOHARI et al., 2013). Assim sendo, pode se dizer que a partir da constante de Freundlich de 10,05 juntamente com o coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,97 (Tabela 3), que a isotermas de Freundlich sugere uma boa capacidade de adsorção de corante vermelho 40, por parte da levedura magnetizada.

Considerando que a equação de Redlich-Peterson foi proposta considerando as limitações de Freundlich e Langmuir, os valores obtidos das constantes  $K_{RP}$  (25,2) e  $A_{RP}$  (1,98) de Redlich-Peterson ficaram maiores que 1, indicando uma maior afinidade deste modelo isotérmico com o modelo de Freundlich, do que por Langmuir.

O resultado da energia média livre ( $\varepsilon = 3,52$ ) obtida pelo modelo de Dubinin-Radushevich sugeriu que o mecanismo físico foi o principal mecanismo envolvido neste processo de adsorção (ABDOLALI et al., 2016; TRAN et al., 2017).

Como uma forma de validar e comparar as isotermas entre si, na mesma abscissa e ordenada, foi realizado o teste qui-quadrado ( $X^2$ ). Em ordem crescente, os valores obtidos foram 5,89 para Freundlich, 8,17 para Redlich-Peterson, 8,18 para Dubinin-Radushkevich e 16,65 para Langmuir. Assim sendo, sugere-se Freundlich apresentou o melhor ajuste de dados, pois além de ter apresentado um  $R^2$  próximo de 1, apresentou também o  $X^2$  mais baixo, em relação as outras isotermas analisadas.

Desta forma, sugere-se que a adsorção de corante vermelho 40 pela levedura magnetizada ocorreu através de ligações físicas entre o corante e a superfície da levedura magnetizada, formando uma possível multicamada.

Al-Ghouti et al., (2016), em seu trabalho de bioissorção de corantes (Amarelo Sunset, Allura Red, Tartrazina e Preto brilhante) por madeira aquecida, encontrou Freundlich como o modelo isotérmico que melhor descreveu o processo de adsorção

de Vermelho 40 (Allura red), com um  $R^2$  de 0,985. A capacidade de máxima de adsorção do corante em pH 2,0 a 25 °C, foi de 7,3 mg g<sup>-1</sup>.

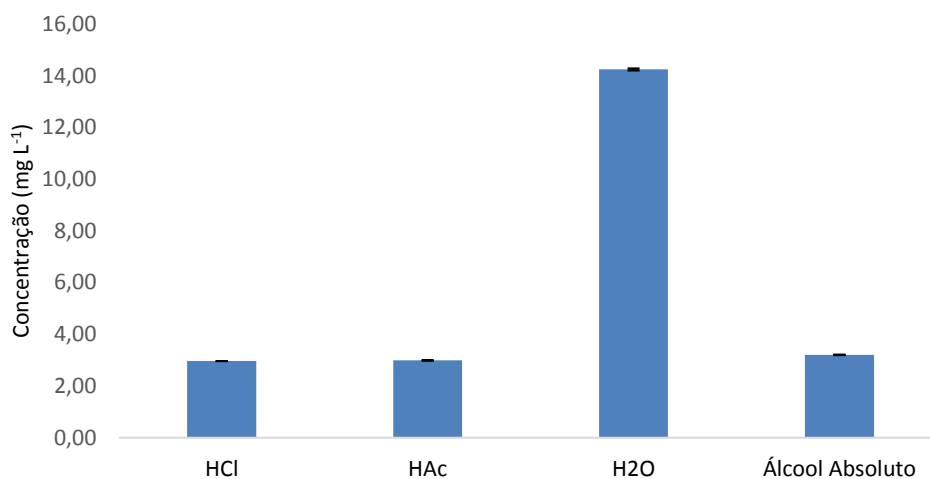
Já em um trabalho realizado com quitosana biossorbendo o corante vermelho 40, foi encontrado Redlich-Peterson como o modelo isotérmico com melhor ajuste de dados a uma temperatura de 25 °C, com um  $R^2$  de 0,99 (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

Tian et al., (2010), também trabalhou com a levedura magnetizada com nanopartículas de óxido de ferro, onde a mesma foi utilizada para biossorção de corante violeta de metila. Os dados do equilíbrio foram analisados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo que Langmuir foi a isotermas que melhor descreveu a biossorção do corante e a constante de separação obtida também foi favorável (RL= 0,0021).

### **5.10 Dessorção/readsorção**

Após a biossorção, a levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 passou pelo processo de dessorção com quatro tipos de eluentes (ácido clorídrico 0,001 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 0,05 mol L<sup>-1</sup>, água destilada e álcool absoluto), e em seguida foi reutilizada para uma nova batelada de biossorção do corante. Além disso, foi realizada nova batelada também com a levedura magnetizada carregada com o corante, sem passar pelo processo de dessorção. Na Figura 20 tem-se o gráfico de dessorção, onde percebeu-se que o eluente que melhor dessorveu esse biossorvente foi a água destilada, chegando a uma dessorção de até 14,24 mg L<sup>-1</sup> de corante em solução, seguido pelo álcool absoluto (3,2 mg L<sup>-1</sup>), ácido acético (3,0 mg L<sup>-1</sup>) e ácido clorídrico (2,96 mg L<sup>-1</sup>).

