

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

**MARIA PAULA AGUIAR DE FREITAS**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO  
BIOMASSA RESIDUAL DE ORIGEM LIGNOCELULÓSICA E  
FÚNGICA**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2018**

**MARIA PAULA AGUIAR DE FREITAS**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO  
BIOMASSA RESIDUAL DE ORIGEM LIGNOCELULÓSICA E  
FÚNGICA**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giselle Maria Maciel

**CURITIBA  
2018**

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F866b Freitas, Maria Paula Aguiar  
2018 Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica / Maria Paula Aguiar Freitas.— 2018.  
80 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via 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. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais, Curitiba, 2018.

Bibliografia: f. 75-80.

1. Saccharomyces cerevisiae. 2. Corantes e tingimento - Absorção e adsorção. 3. Biomassa vegetal. 4. Cascas de arroz. 5. Leveduras (Fungos). 6. Águas residuais - Purificação - Remoção da cor. 7. Indústria têxtil - Eliminação de resíduos. 8. Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Maciel, Giselle Maria, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

**Biblioteca Central do Câmpus Curitiba – UTFPR**  
**Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794**



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 094

A Dissertação de Mestrado intitulada **BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL DE ORIGEM LIGNOCELULÓSICA E FÚNGICA**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Maria Paula Aguiar de Freitas**, no dia 27 de fevereiro de 2018, 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). Vitor Renan Da Silva – 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, 27 de fevereiro de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

Àqueles que me ensinaram de onde vem o verdadeiro amor e por me incentivar a nunca desistir diante das adversidades. Pais a razão do meu sucesso, da minha realização, a razão de eu ter chegado até aqui. Devo toda a minha vida a vocês pai e mãe

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, que me permite o dom da vida, e me possibilitando a recomeçar um novo dia. Por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, principalmente nos mais difíceis. Ele não me desampara nos momentos de tristeza. Acredito que tudo que acontece em minha vida tem um propósito muito maior e sou muito grata por ter chegado até aqui, por ter ido muito mais longe do que eu acreditava conseguir alcançar.

Agradecimento especial aos meus familiares, minha mãe Eudinéa, meu pai Milton, meus primeiros educadores, meus irmãos João Francisco, Ana Julia e Pedro Gabriel, pelo incentivo, apoio em não deixar desistir e pela compreensão da importância dessa jornada em minha vida.

Ao meu namorado, Mateus, pela compreensão, por ter entendido todas as vezes que não pude estar por perto, e mesmo na distância cuidou de mim e por comemorar cada conquista ao meu lado. Obrigada pelos abraços apertados e cheios de carinho que sempre foram capazes de melhorar qualquer dia ruim. Obrigada por me fazer mais forte, por sempre acreditar na minha capacidade.

Aos meus irmãos da comunidade, principalmente aqueles que tomaram meus amigos, vou levar para minha vida verdadeiros irmãos na fé, pelas companhias nos momentos que me senti sozinha, pelas conversas que me encorajavam e por sempre me mostrar que sem Deus não sou nada.

Aos amigos: Jéssica, Nigella, Jonas, Lucicleide, Camila, Rafael, Olga, Aline, Aline e Anna Loou obrigada pelos momentos de descontração, por compartilharam comigo de momentos difíceis, angústias, momentos únicos e muito gratificantes de muita alegria e companheirismo. Vocês todos são muito queridos para mim e sou grata por todo o bem que me fizeram.

Agradeço especialmente a minha orientadora Giselle que no momento que eu estava sem orientação, me pegou pela mão, e disse que daria tudo certo bastava eu abraçar essa nova pesquisa. Obrigada por acreditar no meu potencial para desenvolvimento desse projeto tão importante, por confiar no meu trabalho mesmo sem me conhecer e por toda a paciência em ensinar algo

que eu nunca estivesse visto. Além de um exemplo de professora é um exemplo de ser humano que vou levar para minha vida.

Aos membros laboratórios de biotecnologia e microbiologia da UTFPR que me ajudaram ao longo do curso, com procedimentos ou análises específicas, em especial ao Valéria e Ana Paula que fornecerem o material da pesquisa.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental pela excelência no ensino e dedicação aos alunos. Aos técnicos dos laboratórios em especial Olga, Rubia e Alexandre, sempre organizando e agendando as minhas análises conforme as minhas necessidades.

Aos membros que compuseram as bancas de defesa no âmbito de, qualificação e, por fim, de dissertação, pela atenção e contribuições enriquecedoras que possibilitaram a melhoria deste trabalho.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, do desenvolvimento desse trabalho, meu muito obrigada!

FREITAS, Maria Paula Aguiar. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018

## Resumo

A indústria têxtil, pela diversidade de processos utilizados, apresenta uma geração de grandes volumes de efluentes com alta carga poluidora. Durante o processo de tingimento valores entre 15 a 50% da concentração original dos corantes, que não se ligam ao tecido, são liberados como efluentes. A adsorção é uma das técnicas que pode ser utilizada para uma remoção efetiva de corantes presentes em efluentes aquosos. No entanto, a eficiência do processo de adsorção depende da escolha de um adsorvente apropriado. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos, incluindo diversos biossorventes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a biossorção do corante azul reativo 198 em leveduras descartadas do processo cervejeiro e em cascas de arroz, pois são biomassas que apresentam ampla disponibilidade e custo reduzido. Os biossorventes selecionados foram modificados quimicamente por tratamento ácido e alcalino para avaliar o efeito no processo de biossorção. Os seguintes parâmetros também foram avaliados: pH da solução aquosa, agitação, adição de sais e granulometria do adsorvente. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para a realização do estudo cinético.; No estudo de equilíbrio, os dados obtidos foram avaliados pelos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. De acordo com os dados experimentais, o sulfato de zinco foi o sal que menos afetou o processo de biossorção do corante pelas biomassas. O modelo que melhor descreveu os dados de cinética foi o de pseudo-segunda ordem e o modelo que apresentou um melhor ajuste dos dados de isothermas foi o de Dubinin-Radushkevich. Este modelo sugere a ocorrência de um mecanismo químico no processo de biossorção. A análise de espectroscopia no infra-vermelho médio (MIR-AIR), foi realizada para caracterizar a interação das biomassas com corante, e como resultado foi possível identificar grupos funcionais que, provavelmente participaram no processo de biossorção estudado no presente trabalho: C-O, C-H, C=O e C=C. Os dados de EDS (energy dispersive x-ray detector) dos materiais biossorventes indicaram que tanto a levedura quanto a casca de arroz, diferenciaram-se pela presença de nitrogênio, silício, cálcio, fósforo e sódio. Avaliando-se os resultados de todos os estudos biossortivos, pode-se afirmar que a levedura e a casca de arroz modificadas quimicamente podem ser utilizadas como excelentes materiais para remoção do corante azul reativo em meio aquoso.

Palavras-chave: Biossorção, Casca de arroz, Efluente têxtil *Saccharomyces cerevisiae*.

## Abstract

The textile industry uses a diversity of processes that become eventually generating large volumes of effluents with a high polluting load. During the dyeing process, an amount of 15-50% of the original concentration of the dyes which are not fixed on textile materials is released as wastewater. Adsorption is one of the techniques, which may be used in order to get an effective color removal. However, the process efficiency depends on the choice of a proper adsorbent. Due to the high cost of some conventional adsorbents, researches have been directed to the use of alternative adsorbents, such as yeast biomass and rice hulls. In this context, the aim of this work was to study the biosorption of reactive blue 198 dye, in two adsorbents: yeast biomass of *Saccharomyces cerevisiae* discarded from the brewing process and rice hulls, because these are biomasses with some advantages such as: the renewable character, abundance and low cost. The selected biosorbents were chemically modified by acid and alkaline treatment to evaluate the effect on the biosorption process. Moreover, in order to achieve the best conditions for the removal of the dye, the following parameters were investigated: pH of the aqueous solution, agitation, addition of salts and granulometry of the adsorbents. The models of pseudo-first order and pseudo-second order were used to evaluate data obtained in the kinetic study. The Isotherm models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich were used to provide a better understanding of the biosorption mechanism. According to the experimental data, the presence of zinc sulfate in the solution affected less the efficiency of dye removal than the other salts. The model that better described the kinetic data was pseudo-second order and the model, which showed a better isotherm data fitting was Dubinin-Radushkevich. This model suggests the occurrence of a chemical mechanism in the biosorption process. The analyses of Mid-infrared attenuated total reflectance (MIR-ATR), was carried out to characterize the interaction of the biomasses with the dye, and showed the functional groups that were probably involved in the biosorption process: C-O, C-H, C=O and C=C. Data from EDS (energy dispersive x-ray detector) of the biosorbents indicated that differences in chemical elements composition between yeast biomass and rice hulls are mainly characterized by nitrogen, silicon, calcium, phosphorus and sodium. Evaluating all the results from the biosorption studies, it is possible to affirm that chemically modified yeast biomass and rice hulls are potential biosorbents of the reactive blue dye in aqueous environments.

Keywords: Biosorption, Rice hulls, *Saccharomyces cerevisiae*. Textile wastewater

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma das principais etapas realizadas neste trabalho .....	38
<b>Figura 2</b> Etapas de processamento da biomassa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> esgotada da indústria cervejeira. A) Aspecto da biomassa durante a lavagem com água destilada, B) Levedura úmida e C) Levedura seca por liofilização. .	40
<b>Figura 3.</b> Aspecto da biomassa de casca de arroz seca antes (A) e após (B) o processo de trituração para uso como biossorvente. ....	41
<b>Figura 4.</b> Aspecto das biomassas das leveduras liofilizadas. A) Biomassa antes da modificação química; B) Biomassa após o processo de modificação química; C) Biomassa modificada quimicamente após o processo de biossorção do corante. ....	45
<b>Figura 5.</b> Aspecto da biomassa de casca de arroz triturada. A) Biomassa antes da modificação química; B) Biomassa após o processo de modificação química, C) Biomassa modificada quimicamente após o processo de biossorção. ....	45
<b>Figura 6.</b> Representação gráfica da taxa de remoção do corante azul reativo (% média/desvio padrão) pelas biomassas de casca de arroz e levedura sem tratamento (Bruto) e após tratamento químico alcalino (NaOH) e ácido (HCl).	48
<b>Figura 7.</b> Solução corante residual do processo de biossorção em diferentes pH utilizando levedura como biossorvente. A) pH 7,0 B) pH 6,0 C) pH 5,0 D) pH 4,0 E) pH 3,0.....	52
<b>Figura 8.</b> Solução corante residual do processo de biossorção em diferentes pH utilizando casca de arroz como biossorvente. A) pH 7,0 B) pH 6,0 C) pH 5,0 D) pH 4,0 E) pH 3,0.....	52
<b>Figura 9.</b> Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos do corante Azul Hegn em levedura <b>(a)</b> e casca de arroz <b>(b)</b> . ....	55
<b>Figura 10.</b> Representação gráfica do modelo cinético pseudo-segunda ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos do corante Azul Hegn em levedura <b>(a)</b> e casca de arroz <b>(b)</b> . ....	56
<b>Figura 11.</b> Representação gráfica do modelo de Langmuir em levedura (a) e casca de arroz (b). Concentração inicial do corante: 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C. ....	59

<b>Figura 12.</b> Representação gráfica do modelo de Freundlich em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ nas concentração do corante: 50 mg L <sup>-1</sup> ; 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.....	60
<b>Figura 13.</b> Representação gráfica do modelo de Temkin em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por $q_e$ versus $\ln C_e$ nas concentração do corante: 50 mg L <sup>-1</sup> ; 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.....	61
<b>Figura 14.</b> Representação gráfica do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por $\ln q_e$ versus $\epsilon^2$ nas concentração do corante: 50 mg L <sup>-1</sup> ; 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.....	63
<b>Figura 15.</b> Espectros de infravermelho de levedura. O gráfico <b>1</b> demonstra todo o espectro obtido; o gráfico <b>2</b> entre 640 e 2000 cm <sup>-1</sup> Legenda: <b>Padrão</b> (Levedura controle- sem tratamento); <b>HCl</b> (Levedura modificada em HCl); <b>HCl corante</b> (Levedura modificada em HCl após a biossorção) e <b>corante</b> (Corante Azul Hegn).....	64
<b>Figura 16.</b> Espectros de infravermelho de Casca de arroz. O gráfico <b>1</b> demonstra todo o espectro obtido; o gráfico <b>2</b> entre 640 e 2000 cm <sup>-1</sup> . Legenda: <b>Padrão CA</b> (Casca de arroz controle - sem tratamento); <b>CA NaOH</b> (Casca de arroz modificada em NaOH); <b>CA NaOH Corante</b> (Casca de arroz modificada em NaOH após a biossorção) e <b>Corante</b> (Corante Azul Hegn) .....	66
<b>Figura 17.</b> Fotomicrografia das leveduras com aproximação de 20 mil vezes, obtida no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018). (a) Leveduras após secagem; (b) Levedura controle (c) Levedura (HCl) antes da biossorção (d) Levedura após a biossorção.....	68
<b>Figura 18.</b> Fotomicrografias das amostras de casca de arroz com aproximação de 20 mil vezes, obtida no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018). (a) Casca de arroz após trituração; (b) Casca de arroz controle (c) Casca de arroz (NaOH) antes da biossorção (d) Casca de arroz após a biossorção. ....	69
<b>Figura 19.</b> Curva analítica obtida pelo ajuste linear dos dados de absorbância e concentração do corante.....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Sais adicionados à solução corante e as respectivas concentrações. .....	43
<b>Tabela 2.</b> Influência do pH nas taxas de remoção do corante azul reativo por leveduras e cascas de arroz modificadas quimicamente. ....	50
<b>Tabela 3.</b> Influência na remoção de corante têxtil com adição de diferentes sais, em pH ajustado e não ajustado. Média dos dados em porcentagem (%) de remoção. ....	53
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos a partir dos estudos de bioissorção de corantes em levedura e casca de arroz. ....	57
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para a bioissorção de corante em levedura e casca de arroz. ....	58
<b>Tabela 6.</b> Resultado da análise de EDS da composição química da levedura	70
<b>Tabela 7.</b> Resultado da análise de EDS da composição química da casca de arroz. ....	70
<b>Tabela 8.</b> Resultado da análise de EDS da composição química do corante Azul Hegn. ....	70

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral .....	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1	Corante têxtil .....	18
3.2	Adsorção.....	20
3.3	Biossorção.....	21
3.3.1	Fatores que interferem na biossorção.....	22
3.3.2	Vantagens e desvantagens da biossorção.....	23
3.4	Material biossorvente.....	24
3.4.1	Levedura <i>Saccharomyces</i> spp. ....	25
3.4.2	Casca de arroz.....	27
3.5	Técnicas de caracterização do material biossorvente.....	29
3.6	Cinética de biossorção .....	30
3.7	Isoterma de biossorção .....	32
4	METODOLOGIA .....	38
4.1	Reagentes .....	38
4.2	Solução corante.....	39
4.3	Biomassas de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> e casca de arroz.....	39
4.4	Preparo dos Biossorventes: modificação química da levedura e casca de arroz	41
4.5	Estudos do efeito do pH .....	42
4.6	Estudo do efeito dos sais no processo biossortivo .....	42
4.7	Estudo Cinético e de Isotermas .....	43
4.7.1	Cinética de biossorção .....	43
4.7.2	Isotermas de biossorção .....	44
4.8	Caracterização dos biossorventes.....	46
4.8.1	Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR) .....	46
4.8.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....	46
4.9	Métodos analíticos.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48

5.1	Modificação química .....	48
5.2	Efeito do pH e Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	50
5.3	Efeito de sais .....	53
5.4	Cinética de bioissorção .....	54
5.5	Isotermas de bioissorção .....	57
5.6	Espectroscopia de Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR) .....	63
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersa (EDS) .....	67
6	CONCLUSÃO .....	72
7	REFERÊNCIAS .....	76

## 1 INTRODUÇÃO

Uma grande diversidade de corantes sintéticos é utilizada nas indústrias têxteis, alimentícia, de fabricação de papel e na indústria cosmética. Muitos desses corantes, em especial os corantes têxteis, são considerados perigosos devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade (GUPTA et al., 2015).

A indústria têxtil utiliza vários processos os quais produzem grandes quantidades de efluentes coloridos. Durante o processo de tingimento entre 15-50% da concentração original dos corantes que não se ligam ao tecido são liberados para o esgoto (TAHA et al., 2015).

O problema principal desses efluentes é a difícil biodegradabilidade, considerando os diferentes compostos principais e componentes adicionais que os compõem. Os efluentes têxteis podem apresentar em sua composição, por exemplo, corantes reativos hidrolisados, substanciais quantidades de álcalis e alta concentração de sulfato de zinco e cloreto de sódio. Em geral um efluente típico de uma indústria têxtil de algodão é caracterizado por níveis elevados de Demanda Química de Oxigênio (DOQ), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), cor e pH (SAHA et al., 2017).

