

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

RAMON DALL AGNOL

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO
SACCHAROMYCES CEREVISIAE ESGOTADA DO PROCESSO
FERMENTATIVO DA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2014

RAMON DALL AGNOL

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO
SACCHAROMYCES CEREVISIAE ESGOTADA DO PROCESSO
FERMENTATIVO DA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

Trabalho apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais.

Orientador: Dra. Giselle Maria Maciel

Coorientador: Dr. Marcus Vinicius de Liz

CURITIBA
2014

RAMON DALL AGNOL

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO
SACCHAROMYCES CEREVISIAE ESGOTADA DO PROCESSO
FERMENTATIVO DA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do *Campus* Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Membro 2 – PROF^a. DR^a. LUCILA ADRIANI CORAL
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Orientadora: PROF^a. DR^a. GISELLE MARIA MACIEL
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coorientador: PROF. DR. MARCUS VINICIUS DE LIZ
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenadora do Curso - PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 13 de março de 2014

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Valor agregado da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> esgotada em diferentes aplicações. Fonte: Adaptado de Ferreira 2010.	5
Figura 2: Estrutura química do corante Preto Reativo 5. Fonte: SOUZA 2005.	8
Figura 3: Coleta das leveduras na Micro Cervejaria Bier Hoff.	18
Figura 4: Levedura após a lavagem (A) e após a secagem (B).....	19
Figura 5: Soluções utilizadas para o preparo da curva analítica de preto reativo 5.	20
Figura 6: Amostras de soluções do corante preto reativo 5 durante agitação no shaker a 120rpm.	22
Figura 7: Gráfico que representa o ajuste linear dos dados de absorbância e concentração do corante para a obtenção da equação da reta utilizada para fazer as análises de biossorção.	24
Figura 8: Gráfico que representa a quantidade de levedura que permanece na solução após ocorrer uma variação no tempo.	25
Figura 9: Gráfico representando o comportamento do corante ao longo do tempo sem adição do biossorvente.....	26
Figura 10: Variação da concentração de corante na solução ao longo do tempo na faixa de pH entre 2-7 para concentração de 100 mg L ⁻¹ (A) e 200 mg L ⁻¹ (B), onde pH (med) significa a média da duplicata.	27
Figura 11: Variação da concentração de corante na solução ao longo do tempo na faixa de pH entre 2-7 para concentração de 300 mg L ⁻¹ (C) e 200 mg L ⁻¹ (D).....	28
Figura 12: Solução de 100 mg L ⁻¹ e pH 2 sem o adsorvente (A), e contendo o adsorvente após 80 minutos de adsorção (B).	30
Figura 13: Frascos contendo a solução do estudo de 100 mg L ⁻¹ e pH 7 após a centrifugação (A) e pH 2 (B).....	31
Figura 14: Gráficos representando o modelo de pseudo-primeira ordem para o estudo de pH 2 e 100 mg L ⁻¹ (A), e 200 mg L ⁻¹ (B).	32
Figura 15: Gráficos representando o modelo de pseudo-segunda ordem para o estudo de pH 2 e 100 mg L ⁻¹ (A), e 200 mg L ⁻¹ (B).	33

Figura 16: Gráfico representando o modelo de Boyd para o estudo de biossorção do corante preto reativo em diferentes concentrações e pH 2.....	35
Figura 17: Representação da isoterma de Langmuir para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).....	37
Figura 18: Gráfico representando a isoterma de Freundlich para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).	39
Figura 19: Representação da isoterma de Temkin para o pH 2 (A); pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).	40
Figura 20: Representação da isoterma de Dubinin-Radushkevich para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C), e pH 6 (D).	41
Figura 21: Espectros de FT-IR da levedura, corante e da levedura + corante.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos através do modelo de pseudo-primeira ordem.	34
Tabela 2: Dados obtidos através do modelo de pseudo-segunda ordem.	34
Tabela 3: Tabela representando os dados obtidos através das isothermas de Langmuir.	37
Tabela 4: Constantes do modelo de Freundlich.....	38
Tabela 5: Valores obtidos a partir das isothermas de D-R.	41

RESUMO

DALL AGNOL, Ramon. Biossorção do corante Preto reativo 5 utilizando *Saccharomyces cerevisiae* esgotada do processo fermentativo da produção de cerveja. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