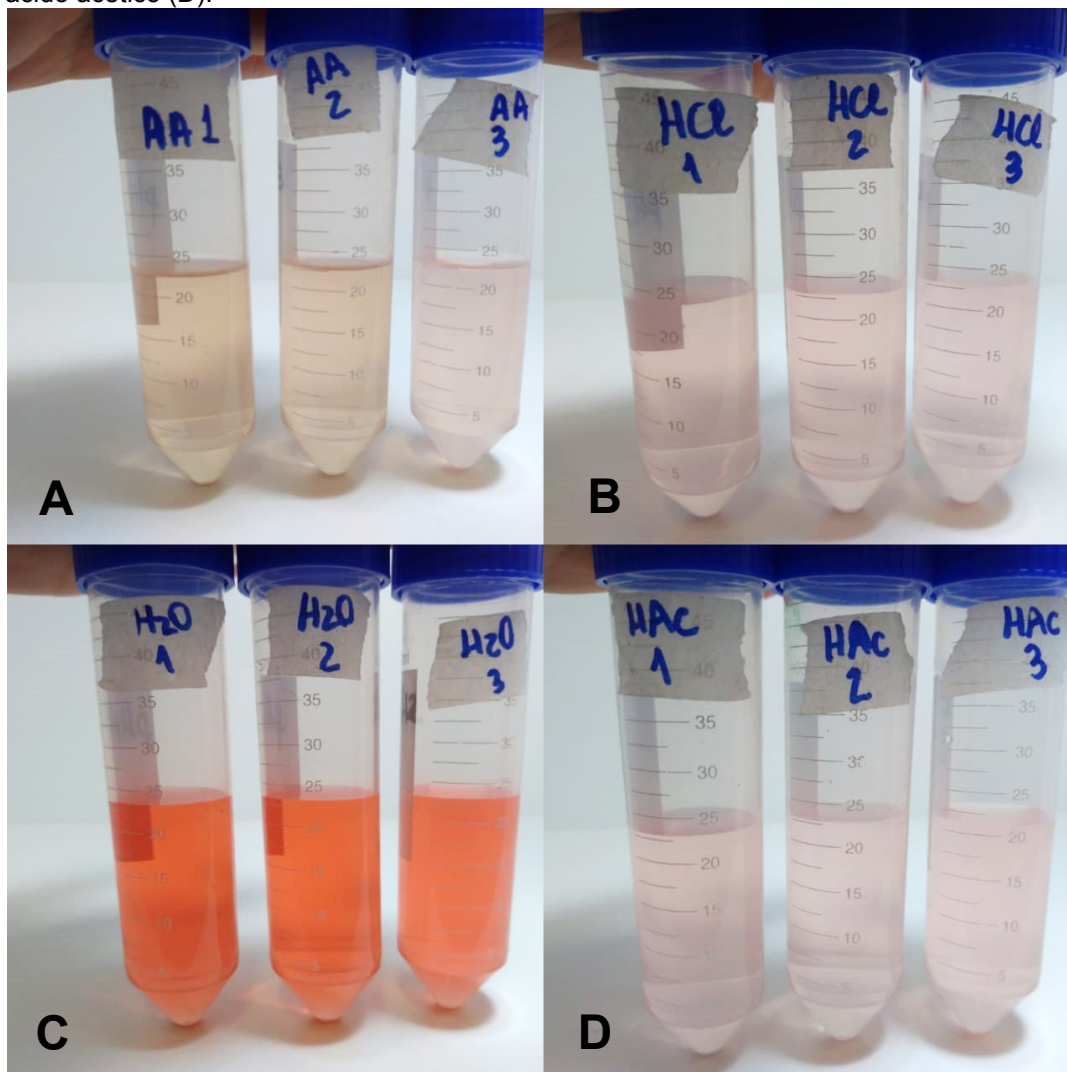
**Figura 20.** Dessorção da levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40, pelos eluentes ácido clorídrico 0,001 mol L<sup>-1</sup>, ácido acético 0,05 mol L<sup>-1</sup>, água destilada e álcool absoluto.



Condições: 0,1 g de levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 para 25 mL de cada eluente, em agitação por 120min a 25 °C e 130rpm.

Na Figura 21 pode ser observado o sobrenadante após a dessorção da levedura magnetizada carregada com o corante. Novamente, percebeu-se que a água foi o melhor eluente para este adsorvente. TIAN et al., (2010) em seu trabalho de biossorção de corante violeta de metila em solução aquosa, também com levedura magnetizada com nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, encontraram como melhor eluente, o Ácido acético 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Além disso, eles também conseguiram reutilizar com sucesso a levedura magnetizada desorvida, por pelo menos 3 ciclos de dessorção/adsorção.

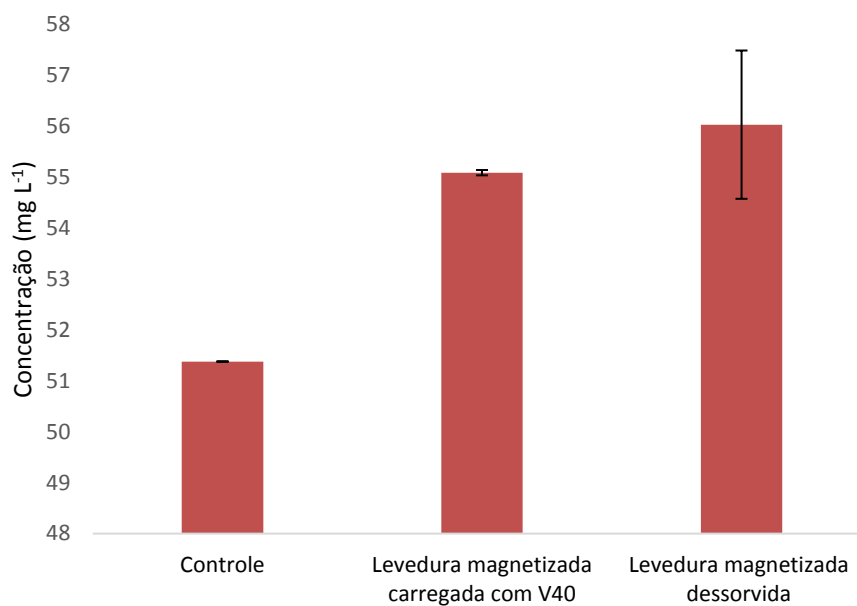
**Figura 21.** Sobrenadante após a dessorção em álcool absoluto (A), ácido clorídrico (B), água destilada (C) e ácido acético (D).