Corantes em tecidos são projetados para serem resistentes à luz ultra violeta e outros fatores ambientais, por isso, constituem um grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos degradativos. Diversos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos, como precipitação, floculação, coagulação, adsorção por carvão ativado e oxidação (DOUMIC et al., 2015). Alguns desses processos apresentam custo elevado e outros eficiência limitada.

Nas últimas décadas, houve um aumento no interesse por processos biotecnológicos, visando diminuir o alto custo do tratamento destes efluentes e que sejam realmente eficientes (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

A adsorção é um dos mais eficientes processos, sendo o carvão ativado o material de maior uso, devido à grande área superficial, estrutura microporosa e elevada capacidade de adsorção (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Entretanto, seu uso em escala industrial como adsorvente encarece o

processo. Dessa maneira, o uso de materiais adsorventes com menor valor de mercado é uma alternativa para redução deste custo, como por exemplo biossorventes de resíduos agroindustriais, além de biomassa microbiana como bactérias, fungos e algas (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

As leveduras e a casca de arroz são biomassas de origens diferentes que apresentam grande potencial de reaproveitamento como subprodutos da agroindústria. A levedura, esgotada do processo de fermentação alcoólica da produção de cerveja, é o segundo maior subproduto desse setor industrial. O Brasil é quinto maior produtor de cerveja no mundo (CETESB, 2015). A levedura pode acumular uma ampla gama de metais pesados em diversas condições externas no processo de biossorção (CETÓ et al., 2013).

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial, decorrente do beneficiamento das indústrias arroseiras (REGI, 2016). A região Sul do Brasil é a maior produtora de arroz, isso ocorre devido aos fatores como: clima e sazonalidade (EMBRAPA). Por ser o subproduto mais abundante gerado, a casca também é considerada o resíduo mais poluente, devido a sua demorada degradação natural. Pode ser preocupante em alguns locais do país, principalmente na região Sul, em virtude do grande volume produzido (NASCIMENTO et al., 2015).

A geração desses resíduos na região torna necessária a criação de novas alternativas para o aproveitamento dessa biomassa industrial e agroindustrial, em função dos prejuízos ambientais causados pelo descarte inadequado na natureza. Por isso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aproveitar este subproduto para diferentes finalidades, como por exemplo, para remoção de corantes têxteis (FIORITI, 2012).

Nesse contexto, a biossorção possibilita não só a reutilização de resíduos que seriam perdidos no descarte, mas também reflete uma opção para o reaproveitamento de biomassas com grandes potenciais, agregando valores sustentáveis, dentro do setor produtivo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial das biomassas de *Saccharomyces cerevisiae* e casca de arroz como biossorventes de corante têxtil por batelada.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência da modificação química das biomassas, do pH da solução corante e da adição de sais no processo biossortivo.
- Realizar os estudos cinéticos da biossorção do corante
- Avaliar o processo da adsorção do corante, através da construção de isotermas mediante ao ajuste dos dados experimentais
- Avaliar o possível envolvimento dos grupos funcionais presentes na biomassa, da levedura e da casca de arroz, no processo de biossorção através da análise de Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR-ATR).
- Caracterizar as biomassas durante os processos de biossorção por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise com detectores de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corante têxtil

São compostos orgânicos cuja a finalidade é conferir coloração de um determinado substrato. São geralmente estáveis e de difícil degradação, e estima-se que cerca de 15% da produção mundial é perdida para o ambiente durante a síntese. Esta perda representa um lançamento de 1,2 toneladas por dia dessa classe de compostos para o meio ambiente (SADEGH; SHAHRYARI; MASJEDI, 2016). Devido à sua estrutura química, os corantes são resistentes a descoloração quando expostos à luz, água e produtos químicos.

Corantes reativos são os mais utilizados na indústria têxtil. Esses tipos de corantes são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e possuem grupos reativos, que são capazes de formar ligações covalentes entre corante e fibra (SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012).

Os corantes reativos são altamente solúveis em água devido a moléculas poli aromáticas, o que significa que sua adsorção em sólidos é relativamente pobre (GUPTA et al., 2015). Corantes têxteis são geralmente resistentes à degradação microbiana. Além dos grupos substituintes que permitem a fixação de corantes nas fibras, sua molécula possui uma estrutura aromática que absorve a luz (grupo cromogênico).

A remoção desses corantes de efluentes têxteis é de grande preocupação, porque tal descarga pode tornar a água prejudicial para a saúde pública, tanto quanto para uso doméstico, comercial, industrial e agrícola (GUPTA et al., 2015).

Corantes reativos são geralmente baseados em cromóforos azo combinados com diferentes tipos de grupos reativos, os quais interagem com os grupos ativos na superfície celular da casca de arroz, como por exemplo a quitina, ácidos polissacarídios, lipídios e amino ácidos (KUMAR; KUMAR; PANDEY, 2014).

O pH influencia tanto os sítios de ligação do corante na superfície da célula quanto a química da água. Uma maior eficiência em valores de pH

baixos pode estar relacionada devido a atração eletrostática entre esses ânions carregados negativamente e as cargas positivas na superfície celular (NASCIMENTO et al., 2015).

A taxa volumétrica extremamente alta de efluente industrial descartada, em combinação com o aumento do rigor da legislação, faz com que a pesquisa de tecnologias apropriadas de tratamento seja uma prioridade.

Segundo a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, alterada pela resolução 410/2009 e pela 430/2011 do CONAMA: “Art 14. As águas doces de classe 1 condições e padrões, corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes; Art 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, à exceção do seguinte: I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais; Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.” (“Resolução n”, 2011).

Os processos de tratamento de efluente têxtil, assim como de água potável, são uma das principais condições para o desenvolvimento, o crescimento da economia e manutenção da saúde. É fundamental desenvolver e implementar tecnologias inovadoras para o tratamento de efluente com altas eficiências e baixo consumo de energia (SAHA et al., 2017). A descarga de efluentes altamente coloridos de indústria têxtil em corpos d'água naturais são esteticamente desagradável (KHARUB, 2012).

Métodos para remoção da cor de efluente têxtil têm recebido enorme atenção. De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotométricamente, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. Assim, através da comparação direta entre absorvância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto (DOUMIC et al., 2015).

Existem vários métodos de tratamentos físico-químicos convencionais para efluentes contendo corantes têxteis, porém, a maioria não resulta na

remoção adequada da carga poluente. Além disso, outros métodos físico-químicos não convencionais, como coagulação-floculação, adsorção, filtração por membranas e processo de oxidação avançada (AOP) são eficazes para o tratamento de corantes têxteis, mas não atraentes por muitas razões a nível industrial (ONG et al., 2014).

A coagulação-floculação é ineficaz no tratamento de corantes têxteis. Processos avançados de oxidação, exigem alto custo de manutenção, substituição frequente de produtos químicos oxidantes, insumos de energia para tratamento UV e compostos intermediários ainda tóxicos podem se formar. Enquanto que a filtração por membranas requer alto custo de investimento inicial e manutenção, devido às incrustações (STOLZ, 2001). O método de tratamento biológico para os efluentes de corantes têxteis é tecnicamente atraente, ecológico e proporciona uma alternativa rentável em relação aos outros métodos. Uma grande variedade de microrganismos têm sido relatados pelo seu potencial para descolorir e degradar estes corantes tóxicos (HUANG; FU; LIU, 2014).

### **3.2 Adsorção**

A adsorção é um processo de transferência de fase utilizado em fluidos (gases ou líquidos). No tratamento de efluentes, a adsorção atua como um processo de remoção eficiente para uma multiplicidade de solutos. As moléculas ou íons são removidos da solução aquosa por adsorção sobre superfícies sólidas (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

As superfícies sólidas são caracterizadas por sítios ativos ricos em energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente, devido à sua especificidade eletrônica e propriedades espaciais. Tipicamente os locais ativos têm energias diferentes (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O material que fornece a superfície para adsorção é referido como adsorvente; as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Ao alterar as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração,

temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é chamado dessorção (WORCH, 2012). Uma vez que a adsorção é um processo de superfície, a área da superfície é um parâmetro chave de qualidade de adsorventes.

Uma técnica eficiente para o tratamento de efluente contendo corantes é o uso do carvão ativado como adsorvente, no entanto, este material tem custo elevado o que impossibilita a ampla aplicação (NADEEM et al., 2015; ALBADARIN; MANGWANDI, 2015).

### **3.3 Biossorção**

O processo de adsorção que utiliza materiais de origem biológica é denominado de biossorção. A biossorção é uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de corantes. Diferentes tipos de materiais vêm recebendo atenção e possibilitando não só a reutilização, que seria perdida no descarte, mas também uma opção para o reaproveitamento de biomassa com grandes potenciais, agregando valores sustentáveis, dentro do setor produtivo (ALBADARIN; MANGWANDI, 2015).

A biossorção pode ser realizada em uma ampla gama de valores de pH, 3 - 9, e de temperatura, 4 - 90 ° C. O tamanho de partícula ótimo de biossorvente deve estar entre 1 e 2 mm (XIE et al., 2013).

Este processo não requer um alto investimento de capital, portanto, os custos operacionais são econômicos. Além disso, os materiais biológicos são muitas vezes baratos e podem ser obtidos a partir de resíduos agroindustriais ou de resíduos industriais (ALBADARIN; MANGWANDI, 2015).

Existem grandes conjuntos de biomateriais, disponíveis na natureza, que têm sido empregados como biossorventes para a remoção de poluentes. Todos os tipos de biomassa, microbiana, vegetal e animal, e seus produtos derivados, têm recebido grande interesse com relação ao seu uso como biossorventes para diversas substâncias (WITEK-KROWIAK; HARIKISHORE KUMAR REDDY, 2013).

Nos últimos anos a atenção tem sido dirigida para os materiais de resíduos agrícolas, polissacarídeos e biomateriais residuais de origem industrial (RASHID et al., 2016).

### **3.3.1 Fatores que interferem na bioissorção**

A crescente conscientização ambiental ocorrida na década de 1970 levou à busca de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos (KANAMANDI et al., 2016). Dentre estas tecnologias, grande atenção foi dirigida à bioissorção, devido ao possível potencial de interação entre poluentes orgânicos e materiais biológicos. As definições mais aceitas internacionalmente para o termo bioissorção foram apresentadas por AKSU (2005).

De acordo com AKSU (2005), a bioissorção é a captação passiva de um poluente contido em um meio aquoso utilizando a biomassa “morta” ou inativa de determinado microrganismo. Em uma definição mais científica, este mesmo autor descreve a bioissorção como o termo utilizado para indicar uma série de processos metabólicos independentes (adsorção física ou química, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem essencialmente na parede celular (AKSU, 2005).

O processo de bioissorção envolve uma fase sólida (adsorvente, bioadsorvente e ou material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma ou mais espécies dissolvidas a serem bioadsorvidas (adsorbato). Devido à grande afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato, este último é atraído e ligado ao bioadsorvente por diferentes mecanismos. O processo continua até o equilíbrio entre a quantidade de adsorbato ligada no bioadsorvente e a quantidade de adsorbato remanescente na solução. O grau de afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato determina esta distribuição entre as fases sólida e líquida (DAS et al., 2008).

### 3.3.2 Vantagens e desvantagens da biossorção

Como a maioria das técnicas, operações ou processos que visam o tratamento de efluentes, a biossorção possui vantagens e desvantagens. As principais vantagens da biossorção em relação às operações convencionais são o baixo custo do bioadsorvente (o custo do bioadsorvente é baixo, visto que geralmente é obtido de materiais abundantes e/ou residuais), a não geração de lodo (a biossorção não gera um problema secundário de tratamento de resíduos), o potencial de regeneração e reuso do bioadsorvente, a possibilidade de recuperação dos poluentes sem perda das características, além da alta eficiência e curto tempo de processo (VOLESKY, 1999).

Por outro lado, as desvantagens são a necessidade de dessorção para o posterior reuso do bioadsorvente, devido à saturação inicial, e o potencial limitado para o melhoramento biológico do processo (engenharia genética), visto que as células não estão metabolizando (DAS et al., 2008).

A remoção de corantes de efluentes por adsorção tem sido bastante relatada. Uma variedade de adsorventes tem sido empregada, destacando-se carvão ativo, turfa, sílica, alumina, celulose, quitina e quitosana (GOHARI et al., 2013). Atualmente, existe uma busca constante por adsorventes de baixo custo, o que leva a um interesse crescente pelos resíduos da agricultura, bem como pela biomassa microbiana – bactérias, fungos e algas (SONG et al., 2014).

Biossorção pode se referir a um “processo onde se utiliza sólidos de origem vegetal ou microorganismos na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido” (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). O processo se refere à retirada de resíduos tóxicos que podem ser de um ecossistema aquático. Esse fenômeno pode ocorrer por adsorção à parede celular dos microorganismos ou outros substratos que permitam a deposição do corante, e também, pela absorção intracelular destas substâncias, que venham a ter afinidade com organelas ou estruturas existentes dentro da célula (ACEVEDO et al., 2015).

Recentemente, muitos estudos mostram que a biossorção pode ser uma alternativa viável aos métodos físico-químicos e, entre os diversos tipos de

biomassa pesquisados, resíduos lignocelulósicos e os fungos se mostram apropriados para o processo (ACEVEDO et al., 2015).

O tamanho dos poros do adsorvente desempenha um papel importante na eficiência do processo de adsorção, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser equivalente ao tamanho dos poros. Caso contrário, a molécula não consegue se aproximar dos sítios de adsorção, permanecendo livre em solução (MULLER, 2008).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material.

### **3.4 Material biossorvente**

Entre os materiais biossorbentes, destacam-se: bactérias, cianobactérias (LI et al., 2017), algas (UTOMO et al., 2016) e leveduras, estas têm atraído a atenção devido ao seu bom desempenho, baixo custo e disponibilidade (STAFUSSA et al., 2016).

Além dos biossorbentes de origem microbiana, outros biomateriais têm recebido grande interesse, são os resíduos agrícolas como: o bagaço de cana de açúcar, serragem, folhas, casca de plantas, casca de coco e casca de arroz (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O aproveitamento de biomassa morta de resíduos agroindústrias no processo de biossorção não requer nutrientes para o seu crescimento, e não possuem preocupações com toxicidade do meio. As células mortas são facilmente armazenadas, podem ser usadas por longos períodos de tempo e ainda existem técnicas capazes de remover os contaminantes da biomassa para reutilizá-la (EL-GENDY et al., 2015).

Em contra partida a biomassa viva é limitada, podendo apresentar problemas relacionados à toxicidade. Sendo assim, biomassas mortas são

mais vantajosas em comparação a biomassas vivas (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Para que o processo de adsorção cumpra com a proposta de reduzir o impacto ambiental, o material adsorvente deve ser efetivo, renovável, abundante e deve precisar do mínimo processamento antes da utilização. Subprodutos da indústria fermentativa têm recebido atenção principalmente pela questão econômica, uma vez que são gerados em grandes quantidades (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016).

Subprodutos da agroindústria ricos em celulose, hemicelulose e lignina também têm recebido atenção, principalmente pela questão econômica, uma vez que são gerados em grandes quantidades (ZHANG et al., 2014).

É importante ressaltar que esses resíduos podem ser utilizados *in natura* ou com a superfície modificada para introdução ou liberação de sítios ativos capazes de melhorar a sua eficiência, ou ainda, aumentar sua capacidade de adsorção (CHEN et al., 2016).

#### **3.4.1 Levedura *Saccharomyces* spp.**

As leveduras são organismos eucarióticos predominantemente unicelulares pertencentes ao reino Fungi, domínio Eukarya. Sua reprodução vegetativa se faz geralmente por gemulação ou brotamento. As leveduras cervejeiras catabolizam os açúcares mais simples em dois caminhos metabólicos: via respiratória e via fermentativa (CETÓ et al., 2013).

No início, sob condições de aerobiose, elas oxidam as moléculas simples de açúcar e produzem gás carbônico, água e energia. Quando o oxigênio acaba, as leveduras utilizam a via fermentativa, onde, em anaerobiose, fermentam uma molécula simples de açúcar produzindo duas moléculas de etanol, duas de gás carbônico e energia (STAFUSSA et al., 2016).

A biomassa da levedura *Saccharomyces* spp. é o segundo maior subproduto da indústria cervejeira. Esse subproduto pode ser utilizado pela

indústria para fabricação de ração animal (FERREIRA, 2010), no entanto, outras aplicações alternativas não são descartadas.

As células de levedura possuem capacidade de acumular uma ampla gama de metais pesados em diversas condições externas. Assim, elas também constituem uma alternativa de tratamento de águas residuais, onde a rentabilidade é a atração principal (CETÓ et al., 2013).

A adsorção de íons metálicos de soluções aquosas a partir da biomassa ocorre através de interações com grupos funcionais (proteínas, lipídeos e carboidratos), que formam a parede da célula (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Para maximizar a eficiência da biomassa, a identidade dos grupos funcionais responsáveis pela ligação de metais é muito importante (GOHARI et al., 2013). As leveduras são de grande importância econômica. Como agentes biológicos da fermentação alcoólica, as leveduras participam na preparação de alimentos (pão, biscoitos, fermento de padaria) e de bebidas (cerveja, vinho e destilados), assim como na produção de outras substâncias de importância industrial (biocombustível, etanol e vitaminas) (FERREIRA, 2010).