A poluição originada pela indústria têxtil através do lançamento de seus efluentes contendo corantes têxteis em corpos hídricos é um problema alarmante. Assim diversas técnicas vêm sendo estudadas para remediar este problema. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de adsorção da *Saccharomyces cerevisiae* esgotada do processo fermentativo da produção de cerveja em presença de solução contendo o corante preto reativo 5. Foram realizados diversos ensaios variando-se a concentração do corante em uma faixa entre 100-400 mg L⁻¹, e o pH da solução em uma faixa entre 2-7. Os experimentos foram conduzidos em um shaker a 120rpm, contendo erlenmeyers com soluções de 100ml cada, a massa de biomassa foi mantida constante, sendo de 1 grama para cada 100ml de solução. Alíquotas das amostras foram retiradas em determinados intervalos de tempo, para posterior estudo da cinética e isotermas de adsorção. O modelo cinético que melhor representou os ensaios foi o de *pseudo-segunda* ordem, sendo que a isoterma de Langmuir teve a melhor representação dentre os modelos avaliados. A condição ideal foi a de concentração de 100mg L⁻¹ e pH 2, sendo que ocorreu uma adsorção de cerca de 98%. Este estudo demonstrou que a *Saccharomyces cerevisiae* é uma alternativa eficiente para atuar como biossorvente para o corante preto reativo 5, demonstrando que é interessante que haja continuidade do estudo das propriedades adsorptivas da *Saccharomyces cerevisiae*, para que futuramente possa ser utilizada como uma alternativa no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: *Saccharomyces cerevisiae*. Preto reativo 5. Tratamento de Efluentes. Adsorção. Cerveja.

ABSTRACT

DALL AGNOL, Ramon. Biosorption of dye reactive black 5 using *Saccharomyces cerevisiae* exhausted of the fermentation process of production of beer. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

The pollution caused by the textile industry by launching their effluent containing textile dyes in water bodies is an alarming problem, and thus several techniques have been studied to remedy this problem. This study aims to evaluate the potential for adsorption of *Saccharomyces cerevisiae* exhausted of the fermentation process of beer production in presence of solution containing the dye reactive black 5. Several assays varying the dye concentration in a range between 100-400 mg L⁻¹ and pH in a range of 2-7 were performed. The experiments were conducted in a shaker at 120rpm, with flasks containing 100ml each of solution, the mass of biomass was held constant, with 1 gram for every 100ml of solution. Aliquots of samples were withdrawn at certain time intervals, for subsequent study of the kinetics and adsorption isotherms. The kinetic model that best represented the trials was the pseudo-second order, and the Langmuir isotherm was the best representation in the models evaluated. The optimum condition was the concentration of 100 mg L⁻¹ and pH 2, and there was an absorption of about 98%. This study demonstrated that *Saccharomyces cerevisiae* is an efficient alternative to act as biosorbent for Reactive Black 5 dye, demonstrating that it is interesting that there is continuity in the study of the adsorptive properties of *Saccharomyces cerevisiae*, that in the future can be used as an alternative in the treatment of effluents.

Keywords: *Saccharomyces cerevisiae*. Black reactive 5. Wastewater treatment. Adsorption. Beer.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
2 JUSTIFICATIVA	4
3 OBJETIVO	6
3.1 OBJETIVO GERAL	6
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
4.1 EFLUENTES TÊXTEIS	7
4.2 ADSORÇÃO E BIOSORÇÃO	8
4.3 LEVEDURAS COMO BIOSORVENTES	9
4.4 MODELOS DE ADSORÇÃO	11
5 METODOLOGIA	18
5.1 COLETA DO MICRORGANISMO	18
5.2 PREPARO DO BIOSORVENTE	19
5.3 CURVA ANALÍTICA	20
5.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO	20
5.5 EFEITO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE	21
5.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	22
5.7 ESTUDOS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1 CURVA ANALITICA	24
6.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO	25
6.3 EFEITO DO pH E DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	26
6.4 ESTUDOS CINÉTICOS	32
6.5 ESTUDOS DAS ISOTERMAS	36
6.6 AVALIAÇÃO INFRAVERMELHO (FT-IR)	42
7 CONCLUSÃO	44
8 SUGESTÕES	46
9 REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes da indústria têxtil possuem grande volume e diversidade de produtos químicos, os quais podem ser nocivos ao homem e ao ambiente se descartados de forma incorreta (FORGIARINI, 2006). Os principais componentes desses efluentes são os corantes, que afetam significativamente a atividade fotossintética da vida aquática por bloquearem a passagem de luz pela água, e alguns podem ser tóxicos para os organismos aquáticos (AKSU, 2002).