Após realizada a dessorção, foi realizado um ciclo de readsorção com a levedura magnetizada dessorvida e também com uma levedura magnetizada carregada com o corante, sem passar pelo processo de dessorção. O gráfico abaixo (Figura 22) demonstrou que, tanto a levedura magnetizada dessorvida, como a não dessorvida, além de não se demonstrarem eficientes na remoção do corante da solução neste processo de readsorção, as mesmas ainda liberaram mais corante na solução, ficando com concentrações acima do controle.



**Figura 22.** Readsorção do corante vermelho 40 à levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40 e dessorvida.



Condições: 0,05g de levedura magnetizada carregada com o corante vermelho 40; 0,05 g de levedura magnetizada após processo de dessorção; 25 mL de corante vermelho 40 (pH 2,0); em agitação por 240 min a 25 °C e 130rpm.

## 6 CONCLUSÃO

A levedura, o corante vermelho 40, a nanopartícula e a levedura magnetizada foram investigados por meio das análises morfológicas, estruturais e composições químicas (PCZ, MEV-EDS, MET, FTIR e DRX) para melhor entender o processo de biossorção e também de magnetização.

Dentre as análises estruturais e morfológicas, ponto de carga zero obtido pela levedura magnetizada foi de 5,5, que indicou uma superfície positivamente carregada, quando a mesma se encontrou na solução corante em pH 2,0. Foi observado em microscopia eletrônica, uma levedura de superfície lisa e arredondada; e já quando a mesma se encontrava magnetizada, pode-se perceber esta superfície toda recoberta pelas nanopartículas de óxido de ferro, conferindo-lhe a propriedade magnética.

Nas análises de composição química, foram observadas diferenças significativas ao comparar os espectros da levedura magnetizada carregada com o corante, com os espectros da levedura magnetizada e com os espectros do corante vermelho 40, na região entre 1600 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . As mesmas podem ser indicativas de que os grupos funcionais dessa região trabalharam mais ativamente durante o processo de biossorção, sendo eles os responsáveis pela ligação da levedura magnetizada com o corante vermelho 40 (C=C, S=O e C-H).

Com relação aos estudos do efeito do pH, foi demonstrado que a levedura magnetizada trabalhou melhor em pH mais ácido (pH 2,0) e ao aumentar o mesmo, seu potencial de remoção de corante da solução foi reduzindo gradativamente.

O tempo de equilíbrio foi alcançado em 240 min, com uma taxa de remoção de 89% do corante. Entre os modelos cinéticos testados, o melhor ajuste de dados foi dado pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2$  de 0,9991), conseguindo prever o comportamento cinético durante toda a faixa de tempo de adsorção.

Quanto as isotermas testadas, os dados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, com um coeficiente de determinação de 0,97; a constante de separação ( $R_L = 0,13$  a  $0,39$ ) de Langmuir, juntamente com o valor de  $g$  (0,73) de Redlich-Peterson, indicaram um processo de adsorção favorável. Já o valor de energia média livre ( $\epsilon = 3,52$ ) obtido pelo modelo de Dubinin-Radushkevich, sugeriu que o mecanismo físico predominou neste processo de adsorção.

Pode se concluir ao final deste trabalho, que foram alcançados com sucesso a síntese da nanopartícula de óxido de ferro com propriedades magnéticas e também a magnetização da levedura, que facilitou muito o processo de recuperação da mesma após o processo de biossorção do corante vermelho 40 por meio de um campo magnético (ímã). A levedura magnetizada demonstrou ser eficiente na remoção do corante vermelho 40 de soluções aquosas (taxa de remoção de até 89%), e uma alternativa de menor custo para processos de adsorção. Mas em contrapartida, através dos testes de dessorção/readsorção, a levedura magnetizada não foi eficiente, o que demonstra a necessidade da realização de novos estudos para melhorar a etapa de regeneração do biossorvente e seu reuso.

## REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A. et al. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 603–611, 2016.

ABRAMSSON-ZETTERBERG, L.; ILBÄCK, N. G. The synthetic food colouring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay in vivo. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 86–89, 2013.

ACEVEDO, B. et al. Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 189–198, 2015.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6. ed. Los Angeles, California: Wiley, 1997.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 127–134, 2001.

AKSU, Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1437–1444, 2003.

AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1075–1083, 2003.

AL-GHOUTI, M. A. et al. Multivariate analysis of competitive adsorption of food dyes by activated pine wood. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 57, p. 27651–27662, 2016.

ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, 2016.

ALMEIDA, É. J. R. DE; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **Projeto Qualidade da Água - Conexão Água**, p. 1–18, 2016.

AMER, M. W.; AHMAD, R. A.; AWWAD, A. M. Biosorption of Cu ( II ), Ni ( II ), Zn ( II ) and Pb ( II ) ions from aqueous solution by *Sophora japonica* pods powder. **Int J Ind Chem**, p. 67–75, 2015.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BAGDA, E.; TUZEN, M.; SARI, A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations for biosorption of uranium with green algae (*Cladophora hutchinsiae*). **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 175-176, p. 7–14, 2017.

BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.

BANERJEE, S. S.; CHEN, D. H. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 792–799, 2007.

BASTAKI, M. et al. Lack of genotoxicity in vivo for food color additive Allura Red AC. **Food and Chemical Toxicology**, v. 105, p. 308–314, 2017.

BUSCHOW, K. H. J. **Handbook of magnetic materials**. 25. ed. Amsterdam: Elsevier North Holland, 2006.

CALDERÓN, M. E.; ELENA, M.; BUITRÓN, G. Biosorption of Cd, Cr, Mn and Pb from aqueous solutions by *Bacillus* sp strains isolated from industrial waste activate sludge. **Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v. 19, n. 1, p. 5–14, 2016.

CHAE, H. J.; JOO, H.; IN, M. Utilization of brewer's yeast cells for the production of food-grade yeast extract . Part 1 : effects of diferent enzymatic treatments on solid and protein recovery and favor characteristics. v. 76, p. 253–258, 2001.

CHUDGAR, R. J.; OAKES, J.; STAFF, U. BY. Dyes, Azo. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 1–81.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews**, v. 34, n. 4, p. 233–261, 2016.