#### **3.4.1.1 Modificações do material biossorvente – Levedura**

As biomassas provenientes de descartes industriais, requerem alguns tipos de tratamentos que auxiliem na exposição ou ativação dos sítios de ligação, presentes na superfície do material biossorvente, aumentando sua capacidade de sorção (RASHID et al., 2016). Células degradadas por algum tipo de tratamento podem oferecer maior área de superfície e expor componentes intracelulares e novos sítios de ligação exteriorizados, devido à destruição das membranas celulares (MAHMOUD, 2014).

Os métodos físicos incluem tratamento a vácuo, liofilização, aquecimento, autoclavagem e rompimento mecânico. Os métodos químicos incluem tratamentos com reagentes orgânicos ou inorgânicos, tais como soluções ácidas (ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico), básicas (hidróxido de sódio e carbonato de sódio) e compostos orgânicos (formaldeído,

metanol e etilenodiamina) (RASHID et al., 2016). Os tratamentos físicos são mais simples e menos custosos, porém, geralmente são menos efetivos do que as modificações químicas (MADEROVA et al., 2016).

Segundo autores, estudos com bio sorção demonstraram que a biomassa modificada HCl apresenta bom desempenho na ligação com o cobre. Outros estudos conduzidos com outras biomassas microbianas também demonstram o aumento na capacidade bio sorativa após modificações químicas (YU et al., 2015), elucidando a importância dos pré-tratamentos na eficiência de sorção de materiais bio sorventes (ZHANG et al., 2016).

### **3.4.2 Casca de arroz**

A biomassa casca de arroz é um resíduo agroindustrial decorrente do beneficiamento das indústrias arrozeiras. A produção para a safra nacional foi de 10,8 milhões de toneladas (REGI, 2016), e devido a sua alta dureza, elevado teor de sílica, fibrosidade e natureza abrasiva, leva a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste.

A casca de arroz pode reaproveitada dentro da própria usina. O uso como combustível auxilia na geração de calor para a parborização dos grãos, e cinza proveniente da queima é usada para estabilização de solos e aterros sanitários. E devido ao seu elevado teor de óxido de silício, pode ser também co-processada na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários (KUMAR; KUMAR; PANDEY, 2014).

A casca de arroz é um composto lignocelulósico constituído principalmente por celulose (35%), hemicelulose (25%), lignina (20%), cinza (incluindo a sílica 17%) e proteína bruta (3%), composição esta que varia de acordo com o tipo de solo (CHAKRABORTY; CHOWDHURY; DAS SAHA, 2011).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose que contém até 15.000 unidades de  $\beta$ -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 carbono-carbono e por

ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (NASCIMENTO et al., 2015).

Os compostos hemicelulósicos compreendem os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa e consiste em cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose e galactose (GUNAWAN et al., 2017).

A lignocelulose é um composto abundante da biosfera, chegando a aproximadamente 50% da biomassa do mundo (SAINI; SAINI; TEWARI, 2015). Ela está presente sob a forma de madeira e fibras vegetais, sendo produzida em grandes quantidades pelas atividades agrícolas (ISIKGOR; BECER, 2015).

Diversos materiais lignocelulósicos têm sido avaliados para a remoção de corantes em efluentes têxteis. Esse processo pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados, os quais funcionam como sítios de adsorção e existem tanto na matriz celulósica propriamente dita como nas espécies a ela associadas, como por exemplo, a hemicelulose e a lignina (ZHANG et al., 2014).

#### **3.4.2.1 Modificações do material bioissorvente – Casca de arroz**

Diversos tratamentos térmicos e modificações químicas de diferentes tipos, como por exemplo, bases e soluções de ácido orgânico, agentes oxidantes, podem ser aplicados para melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade dos adsorventes (SONG et al., 2014).

Os bioissorventes geralmente são preparados a partir de biomassa naturalmente abundante por inativação, após pré-tratamento com ácidos ou base, a biomassa é seca, passando em seguida por um processo de moagem simples, fornecendo partículas de bioissorvente estáveis e com granulometria desejada (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O aumento da taxa de sorção depende do tratamento e da casca de arroz. O tratamento em soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) quebra a associação covalente entre componentes de lignocelulose, hidrolisa a

hemicelulose e despolimeriza a lignina. Os fatores morfológicos, moleculares e supramoleculares, propriedades da celulose, alterações na cristalinidade, estrutura, acessibilidade, rigidez, estrutura celular unitária e orientação de fibrilhas em fibras celulósicas influenciam o tratamento (CHAKRABORTY; CHOWDHURY; DAS SAHA, 2011).

O tratamento com NaOH melhora as propriedades químicas da celulose, tais como durabilidade estrutural e capacidade de troca iônica natural. O tratamento com NaOH remove gorduras naturais e ceras das superfícies de fibras de celulose que influenciam negativamente no processo de adsorção (ASHRAFI; KAMANI; MAHVI, 2016).

A casca de arroz modificada com NaOH pode ser empregada como um adsorvente para remoção de corantes como azul básico 41 (ASHRAFI et al., 2016), vermelho 81 e azul de metileno (ASHRAFI; KAMANI; MAHVI, 2016), cristal violeta (CHOWDHURY; CHAKRABORTY; SAHA, 2013) a partir de soluções aquosas.

A casca de arroz modificada por tratamento alcalino usando NaOH para a adsorção do corante de solução aquosa melhora as condições do processo, mas para isso deve-se correlacionar os fatores principais no processo de adsorção, como pH (2-9), concentração inicial do corante (ASHRAFI et al., 2016).

### **3.5 Técnicas de caracterização do material biossorvente**

A Espectroscopia no Infra vermelho médio (MIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS), são técnicas utilizadas para a caracterização de biossorventes. Essas técnicas permitem a caracterização morfológica do biossorvato (MEV), a identificação de elementos químicos que compõe (MEV-EDS) e a descrição dos grupos funcionais presentes nas macromoléculas que podem interagir com o sorbado (HAAFIZ et al., 2014).

A MIR-ATR é uma técnica fundamentada na absorção da radiação infravermelha de moléculas presentes em uma amostra, possibilitando a caracterização de seus grupos funcionais. É um método rápido, efetivo e

requer uma quantidade pequena de biomassa para a identificação de seus grupos funcionais (HUCK, 2015). Os grupos funcionais de uma molécula são reconhecidos através das interpretações dos espectros de absorção. As estruturas químicas e orientações tridimensionais das moléculas são responsáveis constituir diferentes absorções da radiação infravermelha, dependendo da natureza das ligações (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS) são técnicas que podem ser usadas para investigar a morfologia superficial do bioissorvente antes e depois da bioissorção de íon metálico, esta técnica permite avaliar as alterações morfológicas da superfície da biomassa. A microscopia eletrônica técnica avalia qualitativamente as mudanças que ocorrem na estrutura da parede celular da biomassa, após a bioissorção do sorbato (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

### **3.6 Cinética de bioissorção**

A cinética de bioissorção é um estudo que oferece interpretações sobre a captação do bioissorvato e sobre o controle da mesma. Os modelos cinéticos são capazes de prever o comportamento de sistemas em maiores detalhes, contudo, estes requerem o conhecimento de parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente através de variações nas condições experimentais e nas propriedades do bioissorvente (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013).

Os modelos cinéticos se relacionam com a concentração do bioissorvato e tempo de agitação. A concentração do bioissorvato em solução decresce com o tempo, até atingir um valor constante. Nesta condição, a quantidade do bioissorvato que está sendo bioissorvida pelo bioissorvente se encontra em equilíbrio dinâmico (NGUYEN; YOU; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, 2017).

O tempo necessário para alcançar este estágio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade do bioissorvato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio, em condições de operação

estabelecidas. É possível calcular, também, a massa de biossorvato retido por unidade de massa de matéria biossorvente ( $q_t$ ) no tempo  $t$  ( $\text{mg/g}^{-1}$ ) (DABROWSKI, 2001).

O modelo cinético pseudo-primeira ordem de Langergren (1898), descreve a adsorção de sistemas líquido-sólido baseado na capacidade do sólido. Além disso, na maioria dos casos, esta equação é apenas apropriada para os 20 e 30 minutos iniciais do tempo de contato (VETENSKAP-; SAFETY; A-, 2005).

A equação de pseudo-segunda ordem foi inicialmente proposta por (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984), para a remoção de metais pesados da água. A fim de examinar os mecanismos de controle do processo de adsorção, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é utilizado para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HAMAYUN et al., 2014). A equação que representa o modelo pseudo-primeira ordem é apresentada na Equação 1 e o modelo pseudo-segunda ordem na Equação 2:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{K_1}{2,303} t + \log(q_e) \quad \text{Eq. 1}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. 2}$$

onde:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorvente adsorvido no equilíbrio e em qualquer  $t$  (min), respectivamente; e  $K_1$  e  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \times \text{min}$ ) são as constantes da taxa da equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

A escolha do melhor modelo pode ser feita com base na comparação entre os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (NGUYEN; YOU; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, 2017).

### 3.7 Isoterma de biossorção

As isotermas de biossorção indicam a capacidade de sorção de um determinado biossorvente, elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (ADESOLA BABARINDE, KEMI OGUNDIPE, KIKELOMO TOBI SANGOSANYA, 2016).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: coloca-se o adsorvente em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido, com diferentes massas de adsorvente, até atingir o equilíbrio. Após a separação, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em  $\text{mg g}^{-1}$ ) (CHEN, 2015). Os gráficos, assim obtidos, são as isotermas e podem se apresentar de diversas formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção, como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (CONNEY, 1999).

Geralmente, o tempo ótimo de contato e as melhores condições operacionais determinadas pelos testes de cinética são usados para o estudo de isotermas. Então, ao agitar uma massa de material biossorvente com volumes de solução com concentrações crescentes de soluto em uma determinada temperatura, as amostras terão o seu equilíbrio atingido após um período de tempo. Nesta situação, o soluto terá uma distribuição definida entre as fases sólida e líquida. A partir desse processo, é possível construir isotermas de adsorção relacionando a capacidade de sorção do sólido com a concentração residual do soluto a uma dada temperatura (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Existem vários modelos de isotermas utilizados para modelar o processo de adsorção, tais como Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin Radushkevich (CHEN, 2015).

O modelo de isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma

reação química e que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas (LANGMUR, 1918). A Isoterma Langmuir é representada pela Equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_0 K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 3}$$

Em que,  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio na fase fluida e  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. O parâmetro  $q_0$  (limite de saturação  $\text{mg g}^{-1}$ ) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (constante de Langmuir) ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção.

A isoterma der Langmuir pode ser linearizada, obtendo – se a Equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad \text{Eq. 4}$$

4

Um outro parâmetro importante do modelo isotérmico de Langmuir é o termo "RL", que é uma constante adimensional e chamado de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, e é representada pela Equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 5}$$

5

Onde,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) expressa concentração inicial adsorvido em solução aquosa,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir. O parâmetro  $R_L$  dá importantes sinais sobre a compatibilidade de adsorção para o par adsorvente-adsorvato

selecionado (BERA *et al.*, 2013). Há quatro possibilidades para o valor de  $R_L$  valor:

No caso de  $0 < R_L < 1$ , a adsorção é favorável.

No caso de  $R_L > 1$ , a adsorção é desfavorável.

$R_L = 1$  indica linearidade de adsorção. No caso de  $R_L = 0$ , a adsorção é irreversível.

O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (FREUNDLICH, 1906). A Equação 6 descreve a isoterma de Freundlich:

$$q_{eq} = K_F + C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo que a forma linearizada da isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 7:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. 7}$$

Onde  $K_F$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) e  $n$  são constantes empíricas.  $K_F$  está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente e  $n$  representa a intensidade de adsorção. A adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$ .

A isoterma de Temkin propõe um modelo que considera os efeitos das interações indiretas entre as moléculas de adsorvato. Este modelo parte do princípio que o processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme da energia de ligação, até a um máximo de ligação de energia ( $\Delta L_{max}$ ) e o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com o grau de cobertura, devido as interações adsorvente-adsorvato (TEMKIN; PYZHEV, 1940). A isoterma de Temkin é dada pela Equação 8:

$$q_e = \frac{RT}{b} [\ln(A C_e)] \quad \text{Eq. 8}$$

T: Temperatura absoluta

R: Constante dos gases; 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

A: Constante da isoterma de Temkin L.mg<sup>-1</sup>

b: Constante relacionada para o calor de biossorção (J.g.mol<sup>-2</sup>) Se “b” incrementa com o incremento da temperatura, isso indica uma adsorção endotérmica, e se for o contrário “b” diminui com o incremento da temperatura isso é indicativo de uma adsorção exotérmica (VIJAYARAGHAVAN et al, 2006).

A Equação 8 pode ser expressa na sua forma linear, obtendo-se a Equação 9:

$$q_e = B \ln A + \ln C_e \quad \text{Eq. 9}$$

Tal que, B=RT/b, T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). A constante adimensional B está relacionada com o calor de adsorção. De acordo com a Equação 10, um gráfico de q<sub>e</sub> versus ln C<sub>e</sub> permite a determinação das constantes A e B da isoterma (FARAH *et al.*, 2007).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Baseando-se no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção. A isoterma de Dubinin-Radushkevich pode ser representada pela Equação 10 (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947).

$$q_e = q_s \exp(\beta \varepsilon^2) \quad \text{Eq.10}$$

A forma linear da isoterma pode ser expressa de acordo com a Equação 11:

$$\ln q_{\varepsilon} = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $q_s$  representa a capacidade máxima teórica ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante de modelo Dubinin-Radushkevich (D-R) [ $\text{mol}^2 (\text{kJ}^2)^{-1}$ ],  $\varepsilon$  é o potencial Polanyi, que pode ser calculado pela Equação 12 (ABDELWAHAB; AMIN, 2013):

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_{\varepsilon}}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e T é a temperatura da solução absoluta ( $298,15 \text{ K}$ ) (CHOY *et al.*, 1999). Um gráfico de  $\ln q$  versus  $\varepsilon^2$  é usado para estimar  $q_s$  e a constante  $\beta$ . A constante  $\beta$  representa a energia livre de adsorção (E) e é calculada utilizando a Equação 13 (HAMAYUN *et al.*, 2014):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad \text{Eq. 13}$$

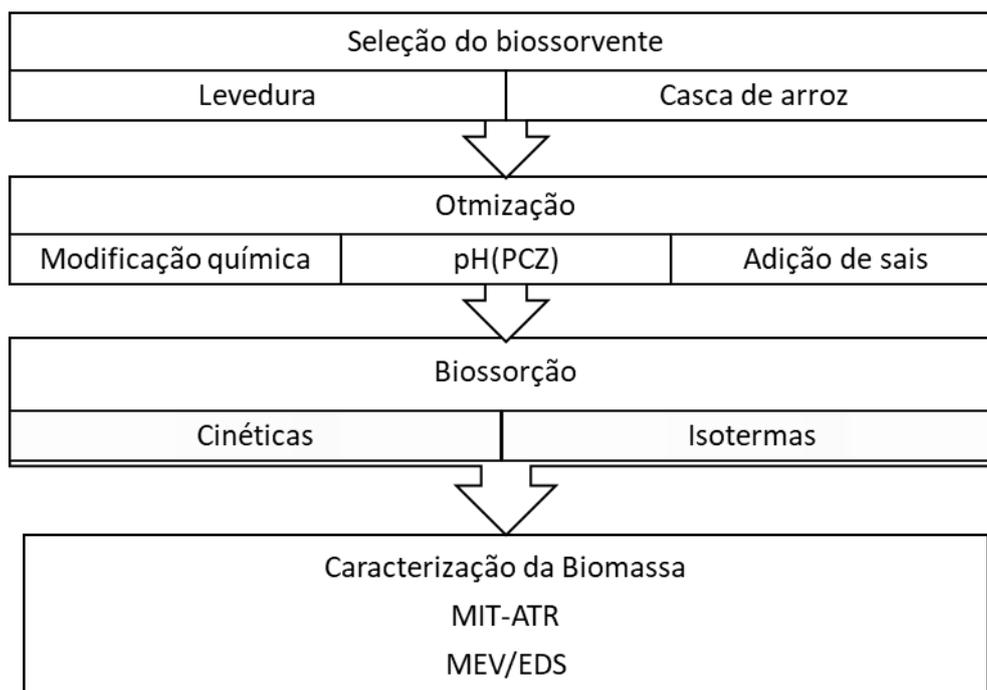
O valor de E pode ser aplicado para determinar se a adsorção ocorre como um mecanismo de adsorção química ou física. Quando E situa-se entre 8 e  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  a adsorção é um processo químico e quando  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  esse processo é físico (MACIEL *et al.*, 2013) Esta isoterma avalia a natureza de

sorção, é mais geral do que a isoterma de Langmuir, já que esta não assume uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante.