A remoção da maioria dos corantes sintéticos dos efluentes é difícil por serem compostos químicos estáveis à luz, aquecimento e oxidação. Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes são geralmente ineficientes na eliminação dos corantes presentes em sistemas aquosos. Muitas das técnicas que possuem certa eficiência na remoção desses, apresentam custo inicial e operacional elevados para aplicação em grandes escalas (AKSU, 2002).

A biossorção é um processo que pode ser realizado com diferentes microrganismos, e envolve a concentração de poluentes de uma solução aquosa utilizando materiais biológicos, permitindo a recuperação ou disposição adequada desses poluentes (TSEZOS, 1989; AKSU, 2002). No entanto, existe uma demanda pela busca de biossorbentes que possuam alta eficiência e baixo custo.

O processo fermentativo alcoólico envolve inevitavelmente a geração de diversos resíduos e subprodutos que são produzidos anualmente em grandes quantidades pela indústria cervejeira. A biomassa de *Saccharomyces* é o segundo maior subproduto da indústria cervejeira e sua disposição final é muitas vezes um problema ambiental. Esta biomassa residual possui diversas aplicações, desde fins mais nobres, como a sua utilização na indústria farmacêutica e alimentícia, a fins menos nobres como destinação para ração animal (LIN, et al., 2013). A utilização das leveduras de cerveja como agentes biorremediadores na redução da toxicidade de efluentes têxteis por biossorção de corantes é uma aplicação potencial promissora (AKSU, 2002).

Considerando que a indústria cervejeira tem como segundo maior resíduo as leveduras utilizadas no processo de fermentação alcoólica, e que esta pode agir como

um bioissorvente, este trabalho tem como objetivo avaliar suas propriedades adsorptivas em corantes têxteis.

2. JUSTIFICATIVA

A remoção eficiente de corantes sintéticos a partir de efluentes têxteis é difícil de ser realizada por sistemas convencionais de tratamento. A maioria dos corantes apresentam resistência a degradação por agentes oxidantes e pela luz, e são estáveis em temperaturas elevadas (FARAH, 2007; LOURENÇO, 2001). Por esse motivo, muitos métodos baseados na fotodegradação e biodegradação aeróbica e anaeróbica são lentos e podem não atingir a mineralização completa dos corantes. Além disso, alguns processos de tratamento biológico geram grandes quantidades de lodos contaminados (KAMMRADT, 2004) e os metabólitos da biodegradação podem ser mais tóxicos aos organismos aquáticos que o composto original.

Muitos métodos físicos e químicos, incluindo a coagulação, floculação, precipitação, filtração, adsorção, degradação química, ozonização e oxidação são utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes (ALBANIS et al., 2000), e apresentam grandes variações quanto a eficiência, custo e impacto ambiental.

O carbono ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de cor e tratamento de efluentes têxteis, mas é um material caro, o que muitas vezes inviabiliza sua aplicação em larga escala. Deste modo, surge a necessidade pela busca de materiais alternativos eficientes e de baixo custo. A adsorção baseada no uso de materiais biológicos, a biossorção, permite o uso de microrganismos para a remoção de compostos tóxicos e tratamento de efluentes. Como a indústria cervejeira tem como segundo maior resíduo gerado as leveduras remanescentes dos processos fermentativos, e estas possuem uma gama enorme de possibilidades onde podem ser aplicadas, vê-se a possibilidade de utilizar este resíduo para um fim que ainda não é muito explorado, neste caso a biossorção de corantes têxteis utilizando estes microrganismos. (FERREIRA, 2010).

A Figura 1 mostra como há uma tendência a utilizar as leveduras residuais da indústria cervejeira em tecnologias ambientais e como esta variável está diretamente relacionada com a sua valorização. Sendo assim, é de grande importância que as

propriedades adsorptivas das leveduras sejam estudadas quando em solução com determinado corante, visto que não há uma branda literatura nessa área e que há um real potencial de valorização econômica quando comparado com os fins aplicados atualmente para este tipo de resíduo (PARVATHI, 2007).