COLOMBO, A. et al. **Biossorção do íon chumbo pela casca de soja**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** Florianópolis: 2014

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.

DI CAPRIO, F. et al. Mechanistic modelling of copper biosorption by wild type and engineered *Saccharomyces cerevisiae* biomasses. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 244, p. 561–568, 2014.

DILARRI, G. et al. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 8, 2016.

DIZGE, N. et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737–746, 2008.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 5–22, 2000.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Chem. Zentr**, v. 1, n. 1, p. 875, 1947.

DUTTA, A. et al. Cadmium (II), Lead (II), and Copper (II) Biosorption on Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). **J. Environ. Eng.**, v. 142, p. 1–7, 2015.

EIDE, D. Molecular biology of iron and zinc uptake in eukaryotes. **Current opinion in cell biology**, v. 9, n. 4, p. 573–577, 1997.

EIDE, D. J. The Molecular Biology of Metal Ion Transport in *Saccharomyces cerevisiae*. **Ann. Rev. Nutr**, v. 18, p. 1–32, 1998.

ESMAEILI, S. et al. **Degradation products of the artificial azo dye, Allura red, inhibit esterase activity of carbonic anhydrase II: A basic in vitro study on the food safety of the colorant in terms of enzyme inhibition.** Elsevier Ltd, 2016. v. 213

FAN, R. et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 497–502, 2001.

FARKAS, V. et al. Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 381–390, 2013.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Chemistry of water treatment.** 2. ed. New York: Lewis, 1998.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry.** Second Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.

FERREIRA, G. M. D. et al. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 531–540, 2017.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O. et al. Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 77–84, 2010.

FONTANA, I. B.; CECHINEL, M. A. P. **Utilização de resíduo da indústria cervejeira na biossorção de íons metálicos presentes em águas subterrâneas e superficiais.**

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Petroleum and Coal**, v. 56, n. 5, p. 552–561, 2014.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FREUNDLICH, H. **Over the adsorption in solution.** Journal of Physical

Chemistry, 1906. v. 57

GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.

GHAZI MOKRI, H. S. et al. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 1401–1408, 2015.

GOHARI, M. et al. Enhancement of metal ion adsorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae*'s cells by using disruption method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 637–645, 2013.

GREENWOOD, N. N. (NORMAN N.; EARNSHAW, A. (ALAN)). **Chemistry of the elements**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1997.

HAO, L.; WANG, P.; VALIYAVEETIL, S. Successive extraction of As(V), Cu(II) and P(V) ions from water using spent coffee powder as renewable bioadsorbents. **Nature Publishing Group**, n. February, p. 1–12, 2017.

HILDENBRAND, S. et al. Azo dyes and carcinogenic aromatic amines in cell cultures. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 72, n. S3, p. M052–M056, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic Models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Institution of Chemical Engineers**, v. 76, n. May, p. 183–191, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171–193, 1999b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto



Sphagnum Moss Peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, 2000.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. In: **Environmental Technology**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 1996. v. 17p. 71–77.

JADHAV, J. P. et al. Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. v. 68, p. 394–400, 2007.

JARONIEC, M.; PIOTROWSKA, J. Adsorption of mixtures of methane and krypton on CaA Zeolite II: Analysis of the experimental data using Freundlich and Dubinin-Radushvich type equations derived by assuming similar heterogeneity parameters for single gas adsorption. **Thin Solid Films**, v. 106, p. 219–224, 1983.

JAVADIAN, H. et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuS@Ni<sub>2</sub>P-CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM design. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 44, n. November 2017, p. 240–250, 2018.

JIME, C.; RODRIGO, M. A. Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes. v. 40, n. 20, p. 6418–6424, 2006.

KABBOUT, R.; TAHA, S. Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials. **Physics Procedia**, v. 55, p. 437–444, 2014.

KENT, J. **Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**. Eleventh e ed. New York: Springer, 2007. v. 1

KHODARAHMI, R. et al. Allura Red inhibits esterase activity of hCA II Allura Red, the Artificial Azo Dye, Inhibits Esterase Activity of Carbonic Anhydrase II: A Preliminary Study on the Food Safety in Term of Enzyme Inhibition. **of Medical Sciences JRPS Journal of Reports in Pharmaceutical Sciences Medical Sciences JRPS**, v. 3, n. 41, p. 43–52, 2015.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291–300, 1998.

KUMARI, K.; ABRAHAM, T. E. Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1704–1710, 2007.

LAGERGREN, S. Y. **Zur Theorie der sogenannten Adsorption geloster Stoffe.** [s.l.] Handlingar, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221–95, 1916.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.

LIU, J. et al. Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment. **Scientific Reports**, v. 6, n. June, p. 38450, 2016.

LORENA, J. et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Ciência e Saúde**, v. 3, n. 1, p. 137–149, 2014.

MACIEL, G. M. et al. Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P . Karst and *Trametes* sp . **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 331–338, 2013.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MAHMOUD, M. et al. **Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles.** New York: Nova Science Publishers, Inc, 2011.

MAHMOUD, M. S. Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) strain. **HBRC Journal**, v. 12, n. 1, p. 88–98, 2016.

MAHMOUDI, M. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 1-2, p. 24–46, 2011.

MAITY, D. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 9, p. 1256–1259, 2009.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, 1996.

MCLINTOCK, I. The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. **Nature**, v. 214, p. 597–598, 1967.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 806–812, 2009.

OLAJIRE, A. A. The brewing industry and environmental challenges. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–21, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Oxidos de ferro e suas aplicações em processos. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The Past , Present , and Future Trends of Biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, p. 86–102, 2010a.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86–102, 2010b.

PENG, Q. et al. Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 676–682, 2010.

PEREGO, P.; HOWELL, S. B. Molecular mechanisms controlling sensitivity to toxic metal ions in yeast. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 147, n. 2, p. 312–8, 1997.

PICCIN, J. S. et al. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 10, p. 3759–3765, 2011.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FDandC RED N° 40 Binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011.