Dubinin em 1960 e Radushkevich em 1949 têm reportado que a curva característica de adsorção está relacionada à estrutura porosa do biossorvente (Dubinin, 1965). Os valores da energia de adsorção (KJ/mol) serão relacionados para  $\beta$  (Hobson et al, 1969). A energia livre meia de adsorção, é definida como a variação de energia livre quando um mol de um íon será transferido do infinito, dentro da solução, para a superfície do sólido. Sendo esta energia relacionada com o fenômeno de adsorção que acontece no sistema biossorvente – adsorvato (WANG et al., 2007).

## 4 METODOLOGIA

O fluxograma das principais etapas realizadas neste estudo pode ser visualizado na Figura 1.



**Figura 1.** Fluxograma das principais etapas realizadas neste trabalho

### 4.1 Reagentes

Todos os produtos químicos e solventes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (> 99%). Os solventes e reagentes como ácido clorídrico, hidróxido de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio, sulfato de zinco foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). O Corante Azul Reativo Hegn 135% Dat Imp foi fornecido pela indústria de corante têxtil Quimisa S/A

(Blumenau, SC, Brasil) juntamente com uma ficha de descrição do produto (Apêndice 1).

#### **4.2 Solução corante**

A solução estoque de corante foi preparada com azul reativo em concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, a qual encontra-se na faixa de concentração inferior de corantes reativos em efluentes têxteis (GUPTA et al., 2015). A solução corante foi armazenada em frasco âmbar, recoberto com papel alumínio sem contato com a luz a 4°C. As soluções de diferentes concentrações (10 - 50 mg L<sup>-1</sup>) para curva padrão (Apêndice 2) de azul reativo foi feita usando um espectrofotômetro UV / VIS em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 629 nm.

#### **4.3 Biomassas de *Saccharomyces cerevisiae* e casca de arroz**

A levedura residual de cervejaria, usada na fabricação de cerveja pilsen (cepa ESB de Londres), foi gentilmente cedida por uma Cervejaria de Curitiba (PR, Brasil). O material orgânico foi lavado com água destilada até uma remoção completa do resíduo de cerveja. A biomassa foi separada da água de lavagem por decantação e depois congelada em ultra-congelador a - 80 ° C por 24 h. As amostras foram secas por liofilização (liofilizador LIOTOP-L101 - Brasil) a - 57 ° C e uma pressão de vácuo <20  $\mu$ m, durante 48 h. As leveduras liofilizadas foram embaladas em sacos plásticos a vácuo e armazenadas em freezer a -20°C. A Figura 2 apresenta o aspecto da amostra durante as etapas de processamento.



**Figura 2** Etapas de processamento da biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* esgotada da indústria cervejeira. A) Aspecto da biomassa durante a lavagem com água destilada, B) Levedura úmida e C) Levedura seca por liofilização.

A casca de arroz foi fornecida por uma fazenda experimental de Botucatu (SP, Brasil). O material foi seco em estufa de esterilização e secagem a 60° C durante 24 horas. A casca foi triturada por um Mixer-triturador de alimentos (Britânia®, Brasil) peneirada em peneiras tipo Mesh. As amostras foram selecionadas na granulometria obtida entre as peneiras de abertura de 429 x 850 mm (Mesh >20 e <85). Aproximadamente 250 g deste material foi pesado e colocado em um Erlenmeyer com 300 mL de água deionizada e deixado em agitação por 30 minutos (min). Após este tempo, o líquido foi descartado e as amostras foram secas em estufa a 50 °C por 24 horas. A Figura 3 ilustra o aspecto da biomassa de casca de arroz antes e após o processo de trituração.



**Figura 3.** Aspecto da biomassa de casca de arroz seca antes (A) e após (B) o processo de trituração para uso como bioissorvente.

#### **4.4 Preparo dos Bioissorventes: modificação química da levedura e casca de arroz**

As leveduras e as cascas de arroz foram modificadas por processos químicos em tratamentos ácidos e alcalinos. Para cada biomassa foram suspensos 5 g de biomassa seca em 500 mL de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 5 g em 500 mL de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As suspensões foram agitadas em uma mesa vibradora orbital (MARCONI, MA140, SP, Brasil) a 130 rpm e  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h.

Após todos os tratamentos, as suspensões foram centrifugadas a 6000 rpm por 10 minutos. Em seguida a levedura foi seca por liofilização (LIOTOP-L101 - SP, Brasil) durante 48 h e armazenada a  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . A casca de arroz foi seca em estufa de secagem e esterilização á  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e armazenada em recipiente plástico.

Obteve-se, portanto, três bioissorventes diferentes para cada biomassa: (i) Biomassa não tratada (biomassa sem modificação química, ou seja, biomassa controle); (ii) Biomassa com tratamento ácido (HCl); e (iii) Biomassa com tratamento básico ou alcalino (NaOH).

#### 4.5 Estudos do efeito do pH

O pH da solução corante foi ajustado em 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 pela adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e/ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O processo de bioadsorção em batelada foi realizado com 50 mL das soluções corantes nos diferentes pHs (incluindo um experimento com a solução corante em pH de 6,5, característico da solução sem ajuste) em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 0,5 g de cada biomassa. Os frascos foram submetidos a agitação de 130 rpm em incubadora shaker, por 240 minutos em temperatura de 25°C. Os experimentos foram realizados em duplicata. Nos estudos posteriores de bioadsorção foi utilizada a solução corante no pH que apresentou a melhor taxa de remoção.

O estado elétrico da superfície dos adsorventes foi caracterizado pelo ponto de carga zero (PCZ), realizado de acordo com a metodologia de Vijayakumar et al. (2012). Para isso, foram preparadas soluções aquosas em pH variando de 3,0 a 7,0, em duplicata. A essas soluções foram acrescentados 0,25 g de biomassa. Com auxílio de um pHmetro de bancada foi medido o pH inicial das amostras. Em seguida essas amostras foram mantidas sob agitação contínua em mesa agitadora a 130 rpm, por 2 h, à temperatura ambiente. Após esse período, foi medido o pH final das soluções e construído o gráfico  $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , visando identificar o pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), ou seja, o ponto da curva onde o  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  é igual ao valor de  $\text{pH}_{\text{final}}$ .

#### 4.6 Estudo do efeito dos sais no processo bioadsorativo

Em geral efluentes têxteis são compostos por uma mistura de corantes, outros compostos orgânicos e compostos inorgânicos como cloreto de sódio, sulfato de sódio e sulfato de zinco. O efluente têxtil sintético foi produzido a partir da solução corante azul reativo, conforme metodologia apresentada por Nascimento et al., (2015). É importante ressaltar que não foi objetivo da

pesquisa testar diferentes tipos de efluentes sintéticos, mas apenas simular a situação de carga inorgânica juntamente com corante.

Foram avaliadas três diferentes soluções para cada biomassa em pH ajustado (3,0) e não ajustado (6,5). Os experimentos foram: (i) solução corante com apenas um sal (ii) solução corante na presença de dois sais (iii) solução corante na presença de três sais (mix). Foram utilizados 0,25 g de biomassa em 25 mL de solução corante na presença de sais (três soluções diferentes). A Tabela 2 apresenta as concentrações dos sais que foram utilizados nos experimentos, seguindo as condições do efluente sintético produzido por Nascimento et al. (2015).

**Tabela 1.** Sais adicionados à solução corante e as respectivas concentrações.

Reagentes	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Corante	50
ZnSO <sub>4</sub>	375
NaCl	125
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	375

## 4.7 Estudo Cinético e de Isotermas

### 4.7.1 Cinética de biossorção

Após obtenção das melhores condições dos materiais biossorbitivos e melhores ajustes de pH para a remoção dos corantes, foi realizado o estudo cinético para avaliação do tempo de contato, velocidade do processo de biossorção e determinação do tempo em que o processo adsorptivo entra em equilíbrio.

Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata para cada biossorvente. Em frascos Erlenmeyer de 125 mL foram inseridos o material

bioissorvente com 50 mL de solução corante com a presença de sulfato de zinco e pH já ajustado (3,0). Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, no escuro, em agitação a 130 rpm 25°C, por tempos específicos, 240, 120, 60, 30, 15, 10, 5 e 1 min. Todos os frascos foram retirados simultaneamente de acordo com Maciel et al. (2013). As amostras retiradas foram centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi utilizado para a quantificação do conteúdo final. Para cada tempo foram preparadas amostras controle (sem biomassa) com 50 mL de corante e ZnSO<sub>4</sub>, as quais foram agitadas nas mesmas condições das demais, a fim de verificar possíveis perdas durante os experimentos (por adsorção ao frasco, por exemplo). As amostras foram analisadas em espectrofotômetro digital UV-Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda do corante ( $\lambda$  629.).

Os modelos cinéticos aplicados para analisar os dados experimentais obtidos nesta etapa estão descritos na seção 3.6.

#### **4.7.2 Isotermas de bioissorção**

Após determinado o tempo de equilíbrio, foram realizados estudos relativos às isotermas de bioissorção. Em Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 0,5 g de biomassa em diferentes concentrações de solução corante (10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>). O pH de cada solução foi ajustado para 3,0. Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata para cada biomassa avaliada. Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, no escuro, em agitação a 130 rpm e 25 °C, até que atingissem o tempo de equilíbrio, obtido anteriormente nos estudos cinéticos. Após o termino do tempo, as amostras foram centrifugadas duas vezes a 6000 rpm por 10 minutos, e a absorbância dos sobrenadantes determinada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do corante ( $\lambda$  629). Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduskevich (D-R). As equações dos respectivos modelos foram apresentadas na seção 3.7.

As leveduras remanescentes da centrifugação foram liofilizadas (liofilizador LIOTOP-L101 - Brasil) a  $-57^{\circ}\text{C}$  e uma pressão de vácuo  $<20\ \mu\text{m Hg}$ , durante 48 h. Após secagem, a biomassa foi embalada em recipientes plásticos para posteriores análises de caracterização. A Figura 4 apresenta as leveduras liofilizadas.



**Figura 4.** Aspecto das biomassas das leveduras liofilizadas. A) Biomassa antes da modificação química; B) Biomassa após o processo de modificação química; C) Biomassa modificada quimicamente após o processo de biossorção do corante.

A casca de arroz residual da centrifugação das amostras, foram secas em estufa de secagem á  $50^{\circ}\text{C}$  por 8 horas e armazenadas em recipientes plásticos para análises de caracterização. A Figura 5 apresenta o processo após a trituração e secagem.



**Figura 5.** Aspecto da biomassa de casca de arroz triturada. A) Biomassa antes da modificação química; B) Biomassa após o processo de modificação química, C) Biomassa modificada quimicamente após o processo de biossorção.

## **4.8 Caracterização dos biossorventes**

### **4.8.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR)**

A análise química dos grupos funcionais foi realizada por meio de Espectroscopia de infravermelho médio com reflectância total atenuada (MIR-ATR) (MIR-ATR Mid-infrared attenuated total reflectance) registrados em um espectrofotômetro (Shimadzu IRAffinity-1 FTIR) na região de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR.

A análise de MIR-ATR foi realizada em três tratamentos diferentes para cada biomassa individualmente: (i) controle, (ii) modificada quimicamente antes da biossorção, (iii) mesma biomassa após a biossorção e ainda (iv) análise do corante em pó.

### **4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

A caracterização da superfície dos materiais foi avaliada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Carl Zeiss - EVO MA 15) no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM, localizado na Sede Centro do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A morfologia da cascas de arroz e leveduras antes e após a biossorção e do corante foram observadas, e realizou-se ainda a análise de energia dispersiva das biomassas (EDS) feitas por um sistema acoplado ao MEV.

#### **4.9 Métodos analíticos**

A quantificação da concentração remanescente do corante azul reativo 198, fornecido pela indústria Quimisa, utilizados nos estudos de biossorção, foi realizada a partir de absorvância no comprimento de onda de 629 nm.

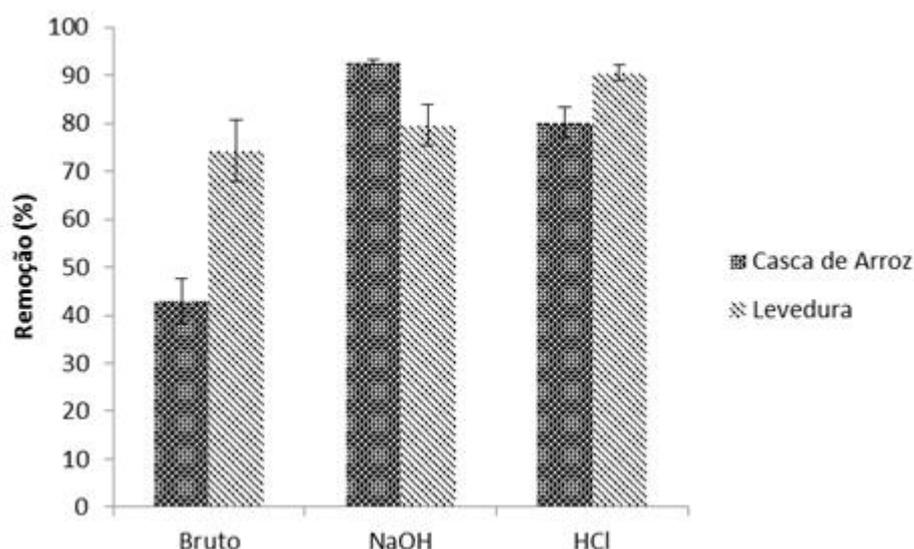
Foram utilizadas análises de regressão linear e o coeficiente de determinação para avaliação da aplicabilidade dos modelos cinéticos e de isotermas na descrição dos dados experimentais. Os dados foram analisados utilizando o software Excel 2016 e o Origin 7.0.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Modificação química

Modificações químicas dos biossorbentes aumentaram, de um modo geral, a afinidade e a capacidade de adsorção do corante azul reativo. Os tratamentos ácidos e alcalinos demonstraram-se como métodos eficientes de alterar e aprimorar as capacidades biossorbidas dos materiais biológicos.

A Figura 6 apresenta a taxa de remoção de corante da solução aquosa pelas biomassas de levedura e casca de arroz sem tratamento (bruto), após tratamento básico (NaOH) e após tratamento ácido (HCl).



**Figura 6.** Representação gráfica da taxa de remoção do corante azul reativo (% média/desvio padrão) pelas biomassas de casca de arroz e levedura sem tratamento (Bruto) e após tratamento químico alcalino (NaOH) e ácido (HCl).

O tratamento com ácido (HCl) da biomassa de leveduras resultou em maiores capacidades de sorção com 90,5 % em comparação com a biossorção com levedura controle 74,2%, enquanto que para o tratamento básico, com NaOH, a remoção foi de 79,5%. Células degradadas por algum tipo de tratamento (ácido ou alcalino) podem oferecer maior área de superfície e expor

componentes intracelulares e novos sítios de ligação exteriorizados, devido à destruição das membranas celulares. Isso foi observado quando as leveduras foram submetidas aos tratamentos químicos, no presente estudo.

Segundo estudos conduzidos por outros autores (ZHANG et al., 2016), leveduras modificadas em HCl demonstraram um aumento na capacidade biossorbitiva, com remoção de poluentes superior à 90% (YU et al., 2015). Essa eficiência corresponde as alterações dos grupos funcionais e características da superfície celular (MAHMOUD, 2014).

É importante notar que a capacidade de adsorção dos adsorventes varia, dependendo das características dos materiais, da extensão das alterações químicas e da concentração de adsorvato. Assim, certas modificações nos adsorventes também podem melhorar a afinidade e a capacidade de adsorção.

Para a casca de arroz a maior taxa de remoção foi com o tratamento básico (NaOH) com 92,7% de biossorção do corante em solução; o tratamento ácido também apresentou uma boa taxa de remoção com 84%, no entanto sem tratamento químico a remoção de corante pelo biossorvente foi considerada baixa, de apenas 42%.

Para a levedura, a modificação química, tanto alcalina como ácida, possibilita gerar matrizes capazes de reter corantes têxteis iônicos de águas contaminadas, justificando os melhores resultados.

Para ser utilizada como adsorvente, recomenda-se que a casca de arroz passe por um tratamento de sua área superficial para remover as substâncias que formam uma camada protetora, dificultando a adsorção (YU et al., 2015). De acordo com os experimentos, pode-se afirmar que o tratamento da casca de arroz com NaOH melhorou as propriedades adsorptivas da biomassa, possivelmente por exposição e modificação da celulose e também por redução da quantidade de sílica e lignina ligadas à biomassa (ZHANG et al., 2016).

As modificações superficiais melhoraram as interações entre a superfície do adsorvato e adsorvente para todas as biomassas. Tais modificações permitiram a adição ou remoção de grupos presentes, de aumento da área superficial, de substituição de átomos presentes na superfície, visando alterar a carga superficial predominante (YU et al., 2015).

Foi possível verificar qual seria a modificação superficial mais adequada para cada biomassa.

## 5.2 Efeito do pH e Ponto de Carga Zero (PCZ)

A avaliação do pH é fundamental para compreensão da característica do material adsorvente, sendo também um dos fatores que mais influencia na adsorção, visto estar diretamente relacionado à carga da superfície do adsorvente e ao grau de ionização do adsorvato (ALI et al., 2016). Já o ponto de carga zero (PCZ) é uma característica importante a ser medida, pois permite concluir que quando o pH da solução está acima do  $pH_{PCZ}$  do adsorvente, a superfície do adsorvente se apresentará, predominantemente, com uma carga negativa, enquanto o pH abaixo do  $pH_{PCZ}$  o adsorvente apresentará uma superfície com predominância de cargas positivas (ACEVEDO et al., 2015).

O  $pH_{PCZ}$  da levedura e da casca de arroz foram 4,5 e 4,88 respectivamente. Com relação aos experimentos de biossorção, tanto para levedura como para a casca de arroz, as maiores taxas de remoção foram em pH 3,0, com aproximadamente 90% de remoção para levedura e aproximadamente 95% de remoção para casca de arroz. Este resultado indica que há uma prevalência da adsorção de ânions, tendo em vista que um valor de pH menor que o  $pH_{PCZ}$  resulta em uma carga superficial positiva e, portanto, a adsorção dos ânions é favorecida (CARDOSO et al., 2011).

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de remoção e a influência do ajuste do pH no processo de adsorção.

**Tabela 2.** Influência do pH nas taxas de remoção do corante azul reativo por leveduras e cascas de arroz modificadas quimicamente.

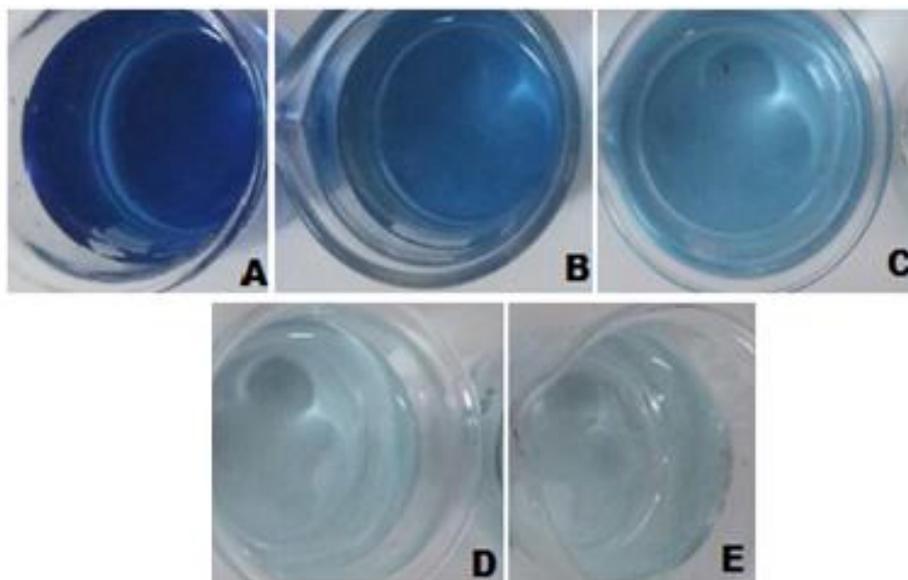
Biossorvente	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Levedura	90,87(± 0,86)	72,01(± 0,23)	4,85(± 2,06)	3,02(± 0,49)	2,14(±1, 89)
Casca de Arroz	95,16 (± 0,97)	91,85 (± 1,06)	1,87(± 0,96)	1,15(± 0,74)	1,13(± 2,42)

O uso de solução com pH acima dos valores de  $pH_{PCZ}$  dos biossorbentes foi um fator negativo para o processo biossortivo do corante azul reativo Hegn, muito possivelmente, devido à repulsão entre as molécula no biossorbente/biossorbato, reduzindo a eficiência de remoção do corante (ACEVEDO et al., 2015).

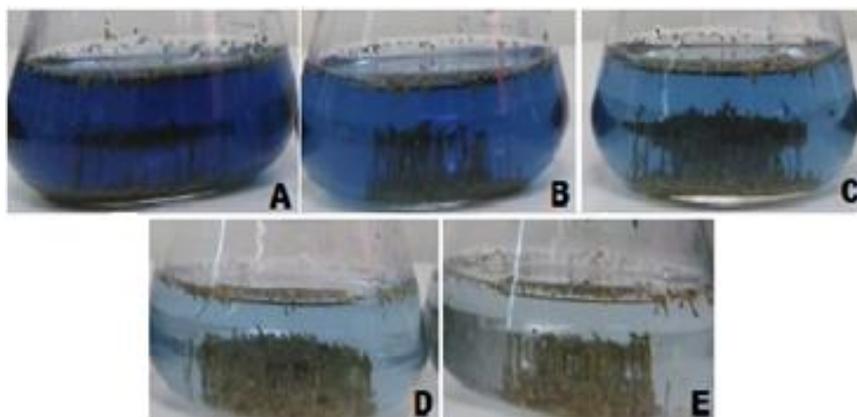
Em relação aos dados referentes a medida do  $pH_{PCZ}$ , a levedura quanto e a casca de arroz apresentaram a superfície predominantemente com cargas mais negativa. Como resultado a adsorção de compostos aniônicos, em geral os corantes reativos, tendem a ser favorecida em pH ácido (ACEVEDO et al., 2015). Essa inferência confirma os resultados obtidos, pois as soluções corantes em pH 3,0 e 4,0 apresentaram as melhores taxas de remoção em relação aos valores de pH ácidos.

O pH da solução geralmente afeta a eficiência do processo de adsorção em grandes proporções, pois pode alterar as características químicas ou estados de ionização dos grupos funcionais, tanto do adsorbente, quanto do adsorbato (TRAN et al., 2017). Segundo a literatura existem elevadas capacidades de adsorção em resíduos industriais nesta faixa de pH (2,0 – 4,0) permitindo a obtenção de concentrações abaixo dos valores máximos permitidos para estes íons em efluentes (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Este fato pode ser um indicativo de que a levedura e a casca de arroz apresentam um grande potencial para utilização como material sorvente (de baixo custo) em tratamento de efluentes (GUNAWAN et al., 2017).

Outros autores afirmam que para valores de pH superiores a 4,0 a adsorção é desfavorável, possivelmente devido a grupos funcionais carregados (ALI et al., 2016). Através dos ensaios realizados foi possível notar que a eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada ao pH. As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados visíveis da influência do pH da solução de corante nas taxas de remoção.



**Figura 7.** Solução corante residual do processo de biossorção em diferentes pH utilizando levedura como biossorvente. A) pH 7,0 B) pH 6,0 C) pH 5,0 D) pH 4,0 E) pH 3,0



**Figura 8.** Solução corante residual do processo de biossorção em diferentes pH utilizando casca de arroz como biossorvente. A) pH 7,0 B) pH 6,0 C) pH 5,0 D) pH 4,0 E) pH 3,0

Em pH 7,0 a solução manteve sua coloração azul escura (Figuras 7A e 8A), indicando que o processo de biossorção não foi significativo. Em pH 3 e 4 as soluções sofreram uma alteração significativa de suas colorações após a biossorção, tornando-se quase transparentes, o que indica a eficiência do processo biossortivo na remoção do corante em pHs mais ácidos.

### 5.3 Efeito de sais

Alguns sais foram adicionados na solução corante para simular um efluente real. Foram testados cada sal individualmente e posteriormente um teste com todos os sais misturados (mix). Para cada sal houve diferenças nas taxas de remoção. Em amostras de pHs ajustados (3,0), as taxas de remoção foram as melhores, indicando a importância e a influência do pH no processo de adsorção. A Tabela 3 apresenta as taxas de remoção com a presença individual de cada sal e o mix de sais (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ZnSO<sub>4</sub>) na solução corante, no tratamento com levedura e casca de arroz.

**Tabela 3.** Influência na remoção de corante têxtil com adição de diferentes sais, em pH ajustado e não ajustado. Média dos dados em porcentagem (%) de remoção.

Biossorvente	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	Mix
<b>pH 3</b>				
Levedura	65,93	47,85	83,85	28,85
Casca de arroz	46,94	48,26	92,33	29,16
<b>pH 6,5</b>				
Levedura	1,43	0,86	1,82	0,09
Casca de arroz	0,64	1,82	0,72	0,69

É possível observar que os sais adicionados em conjunto (mix) exerceram influência negativa maior na taxa de remoção do corante azul reativo por ambas as biomassas em comparação com a adição individual de cada sal em solução. A interação entre eles é um indicativo de que os componentes no meio merecem um estudo mais aprofundado.

Além disso, mesmo na presença de diferentes sais na solução, a eficiência de remoção se demonstrou estar diretamente relacionada com o pH do meio. Observa-se que, para todas as composições da solução, quando a adsorção foi realizada em pH 3,0 o resultado foi positivo, apresentando as

melhores taxas de eficiência e confirmando que a adsorção de compostos aniônicos, tais como corantes, tende a ser favorecida em pH ácido. Enquanto que em pH alcalino, a adsorção foi desfavorável, devido as interações eletrostáticas.

Dentre os sais estudados, o  $ZnSO_4$  apresentou o menor efeito negativo no processo de bioadsorção do corante, considerando o ajuste do pH (Tabela 4). Na indústria o  $ZnSO_4$  é utilizado no processo de fixação de tingimento, fazendo parte da constituição de produtos como bronzes metálicos utilizados em estamparias, e ainda, apresentam-se de forma impura, impedindo o processo de adsorção (HAKAN et al., 2014). Por essa razão, para os posteriores estudos foi adicionado  $ZnSO_4$ .

#### **5.4 Cinética de bioadsorção**

Após obtenção das melhores condições de cada biomassa (valores de pH e adição de  $ZnSO_4$  na solução para a remoção dos corantes) foi realizado o estudo cinético. Observou-se que nos processos bioadsorptivos com ambos os bioadsorventes o tempo de contato necessário para que a quantidade de corante removida da solução se mantivesse estável, sem grandes variações, foi de 120 min, com taxa de remoção de 88,3%, para leveduras e 83% para casca de arroz. Foi estabelecido que não houve aumento significativo na adsorção além deste tempo de contato, e portanto definiu-se 120 min como tempo de equilíbrio.

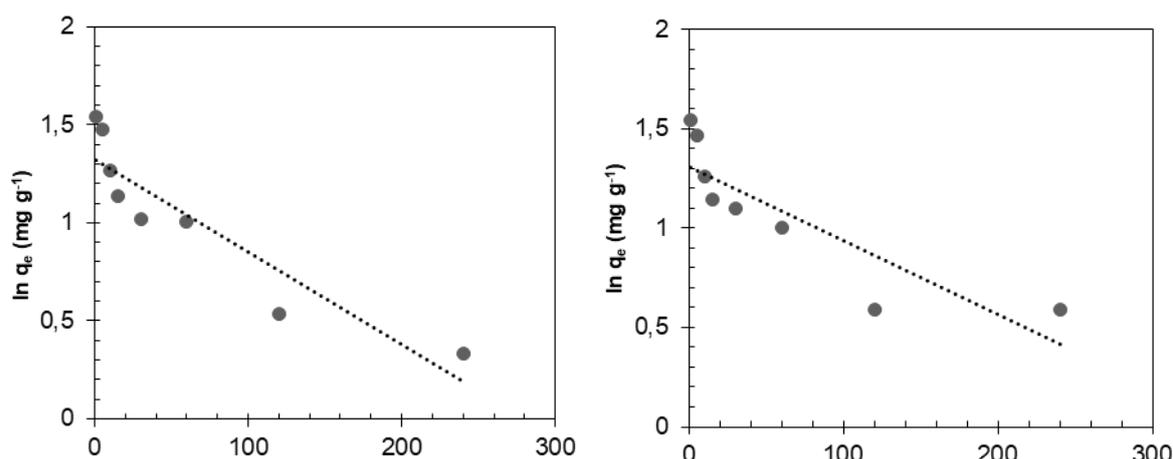
Um desempenho análogo foi relatado por Guo et al. (2014), utilizando levedura como bioadsorvente com taxa de remoção de aproximadamente 70 e 96,6 % de corante em 90 e 130 minutos, respectivamente.

O tempo de contato do bioadsorvente casca de arroz pode ser considerado rápido e eficiente, porém está relacionado com as outras condições como: baixo pH e modificação química do material bioadsorvente (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013). Além disso, os adsorventes lignocelulósicos são capazes de remover entre 50 a 95% de corantes em efluentes têxteis, visto que esse processo pode ser atribuído à presença de

grupos funcionais oxigenados, os quais funcionam como sítios de adsorção e existem tanto na matriz celulósica propriamente dita como nas espécies a ela associadas como, por exemplo, a hemicelulose (ZHANG et al., 2014).

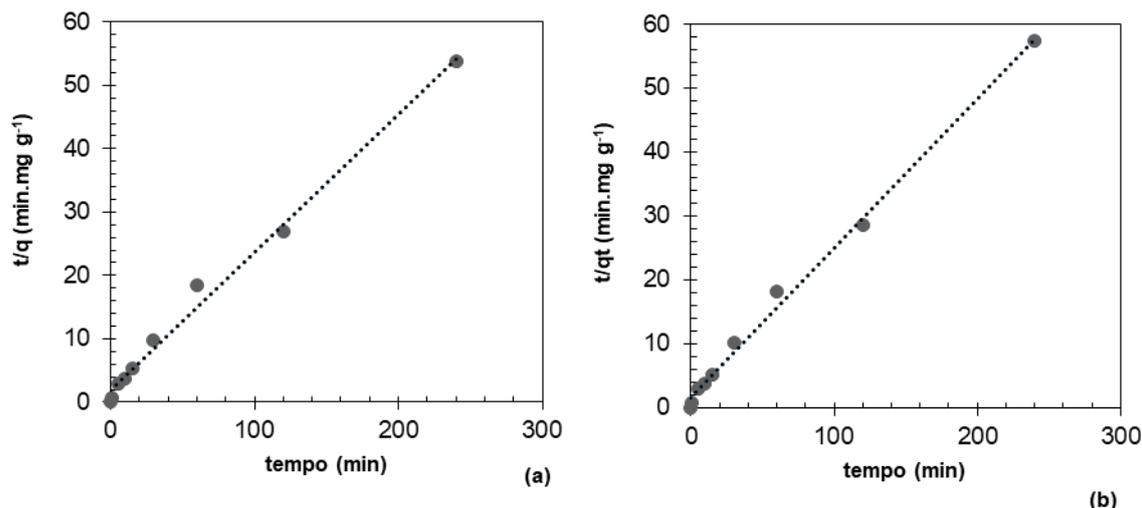
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq. 1) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2), descritos na seção 3.6 foram aplicados para investigar os mecanismos de bioadsorção envolvidos entre os corantes e os materiais bioadsorventes.

Na Figura 9 pode-se visualizar as representações gráficas do modelo de pseudo-primeira ordem para bioadsorção do corante em levedura e casca de arroz. A relação de  $\ln(q_e)$  versus  $1/t$  apresentou uma reação linear, a qual  $q_e$  e  $K_1$ , (NGUYEN; YOU; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, 2017) puderam ser determinados a partir da inclinação e interceptação da relação gráfica.



**Figura 9.** Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos do corante Azul Hegn em levedura **(a)** e casca de arroz **(b)**.

A bioadsorção dos corantes pelos materiais adsorventes levedura e casca de arroz foram melhores descritos pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem (Figura 10). A relação de  $t/q$  versus  $t$  mostrou-se uma reação linear, a qual  $q_e$  e  $K_2$ , puderam ser determinados a partir da inclinação.



**Figura 10.** Representação gráfica do modelo cinético pseudo-segunda ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos do corante Azul Hegn em levedura **(a)** e casca de arroz **(b)**.

Na Tabela 4 podem ser visualizados os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, considerando os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) próximos a 1.

Os maiores valores de  $q_e$  observados foram obtidos nos estudos utilizando a levedura. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento em toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999), enquanto que o modelo de pseudo-primeira ordem é apropriado apenas para os primeiros 20 e 30 min de tempo de contato inicial, o que pode explicar em parte o ajuste não ideal do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais obtidos neste trabalho (NGUYEN; YOU; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, 2017).

**Tabela 4.** Parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos a partir dos estudos de bioadsorção de corantes em levedura e casca de arroz.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>					
<b>pH 3</b>	<b>Q<sub>eq</sub>exp (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>eq</sub>calc (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>h</b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Levedura	4,60	0,75	0,0026	0,0035	0,84
C. Arroz	4,19	0,76	0,00014	0,002	0,75
<b>Pseudo-segunda ordem</b>					
<b>pH 3</b>	<b>Q<sub>eq</sub>exp (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>eq</sub>calc (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>h</b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Levedura	4,45	4,57	236,31	11,28	0,99
C. Arroz	4,18	4,29	205,89	11,18	0,99

Nota:  $q_{e \text{ exp}}$  = capacidade de sorção experimental (mg g<sup>-1</sup>);  $q_e$  = capacidade de sorção calculado (mg g<sup>-1</sup>);  $K_1$  e  $K_2$  = constante cinética da adsorção de primeiro e segunda ordem (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>);  $R^2$  = coeficiente de determinação.