PUBCHEM. **FD&C Red No. 40.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6093299#section=Top>>. Acesso em: 24 out. 2018.

PUBCHEM. **Acid Red 40.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71310178#section=Top>>. Acesso em: 15 out. 2018.

PUVANESWARI, N.; MUTHUKRISHNAN, J.; GUNASEKARAN, P. Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 44, n. 8, p. 618–626, 2006.

QIU, Y. et al. One-step preparation of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified inactivated yeast for the adsorption of patulin. **Food Control**, v. 86, p. 310–318, 2018.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 334–346, 2016.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 1958, 1958.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. Chicago: [s.n.]. Disponível em: <[https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime\\_Robles\\_Final\\_Report.pdf](https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime_Robles_Final_Report.pdf)>.

SAFARIK, I. et al. New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 6, p. 1551–1556, 2007.

SAFARIK, I.; PTACKOVA, L.; SAFARIKOVA, M. Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells. **European Cells and Materials**, v. 3, n. SUPPL. 2, p. 52–55, 2002.

SAFARIKOVA, M. et al. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 831–835, 2005.

SAITOH, N. et al. Hydrometallurgy Microbial recovery of gold from neutral and acidic solutions by the baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Hydrometallurgy**, v. 181, n. August, p. 29–34, 2018.

SANTHOSH, C. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications : A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116–1137, 2016.

SHIMADA, C. et al. Differential colon DNA damage induced by azo food additives between rats and mice. **The Journal of toxicological sciences**, v. 35, n. 4, p. 547–54, 2010.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; TUZEN, M. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 5, p. 1183–1187, 2011.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 56, n. 1-2, p. 69–80, jul. 2001.

SUN, P. et al. Efficient removal of crystal violet using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated biochar: the role of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and modeling study their adsorption behavior. **Scientific reports**, v. 5, n. July, p. 12638, 2015.

TALARI, A. C. S. et al. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 5, p. 456–506, 2017.

TALARO, K. P.; CHESS, B. **Foundations in microbiology**. 4. ed. Pasadena: McGraw-Hill Education, 2002.

TIAN, Y. et al. Preparation and characterization of baker's yeast modified by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Application of biosorption of methyl violet in aqueous solution. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 474–481, 2010.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015.

TSUDA, S. et al. DNA Damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. **Toxicological Sciences**, v. 61, n. 1, p. 92–99, 2001.

UMER ABDULLAH, S. et al. Binding ability of Allura Red with food proteins and its impact on protein digestibility. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 605–610, 2008.

VATANDOOSTARANI, S.; BAGHERI, T.; HEIDARINASAB, A. Biodegradation Degradation of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* ATCC. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 125, p. 62–72, 2017.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266–291, 2008.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. CRC press, 1990.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 14, n. 4, p. 291–302, 1994.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007.

VOLESKY, B.; MAY-PHILLIPS, H. A. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 42, n. 5, p. 797–806, 1995.

WANG, J. et al. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystal

nanoparticles with high crystallinity. **Proceedings of 1st IEEE International Conference on Nano Micro Engineered and Molecular Systems, 1st IEEE-NEMS**, p. 459–461, 2006.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 427–451, 2006.

WANG, X. S. et al. Hg(II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 1, p. 44–48, 2010.

WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Kinetics of adsorption of sulphonated azo dyes on strong basic anion exchangers. **Environmental Technology**, v. 30, n. 10, p. 1059–1071, 2009a.

WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Kinetic studies of dyes sorption from aqueous solutions onto the strongly basic anion-exchanger Lewatit MonoPlus M-600. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 509–515, 2009b.

WEI, W. et al. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1: Adsorption behavior and mechanism assessment. **Scientific Reports**, v. 6, n. April, p. 31575, 2016.

WEI, Y. et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. **Procedia Engineering**, v. 27, n. 2011, p. 632–637, 2012.

WU, S. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. **Materials Letters**, v. 65, n. 12, p. 1882–1884, 2011.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

WU, Y. et al. Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 510–521, 2012.

XU, M. et al. Study on the adsorption of Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yeast treated with EDTA dianhydride. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 737–745, 2011.

YAVUZ, H. et al. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 2, p. 253–260, 2006.

YU, J. X. et al. A simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 543–551, 2013.

ZHANG, Y. et al. Application of bifunctional *Saccharomyces cerevisiae* to remove lead(II) and cadmium(II) in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 9809–9816, 2011a.

ZHANG, Y. et al. Synthesis of EDTAD-modified magnetic baker's yeast biomass for Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> adsorption. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 42–49, 2011b.

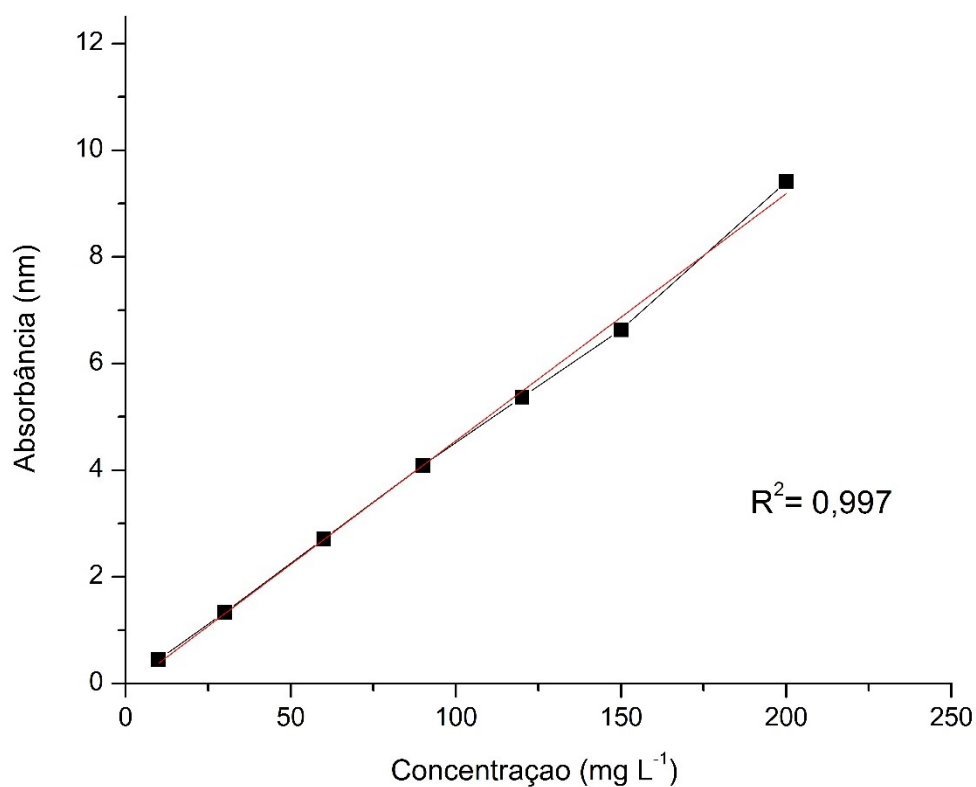
ZHAO, J.; LIN, M.; CHEN, G. Facile recycling of *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae* cells from suspensions using magnetic modification method and mechanism analysis. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 169, p. 1–9, 2018.