Fonte: Próprio autor (2018).

De modo geral, as capacidades de sorção experimentais observadas com casca de arroz e levedura foram semelhantes. Alguns valores com levedura foram maiores, porém sem diferenças significativas. Isto pode ocorrer devido aos sítios de ligação presentes nas biomassas com afinidades similares pelo sorvato (GOHARI et al., 2013).

## 5.5 Isotermas de bioadsorção

Isotermas de adsorção são utilizadas para descrever a relação entre a quantidade de uma substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente a uma temperatura constante e a sua concentração da solução de equilíbrio (AGARWAL et al., 2014). Neste trabalho, as equações lineares referentes aos modelos de isotermas de Langmuir (Eq. 3), Freundlich (Eq. 4), Temkin (Eq. 5) e Dubinin Radushkevich (Eq. 6) apresentadas na seção 3.7 foram aplicadas para analisar a interação do corantes com os bioadsorventes.

Os valores das constantes e do  $R^2$  de cada modelo foram determinados pelas equações na sua forma linear, as quais foram inseridas como novas funções no software Excel e Origin 7.0, de forma que os parâmetros fossem determinados automaticamente pelo próprio software. Os dados obtidos estão indicados na Tabela 5.

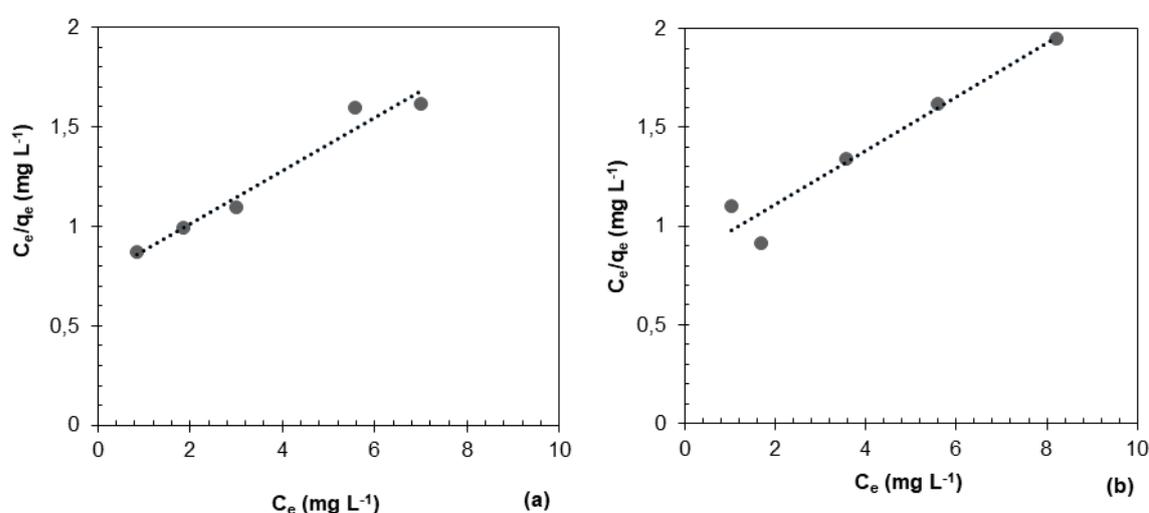
**Tabela 5.** Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para a bioadsorção de corante em levedura e casca de arroz.

Modelos de Isotermas		Constantes (Levedura)		
	$q^{\circ}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
Langmuir	7,51	0,17	0,96	
	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$N$	$1/n$	
Freundlich	1,16	1,46	0,68	0,98
	$A$ (L g <sup>-1</sup> )	$B$ (J mol <sup>-1</sup> )		
Temkin	1,24	213,87	0,92	
	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$B$	
D-R	199,15	10,91	0,0042	0,99
Modelos de Isotermas		Constantes (Casca de Arroz)		
	$q^{\circ}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
Langmuir	7,35	0,16	0,94	
	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$N$	$1/n$	
Freundlich	1,07	1,46	0,6809	0,95
	$A$ (L g <sup>-1</sup> )	$B$ (J mol <sup>-1</sup> )		
Temkin	1,07	372,44	0,92	
	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\beta$	
D-R	191,36	10,78	0,0043	0,96

Nota:  $q^{\circ}$  = capacidade de cobertura máxima em monocamada (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  = constante da isoterma de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $A$  = constante de ligação de equilíbrio (L g<sup>-1</sup>);  $B$  = constante da isoterma de Temkin (J mol<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>].

Fonte: Adaptado de Stafussa et al., (2016)

A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido tradicionalmente utilizada para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes biossorventes (LANGMUIR, 1916). Para o modelo de Langmuir, os resultados dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) indicaram a adequação dos dados obtidos experimentalmente ao modelo proposto, pois quanto mais próximo de uma unidade for o coeficiente, mais adequado será o modelo para descrever os dados experimentais (NGUYEN; YOU; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, 2017). As constantes  $q^0$  e  $K_L$ , foram determinadas a partir do coeficiente angular e coeficiente linear do gráfico  $C_e$  versus  $C_e/q_e$  (Figura 11).

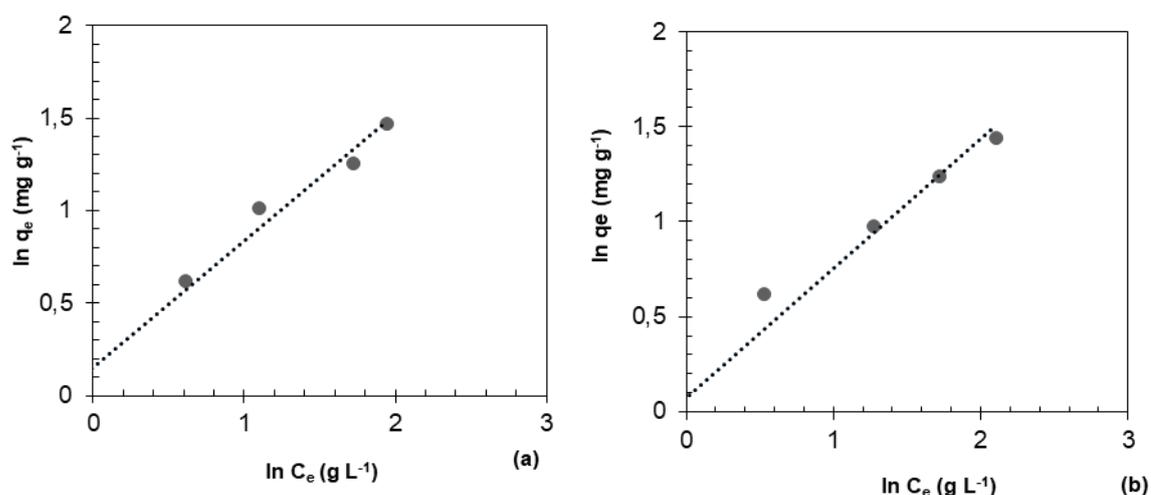


**Figura 11.** Representação gráfica do modelo de Langmuir em levedura (a) e casca de arroz (b). Concentração inicial do corante: 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.

Uma das características essenciais da isoterma de adsorção de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante de separação ( $R_L$ ), sendo que seu valor indica se o tipo da isoterma é irreversível ( $R_L = 0$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ ). Os valores obtidos de  $R_L$  para biossorção foram de 0,86 e 0,93 para a levedura e casca de arroz, respectivamente, sugerindo que a biossorção do corante por essas biomassas ocorreu de maneira favorável (DANIEL et al., 2013). O  $R_L$  é um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{max}$  e  $K_L$  (Eq. 7).

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida descrevendo a adsorção não ideal e reversível, sendo não restrita à formação de monocamada (FREUNDLICH, 1906). Sabendo que a constante de Freundlich ( $K_F$ ) indica a capacidade de biossorção do biossorvente os valores de  $K_F$  (Tabela 5), indicaram que há capacidade das biomassas em reter corante. (GOHARI et al., 2013). Para os estudos utilizando levedura e casca de arroz como materiais adsorvente, os dados experimentais do processo adsorativo entre o mesmo e o corante azul reativo, ajustaram-se ao modelo de Freundlich com  $R^2$  0,98 e 0,95 para levedura e casca de arroz, respectivamente.

O valor da constante de Freundlich  $K_F$  está relacionado à capacidade de adsorção. Quanto maior o valor de  $K_F$  maior demonstração de potencial para a remoção do adsorbato presente em solução (GOHARI et al., 2013). Neste estudo, a constante  $K_F$  de 1,16 e 1,07 para levedura e casca de arroz respectivamente, indicou uma biossorção possivelmente favorável entre o corante azul reativo e as biomassas. As constantes  $K_F$  e  $1/n$  foram obtidas plotando o gráfico de  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  (Figura 12).

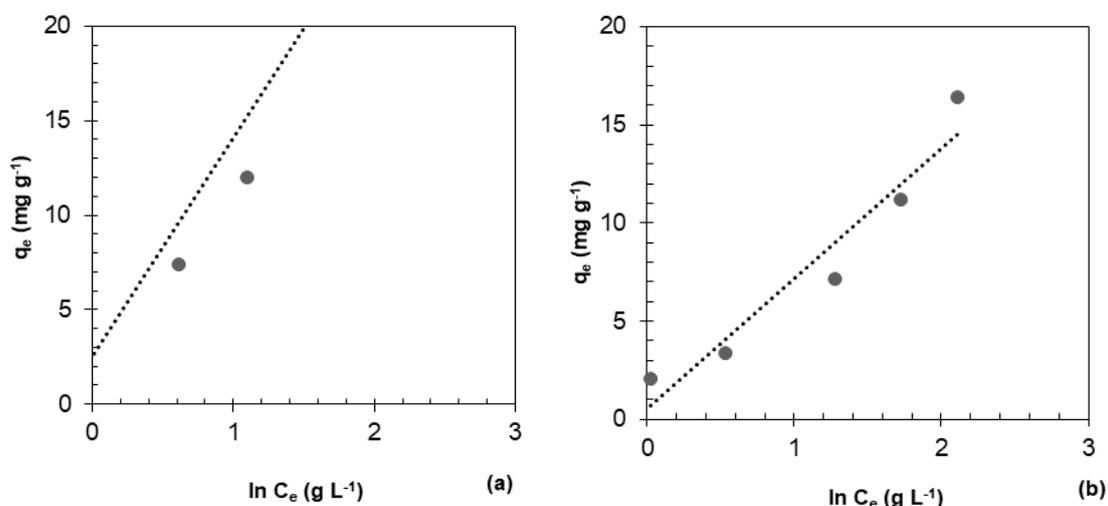


**Figura 12.** Representação gráfica do modelo de Freundlich em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  nas concentração do corante: 50 mg L<sup>-1</sup> ; 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.

Os valores da constante  $n$  no modelo de Freundlich, para levedura e casca de arroz foram obtidas dentro da faixa de  $0 < n < 10$ , indicando a adsorção de corante favorável para ambas biomassas (JAMPANI; NAIK;

RAGHAVARAO, 2014). Para a constante  $1/n$  foram obtidos os valores de 0,68 para a levedura e de 0,68 para a casca de arroz. Segundo a literatura valores de  $1/n_F$  que estiverem no intervalo entre 0 e 1 indicam que a adsorção é favorável e apresentam heterogeneidade na superfície (VITHANAGE et al., 2015). Este modelo admite a interação entre as moléculas adsorvidas e implica que a energia de adsorção decresce exponencialmente conforme ocorre a ligação das moléculas de adsorvato nos sítios de ligação. As constantes do modelo indicam o grau de linearidade e de não-linearidade do processo (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

A isoterma de Temkin é um modelo antigo que descreve a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina no interior das soluções ácidas (STAFUSSA et al., 2016). Através da relação linear entre  $q_e$  versus  $\ln C_e$ , as constantes A (constante isotérmica de ligação de equilíbrio ( $L g^{-1}$ )) e B (constante isotérmica de Temkin ( $J mol^{-1}$ )), foram obtidas por meio do ajuste linear (Figura 13).



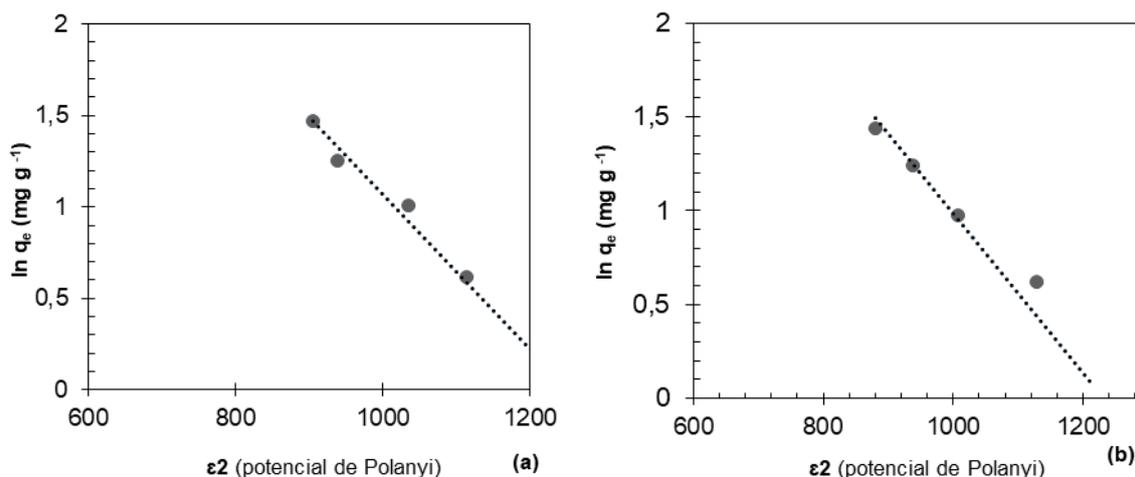
**Figura 13.** Representação gráfica do modelo de Temkin em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por  $q_e$  versus  $\ln C_e$  nas concentrações do corante: 50  $mg L^{-1}$ ; 10, 20, 30, 40 e 50  $mg/L$ ; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.

De acordo com a Tabela 5 os dados de Temkin apresentaram os menores valores de  $R^2$  entre todos os outros modelos, essa teoria baseia-se no conceito de adsorção preferencial em sítios de maior energia, pode também

sustentar esta hipótese por ter apresentado coeficientes de correlação linear significativos para as biomassas em estudo. Este modelo indica que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente devido às interações existentes (SAINI; SAINI; TEWARI, 2015). O modelo de Temkin ofereceu coeficientes de correlação considerados elevados, pequenas diferenças nos valores de levedura em comparação aos dados da casca de arroz. Obteve-se os valores de A e B, onde B é o coeficiente linear e A é o coeficiente angular da reta. Os coeficientes obtidos a partir destas equações foram utilizados para ajustar o modelo teórico aos dados experimentais. O parâmetro B de Temkin, relacionou-se com a capacidade adsorptiva das biomassas, mostrando uma alta correlação com a área superficial específica total e a capacidade de troca catiônica das biomassas estudadas. A linearidade das curvas indica que tanto a capacidade de troca catiônica como a área superficial específica podem ser utilizadas como parâmetros para separar grupos de biomassas com baixos teores de matéria orgânica em relação à adsorção do corante (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

A isoterma de Dubinin-Raduskevich (D-R) foi a que melhor respondeu ao modelo (maior  $R^2$ ) para as duas biomassas em estudo. Este modelo é capaz de calcular a energia média livre (E) de adsorção e pode avaliar as propriedades de sorção do sistema, indicando se o mecanismo principal envolvido é químico ( $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ou físico ( $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (ABDOLALI et al., 2014; MACIEL et al., 2013). A energia média livre (E) obtida pelo modelo (Tabela 6) infere na adsorção de corante reativo (ABDOLALI et al., 2014).

As constantes do modelo D-R,  $\beta$  e  $q_s$  foram determinadas a partir a coeficiente angular e linear do gráfico  $\ln q_e$  versus  $\epsilon^2$ , respectivamente. Os gráficos apresentados na Figura 14 apresentam o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).