## APÊNDICE A – Regressão linear referente à curva analítica obtida a partir das soluções padrão de vermelho 40 (Allura red AC)

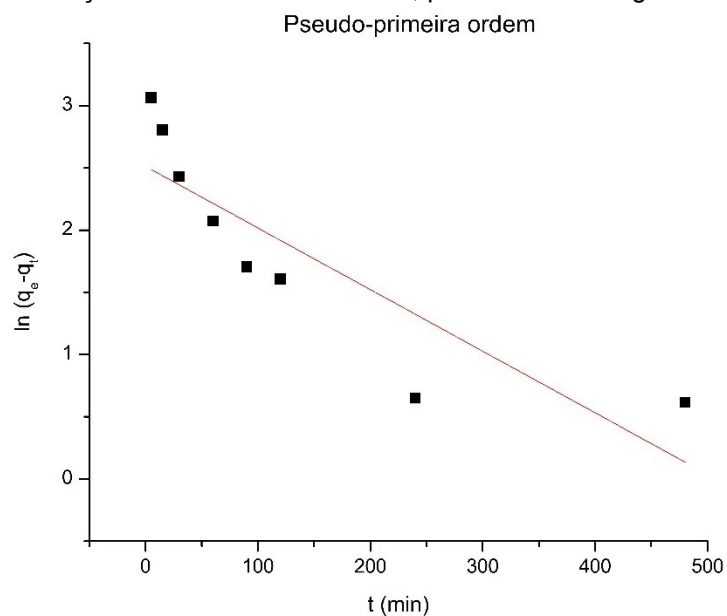
Equação linear:  $y = 0,0463x - 0,0819$

**Figura 23.** Ajuste linear dos dados de absorbância e concentração do corante, para a obtenção da equação da reta utilizada para fazer as análises de biossorção.



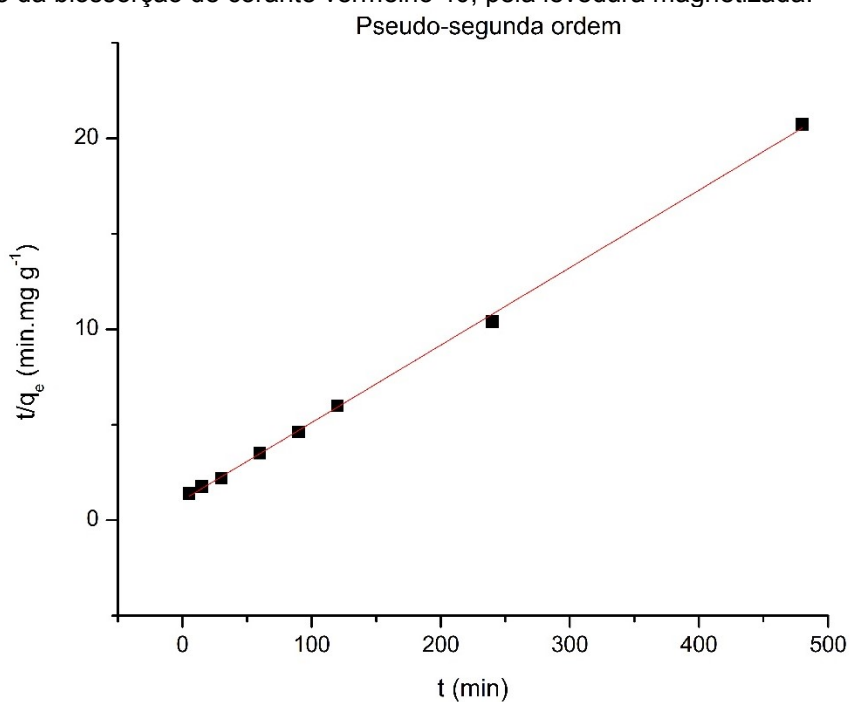
## APÊNDICE B – Representação gráfica dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich

**Figura 24.** Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.



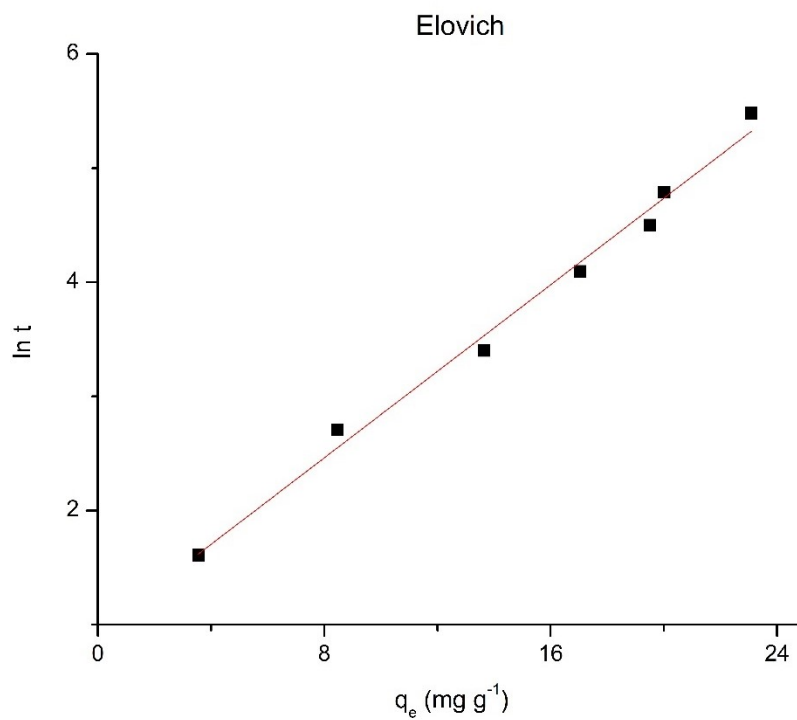
**Legenda:** Relação  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  (tempo); concentração de corante de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (25 mL); 50 mg de levedura magnetizada; pH 2,0; temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 25.** Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.



**Legenda:** Relação  $t/q_e$  versus  $t$ ; concentração de corante de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (25 mL); 50 mg de levedura magnetizada; pH 2,0; temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

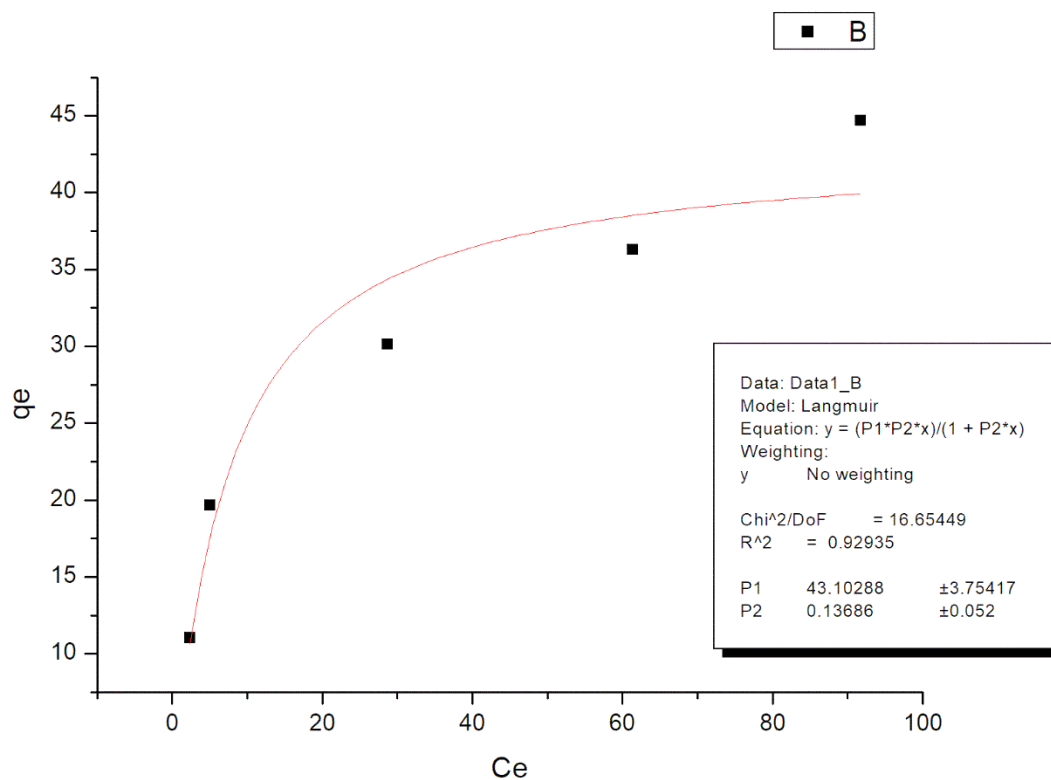
**Figura 26.** Representação gráfica do modelo cinético de Elovich, obtido através do estudo cinético da biossorção de corante vermelho 40, pela levedura magnetizada.