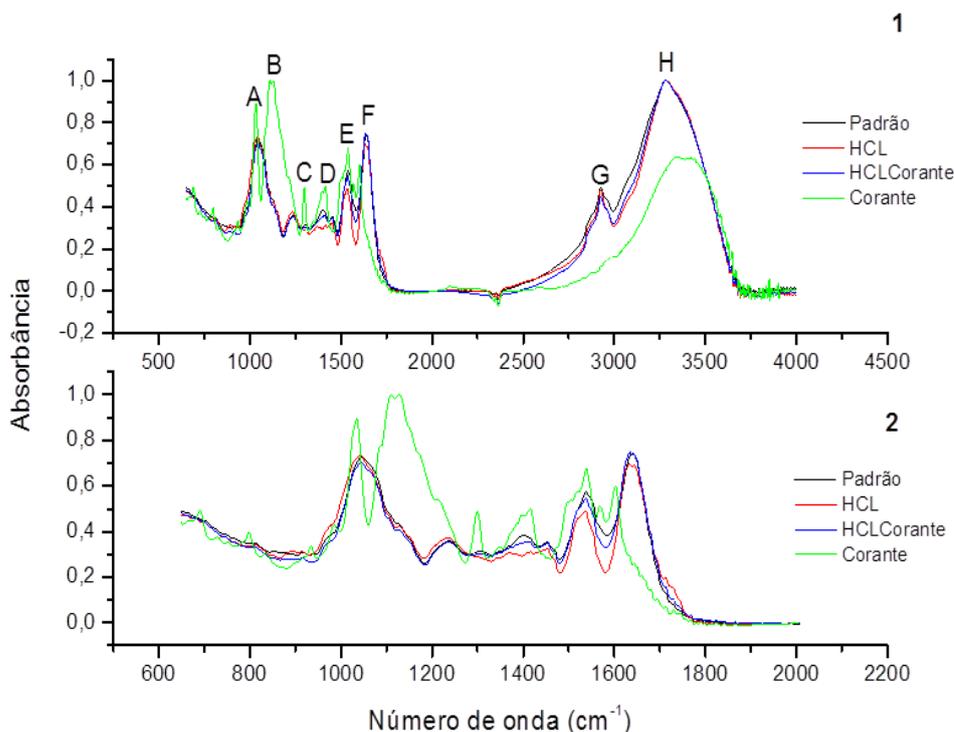
**Figura 14.** Representação gráfica do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) em levedura (a) e casca de arroz (b), apresentado por  $\ln q_e$  versus  $\epsilon_2$  nas concentração do corante: 50 mg L<sup>-1</sup>; 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L; volume da solução: 50mL; tempo de 120 min; pH 3,0; T: 25 °C.

Para a levedura o valor de  $E$  foi igual a 10,9 kJ mol<sup>-1</sup> e para a casca de arroz o valor de  $E$  igual a 10,7 kJ mol<sup>-1</sup>; segundo a literatura valores entre 8 kJ mol<sup>-1</sup> e 16 kJ mol<sup>-1</sup> da constante  $E$  do modelo de D-R indica que o principal processo de bioadsorção ocorre de maneira química (ABDOLALI et al., 2014) ou seja uma quimiossorção, isso acontece quando a adsorção ocorre por forças de natureza química. Nela as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, que geralmente são covalentes. Porém outros tipos de interações não são descartados do processo

## 5.6 Espectroscopia de Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR)

A Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR) foi usada para identificar os grupos funcionais presentes nas biomassas e no processo de bioadsorção. Os resultados desta análise são mostrados na Figura 15 e 16 para a levedura e casca de arroz,

respectivamente. Espectros com número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , apresentando em destaque os principais grupos funcionais das amostras. A Figura 15 apresenta espectros obtidos na região do infravermelho para os estudos com levedura. O gráfico 1 demonstra todo o espectro obtido e o gráfico 2 entre 640 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 15.** Espectros de infravermelho de levedura. O gráfico 1 demonstra todo o espectro obtido; o gráfico 2 entre 640 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  Legenda: **Padrão** (Levedura controle- sem tratamento); **HCL** (Levedura modificada em HCL); **HCL corante** (Levedura modificada em HCL após a biossorção) e **corante** (Corante Azul Hegn).

Os picos que ocorreram nas bandas de 1029  $\text{cm}^{-1}$  (A) e 1297  $\text{cm}^{-1}$  (C) (Figura 15 -1) são intensos no corante indicando a presença do grupo funcional C-O. Assim também como no pico 1114  $\text{cm}^{-1}$  (B) na presença do mesmo grupo (C-O) pode ser considerado característico do corante, pois a levedura foi praticamente ausente neste pico (ZHANG et al., 2010).

O pico que ocorreu na banda de 1405  $\text{cm}^{-1}$  (D) está relacionado a modificação química, pois houve redução na levedura indicando a presença de C-H. Esses grupos pertencem a grupos álcool ou éter ou hidroxilo, além disso, indica deformação de  $\text{CH}_2$ , principalmente em proteínas e peptídeos após o

processo. A deformação C-H do grupo funcional CH<sub>2</sub> indica a presença de bandas amida (III) ou sulfamida (STUART, 2004).

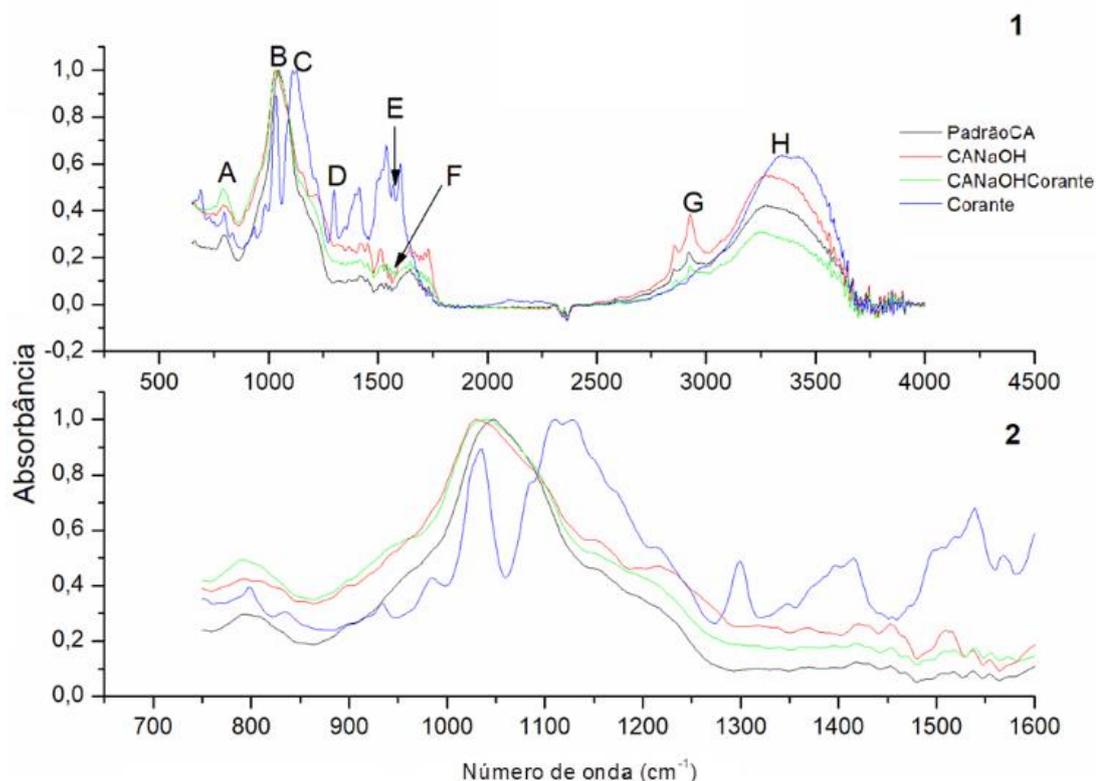
O pico 1538 cm<sup>-1</sup> (E) com ligações C=O é característica do grupo funcional amida II. A absorção de infravermelho no intervalo espectral entre 1500 e 1300 cm<sup>-1</sup> contém vibrações de ácidos graxos e proteínas (LI et al., 2017).

Para os picos 1640 e 1633 cm<sup>-1</sup>(F) identifica o grupo funcional C=C correspondendo a um carbono aromático ou carbonilos, neste pico houve um deslocamento após a modificação química da levedura indicando o efeito após o processo de biossorção (ZHANG et al., 2010).

O pico representado pela banda 2925 cm<sup>-1</sup> (G) apresenta ligações C≡N, este pico pode ser considerado característico das leveduras. Esta banda corresponde a cadeias lipídicas acil (3050-2800 cm<sup>-1</sup>) e ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metil e metileno nos fosfolipídeos de membrana (AMI et al., 2014).

Nas bandas 3278 e 3286 cm<sup>-1</sup> (H) apresentou rearranjos dos grupos N-H correspondendo ao deslocamento após o tratamento químicos e a biossorção de corante, indicando a presença de grupos amino (N-H de proteínas) e a vibrações de hidroxilas de carboidratos (frequentemente detectadas na região de 3500-3200 cm<sup>-1</sup>). O Pico 3360 cm<sup>-1</sup> (H) representa a presença de ligações entre O-H na molécula do corante. No espectro de células de levedura depois da biossorção de corante as pequenas alterações demonstraram que os grupos funcionais estavam possivelmente envolvidos no processo de biossorção (ZHANG et al., 2010).

Para a casca de arroz controle (sem tratamento), modificada quimicamente antes e após a biossorção os resultados estão representados na Figura 16, o gráfico 1 demonstra todo o espectro obtido e o gráfico 2 entre 640 e 2000 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 16.** Espectros de infravermelho de Casca de arroz. O gráfico 1 demonstra todo o espectro obtido; o gráfico 2 entre 640 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Legenda: **Padrão CA** (Casca de arroz controle - sem tratamento); **CA NaOH** (Casca de arroz modificada em NaOH); **CA NaOH Corante** (Casca de arroz modificada em NaOH após a bioadsorção) e **Corante** (Corante Azul Hegn)

As bandas encontradas nos números de ondas de 790  $\text{cm}^{-1}$  (A) indicou o envolvimento do grupo funcional C-H no processo de bioadsorção, apresentando presença do corante na biomassa.

A intensidade na região de 1041  $\text{cm}^{-1}$  (B) indica rearranjos do grupo C-O, e este pico é característico pelo grupamento siloxano (Si-O-Si), este grupo funcional é característicos da estrutura lignocelulósica (ISLAM et al., 2017). A casca de arroz modificada quimicamente em NaOH após o processo de bioadsorção evidencia o deslocamento de banda, então é possível que esse bioadsorvente tenha afinidade por grupos químicos, como a amida III (LI et al., 2017).

As bandas localizadas em 1110 e 1299  $\text{cm}^{-1}$  (C e D) são atribuídas, respectivamente, aos grupos C-O e C-OH, principalmente de aldeídos e cetonas, essas bandas são característica do corante.

A casca de arroz tratada com NaOH demonstrou intensidade na região de 1554  $\text{cm}^{-1}$  (E) indicando o grupo C = O, um grupo carbonilo que demonstra modificação na biomassa (ISLAM et al., 2017).

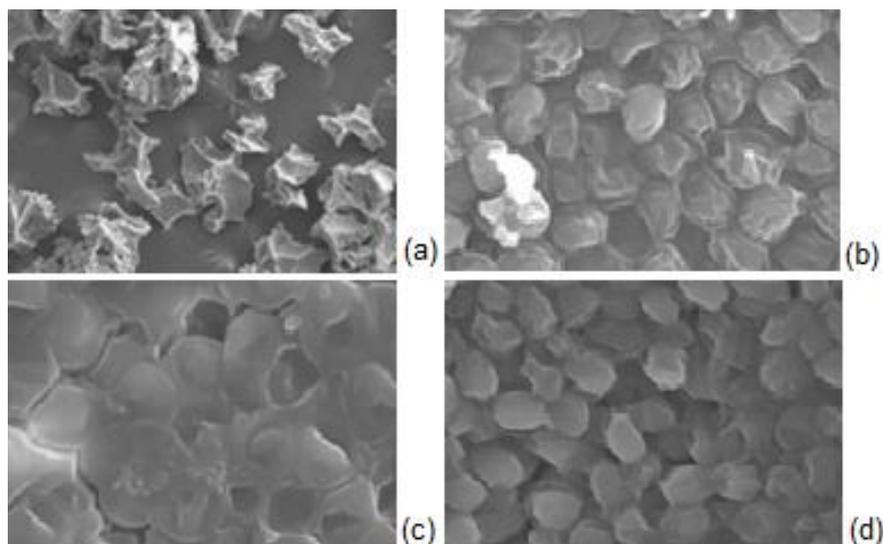
As alterações nos espectros da casca de arroz para a banda 1571  $\text{cm}^{-1}$  (F) (C = O) apresentou uma possível presença de corante ou seja um indicativo de biossorção. A modificação química, aparentemente aumentou a intensidade de absorvância nesses comprimentos de onda (2927  $\text{cm}^{-1}$ ) (G), com ligações C $\equiv$ N sendo grupos que contêm átomos de carbono e átomo de nitrogênio ligados a três radicais aromáticos.

O deslocamento da banda 3307 para 3272  $\text{cm}^{-1}$  (H) após o tratamento químico da casca de arroz pode ser explicado pela presença de amida I, amida II e polissacarídeos como principais grupos funcionais (C-H). Do outro lado, a amida II e a amida III são os principais grupos responsáveis por explicar o pico 3363  $\text{cm}^{-1}$  (H) indicando a presença de corante.

As principais zonas com alta influência na variância das amostras de espectros coincidiram com as regiões onde os sinais, em geral, mostram maiores picos, isso pode ocorrer devido a composição e propriedades dos diferentes materiais, até mesmo o tamanho da partícula (WORASUWANNARAK; SONOBE; TANTHAPANICHAKOON, 2007). Todos esses grupos apresentados podem ser sítios potenciais para adsorção de corantes (HUCK, 2015).

## **5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersa (EDS)**

As fotomicrografias da levedura (Figura 17) e da casca de arroz (Figura 18) a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram observar as características das superfícies das células controle e com tratamento dos materiais adsorventes.



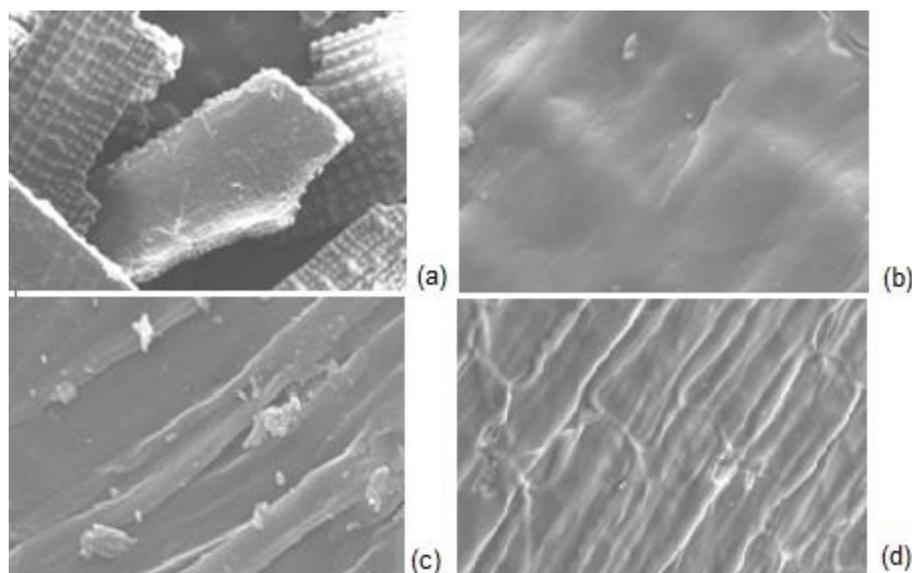
**Figura 17.** Fotomicrografia das leveduras com aproximação de 20 mil vezes, obtida no *Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018)*. (a) Leveduras após secagem; (b) Levedura controle (c) Levedura (HCl) antes da bioadsorção (d) Levedura após a bioadsorção.

A Figura 17b apresenta aglomerados de células de levedura controle. Alguns deles parecem estar danificados, ligeiramente encolhidos, o que pode ser devido ao uso repetido na produção de cerveja e nos processos de lavagem / secagem que as células foram submetidas antes dos tratamentos e estudos de bioadsorção.

As leveduras ácidas antes da bioadsorção (Figura 17c) são principalmente de forma oval com superfície lisa. Após a bioadsorção, as células apresentaram mais danos em sua parede e forma esférica e muitas células acopladas, ou seja, de tamanhos iguais ou diferentes unidas por áreas de contato observadas (Figura 17d). Além disso, a biomassa parece estar mais agrupada do que antes. O resultado do MEV está de acordo com os estudos cinéticos, uma vez que a levedura quimicamente modificada apresentou maior capacidade de adsorção pois houve alterações morfológicas nas células após a bioadsorção.

A casca de arroz, apresenta uma estrutura totalmente diferente da levedura. Na Figura 18a é observar a morfologia da casca após a trituração. Ao analisar a Figura 18b (superfície da casca de arroz) percebe-se uma estrutura

praticamente sem poros, bastante densa, que indica uma superfície com poucas possibilidades de interação adsorvente-adsorvato. Já a casca modificada quimicamente (Figura 18c) apresenta uma superfície menos densa o que melhorou as interações adsorvente-adsorvato, como confirmados pelos estudos de cinética. Assim como para a levedura, as células da casca de arroz, observadas após a biossorção, apresentam-se com aspecto danificado.



**Figura 18.** Fotomicrografias das amostras de casca de arroz com aproximação de 20 mil vezes, obtida no *Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – UTFPR (2018)*. (a) Casca de arroz após trituração; (b) Casca de arroz controle (c) Casca de arroz (NaOH) antes da biossorção (d) Casca de arroz após a biossorção.