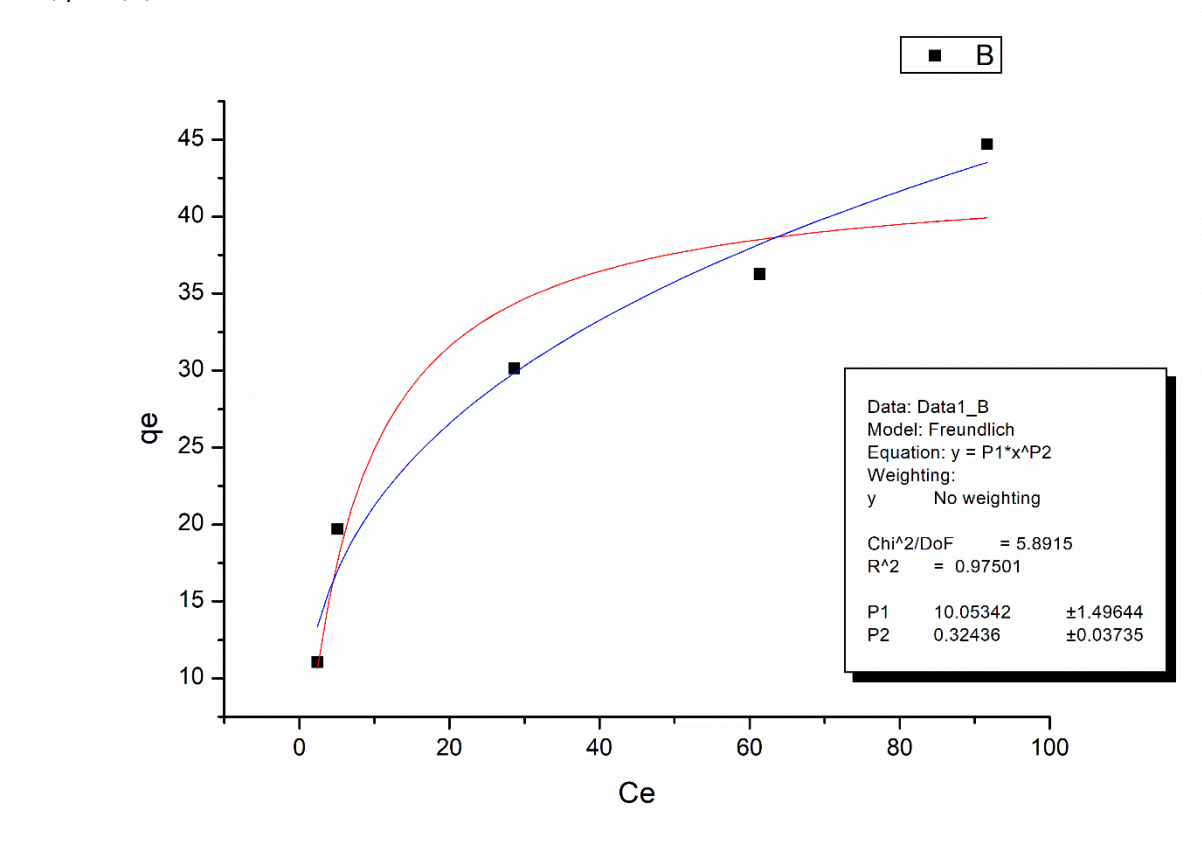
**Legenda:** Relação  $\ln t$  versus  $q_e$ ; concentração de corante de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (25 mL); 50 mg de levedura magnetizada; pH 2,0; temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## APÊNDICE C – Representação gráfica dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich

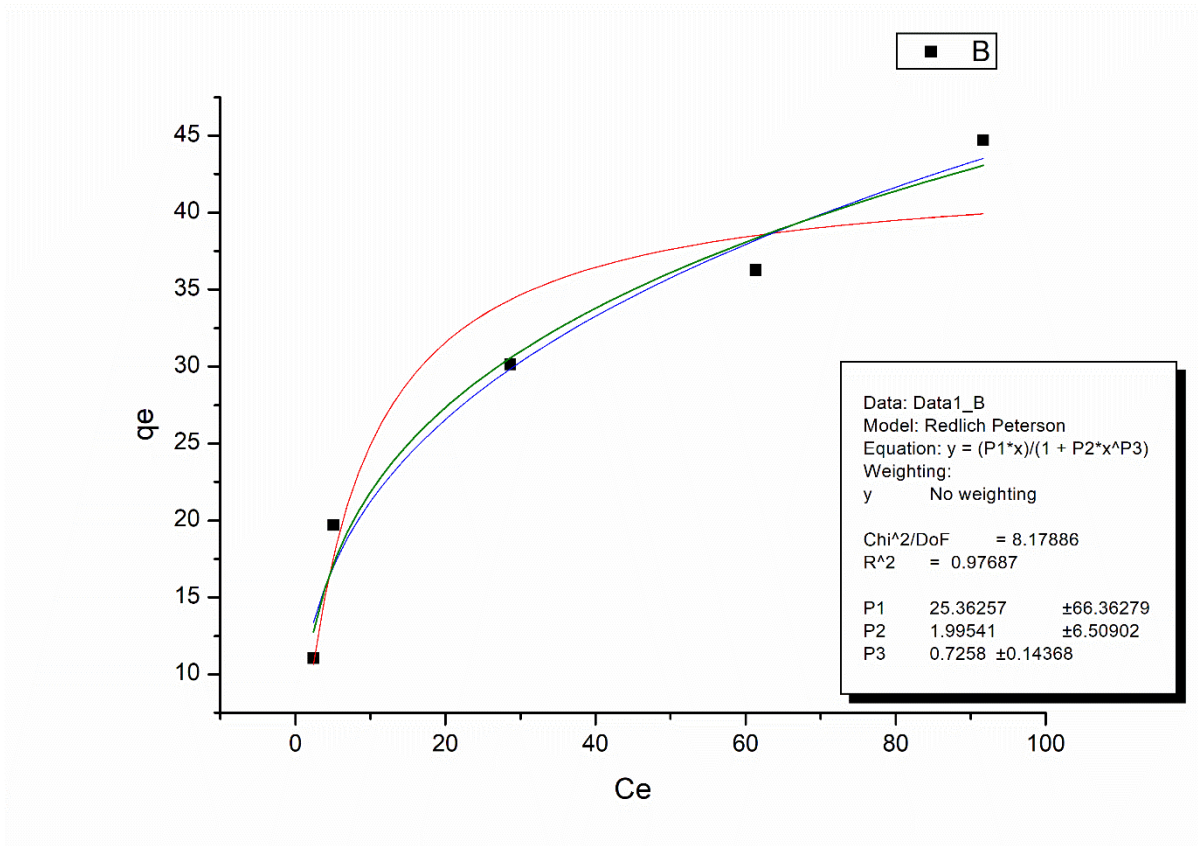
**Figura 27.** Representação gráfica do modelo de isoterma de Langmuir, apresentado por  $C_e$  versus  $q_e$  nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C.



**Figura 28.** Representação gráfica do modelo de Freundlich, apresentado por  $C_e$  versus  $q_e$  nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C.



**Figura 29.** Representação gráfica do modelo de Isoterma de Redlich-Peterson, apresentado por  $C_e$  versus  $q_e$  nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C.



**Figura 30.** Representação gráfica do modelo de Isotherma de Dubinin-Radushkevich, apresentado por  $\varepsilon^2$  versus  $q_e$  nas concentrações do corante: 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>; volume da solução: 25 mL; tempo de 240 min; pH 2,0; T: 25 °C.