A técnica de micro análise por EDS acoplada ao MEV forneceu uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície dos biossorvente e do corante, ou seja, a composição dos materiais mistos eletroativos. As amostra na forma de pó foram dispersa em isopropanol e seca, logo após foi recoberta com uma fina camada de ouro (bom condutor de elétrons) em um metalizador e fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. Os resultados dessa análise estão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

**Tabela 6.** Resultado da análise de EDS da composição química da levedura

<b>Elemento (% Massa)</b>	<b>Levedura</b>		
	<b>Controle</b>	<b>Tratamento químico (HCl)</b>	<b>Após Biossorção</b>
Carbono	48,89	46,56	53,41
Nitrogênio	12,93	11,23	11,66
Oxigênio	37,35	38,60	33,72
Magnésio	0,30		
Alumínio	0,17	0,14	
Fósforo	2,66	1,24	0,70
Potássio	2,06	0,17	
Cloro		2,13	0,49

**Tabela 7.** Resultado da análise de EDS da composição química da casca de arroz.

<b>Elemento (% Massa)</b>	<b>Casca de arroz</b>		
	<b>Controle</b>	<b>Tratamento químico (NaOH)</b>	<b>Após Biossorção</b>
Carbono	42,52	44,95	29,98
Oxigênio	43,87	50,23	50,67
Magnésio	0,26		
Silício	12,58	4,46	18,24
Cálcio	0,34		
Potássio	0,56		
Sódio			1,11
Cloro		0,35	

**Tabela 8.** Resultado da análise de EDS da composição química do corante Azul Hegn.

<b>Corante</b>	
<b>Elemento</b>	<b>( % Massa)</b>
Carbono	33,93
Nitrogênio	12,91
Oxigênio	30,80
Sódio	8,53
Alumínio	0,09
Enxofre	8,07
Cloro	5,74

Os dados de EDS (energy dispersive x-ray detector) dos materiais adsorventes (Tabelas 6 e 7) indicaram que, tanto a levedura quanto a casca de arroz, possuem semelhanças em sua composição química, diferenciando-se pela presença de nitrogênio, silício, cálcio, fósforo e sódio. Na Tabela 6 o aumento da proporção de carbono nas leveduras após a biossorção pode indicar a presença do corante na biomassa. O aparecimento de sódio na casca de arroz após a biossorção (Tabela 7) possivelmente indica a presença de corante na biomassa.

O corante se diferenciou pela presença de enxofre (Tabela 8). A análise apresenta uma estimativa das proporções de cada elemento químico presente na amostra, permitindo verificar os elementos em maior proporção na estrutura da levedura e da casca de arroz, sendo eles carbono e o oxigênio os principais elementos na células das biomassas estudadas. Portanto, diante dessas análises, foi possível elucidar a composição orgânica da superfície da levedura e da casca de arroz nos diferentes tratamentos estudados.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos permitiram concluir que a capacidade biossorbitiva das biomassas de *Saccharomyces cerevisiae* e de casca de arroz na remoção do corante azul reativo está diretamente relacionada com a modificação química dos biossorventes e com o pH da solução corante. A presença de dois ou mais sais na solução corante afeta negativamente o processo biossorbitivo.

Nos testes cinéticos o tempo de equilíbrio foi alcançado em 120 min de contato para todas as biomassas. Os dados foram melhor ajustados ao modelo de pseudo segunda ordem e para ambas as biomassas e os valores foram similares.

Os modelos de isoterma de Freundlich e Dubinin-Raduskevich (D-R) representou os melhores dados experimentalmente no teste de equilíbrio. O modelo de Dubinin-Raduskevich (D-R) demonstrou um processo de quimiossorção.

Pela análise de MIR-ATR foi possível identificar principais grupos funcionais que, provavelmente participaram no processo de biossorção, estudado no presente trabalho: C-O, C-H, C=O e C=C. Por meio dos resultados de MEV/EDS foi verificada a composição orgânica da superfície da levedura e casca de arroz nos três diferentes tratamentos.

As biomassas de leveduras esgotadas do processo cervejeiro e de casca de arroz, em sistema com condições favoráveis, possuem grande potencial para o tratamento de efluentes contendo corante azul reativo.

**APÊNDICE 1****Ficha de informações do corante Azul Reativo Hegn 135% Diat Imp  
Quimisa S/A**

Nome do Produto: AZUL REATIVO HEGN 135% DIAT IMP

Data da Última Revisão: 14/12/2015

Este produto químico é uma mistura.

NATUREZA QUÍMICA: corante reativo.

IDENTIFICAÇÃO QUÍMICA: C.I. Reactive Blue 198.

COMPOSIÇÃO: nº CAS CONCENTRAÇÃO Reactive Blue 198 124448-55-1  
60-65% Sulfato de Sódio 7757-82-6 30-40%

MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS INALAÇÃO: remova a pessoa para local de ar fresco. Se respirar com dificuldade, administre oxigênio. Encaminhar ao médico.

CONTATO COM A PELE: remover toda a roupa contaminada. Lave as áreas afetadas com água e sabão. Se a irritação persistir, procure um médico.

CONTATO COM OS OLHOS: lavar com água corrente em abundância por pelo menos 15 minutos. Encaminhar ao médico.

INGESTÃO: beber bastante água. Se for ingerido grande quantidade, procurar assistência médica.

MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO MEIOS DE EXTINÇÃO ADEQUADOS: espuma, pó químico, névoa de água, dióxido de carbono.

INCOMPATIBILIDADE DE PRODUTOS: não disponível.

**INSTRUÇÕES PARA COMBATER O INCÊNDIO:** manter as pessoas afastadas, utilizar equipamentos de proteção individual apropriados, principalmente proteção respiratória.

**PROTEÇÃO DE EQUIPE DE COMBATE A INCÊNDIO:** utilizar roupa completa de combate a incêndio e proteção respiratória autônoma. Caso não haja equipamento adequado, combater o fogo em uma posição protegida ou arejada.

**PARA PESSOAS DO SERVIÇO DE EMERGÊNCIA:** remover as fontes de ignição e prevenir, por todos os meios disponíveis, o derrame em esgotos ou cursos de água. Controle de poeira deve ser realizado, pois nuvens de poeira em espaço confinado e sem ventilação podem formar uma mistura explosiva, causando incêndios ou explosões.

**PRECAUÇÕES AO MEIO AMBIENTE:** evitar que o produto contamine a terra, afete o sistema de esgoto, cursos de água ou águas subterrâneas. Evitar diluir o produto com água para minimizar o tamanho do derramamento. O derrame em grandes quantidades em córregos ou rios tornará o consumo de água impróprio. Neste caso comunique o fato ao órgão de controle ambiental da região.

**MÉTODOS DE LIMPEZA:** tentar evitar a formação de poeira, mas ao mesmo tempo realizar a limpeza sem utilização de água. Remover o produto mecanicamente. Caso necessite descartar o material contaminado, fazer de acordo com a legislação local. Neutralização: não aplicável.

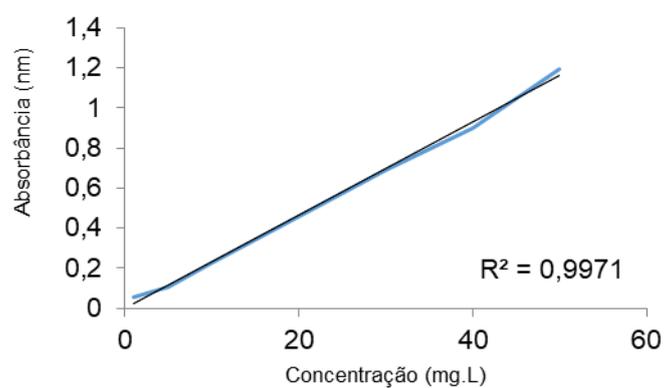
**MANUSEIO E ARMAZENAMENTO PRECAUÇÕES PARA ARMAZENAMENTO SEGURO:** evitar a formação e a acumulação de pó. Conservar em recipiente bem fechado e ao abrigo da umidade. Conservar em local ventilado. Utilizar todos os equipamentos de proteção individual necessários, evitando qualquer contato, incluindo a inalação.

**CONDIÇÕES DE ARMAZENAGEM SEGURA, INCLUINDO QUALQUER INCOMPATIBILIDADE:** manter as embalagens lacradas, identificadas e armazenadas em local fresco e seco. Evitar contato com materiais incompatíveis, formação de poeiras e longe de produtos alimentares.

## APÊNDICE 2

A regressão linear referente à curva analítica obtida a partir das soluções padrão de Azul reativo (Reactive Blue 198).

$$\text{Equação Linear: } y = 0,0232x + 0,0029$$



**Figura 19.** Curva analítica obtida pelo ajuste linear dos dados de absorbância e concentração do corante.

## 7 REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57–66, 2014.

ACEVEDO, B. et al. Journal of Colloid and Interface Science 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.

ADESOLA BABARINDE, KEMI OGUNDIPE, KIKELOMO TOBI SANGOSANYA, B. D. A. AND A.-O. E. H. Comparative study on the biosorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Chemistry International** , v. 2, n. 2, p. 89–102, 2016.

AGARWAL, A. K. et al. Langmuir , Freundlich and BET Adsorption Isotherm Studies for Zinc ions onto coal fly ash. v. 3, n. 1, p. 64–71, 2014.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 86–93, 2015.

ALI, S. BEN et al. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

ASHRAFI, S. D. et al. Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 30, 2016.

ASHRAFI, S. D.; KAMANI, H.; MAHVI, A. H. The optimization study of direct red 81 and methylene blue adsorption on NaOH-modified rice husk. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 2, p. 738–746, 2016.

BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 575–587, 2016.

BISWAS, B. et al. Bioresource Technology Pyrolysis of agricultural biomass residues : Comparative study of corn cob , wheat straw , rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, 2017.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATERS BY. v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BURATTINI, E. et al. Vibrational Spectroscopy A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast *Saccharomyces cerevisiae*. v. 47, p. 139–

147, 2008.

CETÓ, X. et al. Beer classification by means of a potentiometric electronic tongue. v. 141, p. 2533–2540, 2013.

CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1533–1541, 2011.

CHEN, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information (Switzerland)**, v. 6, n. 1, p. 14–22, 2015.

CHEN, Y. et al. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487–494, 2016.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. D. Response surface optimization of a dynamic dye adsorption process: a case study of crystal violet adsorption onto NaOH-modified rice husk. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 20, n. 3, p. 1698–1705, 2013.

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

DANIEL, M. et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Adsorption of Eriochrome Black T ( EBT ) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls — Optimization , isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 646–653, 2013.

DOUMIC, L. I. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86–96, 2015.

EL-GENDY, N. S. et al. Statistical optimization of Basic Blue 41 dye biosorption by *saccharomyces cerevisiae* spent waste biomass and photo-catalytic regeneration using acid  $TiO_2$  hydrosol. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 193–202, 2015.

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

FIORITI, C. F. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. p. 151–163, 2012.

GOHARI, M. et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 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.

GUNAWAN, C. et al. Biotechnology for Biofuels Comprehensive characterization of non-cellulosic recalcitrant cell wall carbohydrates in unhydrolyzed solids from AFEX-pretreated corn stover. **Biotechnology for Biofuels**, p. 1–14, 2017.

GUPTA, V. K. et al. Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p. 129–136, 2015.

HAAFIZ, M. K. M. et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 119–125, 2014.

HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid / Solution Interface. v. 8317, n. 1, 2013.

HAKAN, M. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. **Elsevier B.V.**, v. 2, n. 3, p. 1655–1662, 2014.

HAMAYUN, M. et al. Chemosphere Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO<sub>4</sub>. **Chemosphere**, v. 99, p. 207–215, 2014.

HUANG, J.; FU, Y.; LIU, Y. Comparison of Alkali-Tolerant Fungus *Myrothecium* Sp. IMER1 and White-Rot Fungi for Decolorization of Textile Dyes and Dye Effluents. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v. 5, n. 3, p. 221, 2014.

HUCK, C. W. Advances of infrared spectroscopy in natural product research. **Phytochemistry Letters**, v. 11, p. 384–393, 2015.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Polymer Chemistry the production of bio-based chemicals and polymers. p. 4497–4559, 2015.

ISLAM, S. et al. AC. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2017.

JAMPANI, C.; NAIK, A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 125, p. 170–178, 2014.

JIANG, S. et al. Chemosphere Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. **CHEMOSPHERE**, 2015.

KHARUB, M. Use of various technologies, methods and adsorbents for the removal of dye. **Journal of Environmental Research and Development**, v. 6, n. 3, p. 879–883, 2012.

KUMAR, B.; KUMAR, U.; PANDEY, K. M. Suitability of Rice Husk as Bio Sorbent for removal of dyes from aqueous solution on the basis of chemical oxygen demand analysis. **Global journal of reseraches in engineering: Civil and structural engineering**, v. 14, n. 6, p. 51–54, 2014.

LI, Q. et al. Inducible microbial osmotic responses enable enhanced biosorption capability of cyanobacteria. **Biochemical Engineering Journal**, 2017.

MACHADO, S. et al. Science of the Total Environment Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles. **Science of the Total Environment, The**, v. 496, p. 233–240, 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.

MADEROVA, Z. et al. Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated sludge. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 7, p. 1653–1664, 2016.

MAHMOUD, M. S. Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker ' s Yeast ( *Saccharomyces cerevisiae* ) strain. **HOUSING AND BUILDING NATIONAL RESEARCH CENTER**, 2014.

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.

NADEEM, R. et al. Biosorption of Pb ( II ) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1–10, 2015.

NASCIMENTO, P. et al. Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Film. v. 19, n. 1, p. 1–8, 2015.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

NGUYEN, H.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

ONG, Y. K. et al. Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. **Chemical Engineering Science**, v. 114, p. 51–57, 2014.

PLAZINSKI, W.; DZIUBA, J.; RUDZINSKI, W. Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. **Adsorption**, v. 19, n. 5, p. 1055–1064, 2013.

RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014.

RASHID, A. et al. Fungal biomass composite with bentonite efficiency for nickel and zinc adsorption: A mechanistic study. **Ecological Engineering**, v. 91, n. June, p. 459–471, 2016.

REGI, G. Cereais, leguminosas e oleaginosas. v. 2015, p. 1–15, 2016. Resolução n. 2011.

SADEGH, H.; SHAHRYARI, R.; MASJEDI, A. A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions. v. 7, n. 2, p. 109–120, 2016.

SAHA, N. et al. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. **Journal of Environmental Management**, v. 185, p. 70–78, 2017.

SAINI, J. K.; SAINI, R.; TEWARI, L. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. **3 Biotech**, v. 5, n. 4, p. 337–353, 2015.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, n. February, p. 21–25, 2012.

SONG, S. T. et al. Surface chemistry modifications of rice husk toward enhancement of Hg(II) adsorption from aqueous solution. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 8, p. 1747–1755, 2014.

STAFUSSA, A. P. et al. Biosorption of anthocyanins from grape pomace extracts by waste yeast: kinetic and isotherm studies. **Journal of Food Engineering**, v. 169, p. 53–60, 2016.

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, 2001.

TAHA, M. et al. Synthesis of novel inhibitors of  $\alpha$ -glucosidase based on the benzothiazole skeleton containing benzohydrazide moiety and their molecular docking studies. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 92, p. 387–400, 2015.

UTOMO, H. D. et al. Biosorption of Heavy Metal by Algae Biomass in Surface Water. **Journal of Environmental Protection**, v. 7, n. 11, p. 1547–1560, 2016.

VETENSKAP-, K. S.; SAFETY, P.; A-, H. P. Letter to the Editor second-order kinetic model for the sorption of metal Yuh-Shan Ho. v. 23, p. 291–292, 2005.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M.

Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 3, n. 1, p. 157 - 170, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283–296, 2015.

VITHANAGE, M. et al. Chemosphere Kinetics , thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, p. 1–9, 2015.

WITEK-KROWIAK, A.; HARIKISHORE KUMAR REDDY, D. Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste - Unusual isotherms and insights of binding mechanism. **Bioresource Technology**, v. 127, n. July 2016, p. 350–357, 2013.

WORASUWANNARAK, N.; SONOBE, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Pyrolysis behaviors of rice straw , rice husk , and corncob by TG-MS technique. v. 78, p. 265–271, 2007.

XIE, P. et al. Comparative study of chromium biosorption by Mesorhizobium amorphae strain CCNWGS0123 in single and binary mixtures. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 169, n. 2, p. 570–587, 2013.

YU, J. et al. Synergistic and competitive adsorption of cationic and anionic dyes on polymer modified yeast prepared at room temperature. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–6, 2015.

ZHANG, W. et al. A facile strategy for fabrication of nano-ZnO / yeast composites and their adsorption mechanism towards lead ( II ) ions. **Applied Surface Science**, n. li, 2016.

ZHANG, Y. et al. Characterization of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper ( II ) from Aqueous Solution. v. 2014, n. li, 2014.