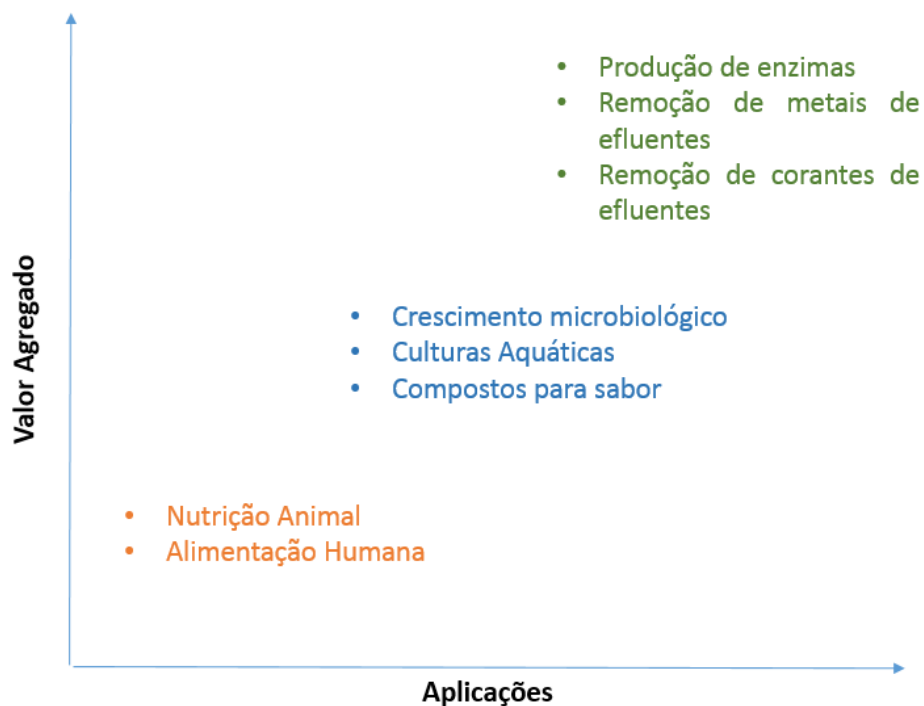


Figura 1: Valor agregado da *Saccharomyces cerevisiae* esgotada em diferentes aplicações. Fonte: Adaptado de Ferreira 2010.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a redução da concentração do corante preto reativo 5 em soluções aquosas utilizando como bioissorvente a *Saccharomyces cerevisiae*, esgotada do processo de fabricação de cerveja.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos parâmetros pH e concentração de corante na eficiência do processo de bioissorção.
- Realizar estudos cinéticos de bioissorção do corante e obter as isotermas de sorção.
- Avaliar o tempo de contato entre a levedura e o corante.
- Realizar análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 EFLUENTES TÊXTEIS

O volume médio de água consumido para o tingimento de cada tonelada de tecido é de aproximadamente 100m^3 , acarretando em grande DQO (Demanda Química de Oxigênio), devido à pequena quantidade de corantes que os tecidos absorvem, cerca de 40% permanece no efluente, dando origem a uma carga muito alta nos efluentes, o que pode ser caracterizado pela forte coloração observada nas estações de tratamento de efluentes têxteis (HASSEMER, 2002).

Segundo Aksu (2002), a indústria têxtil é responsável por 2/3 de todos efluentes relacionados a corantes, consumindo uma grande proporção de azocorantes devido a grande demanda pela indústria do algodão por cores brilhantes. Uma pequena quantidade de corante na água ($10\text{-}50\text{mg L}^{-1}$), afeta a sua característica estética, sua transparência e a solubilidade de gases. Devido a esses efeitos causados, a atividade fotossintética aquática é afetada, pela redução na penetrabilidade da luz, e a toxicidade de determinados compostos afeta a vida aquática, pela presença de metais, cloretos dentre outros.

Os corantes reativos são baseados tipicamente em cromóforos azo combinados com diferentes tipos de grupos reativos e são diferentes de outras classes de corantes por se ligarem covalentemente às fibras têxteis. Esses corantes possuem características como a produção de uma cor brilhante, rápida ação, aplicação simples e de baixo consumo de energia. São utilizados em larga escala na indústria têxtil, por isso sua remediação é de grande importância. (CLARKE, 2001, AKSU, 2002). Além disso, os sistemas convencionais de tratamento de efluentes são geralmente ineficientes na eliminação de corantes reativos presentes em sistemas aquosos.

Esses corantes têxteis são de difícil remoção, pois são eletro deficientes e isso os torna menos propícios a oxidação, aquecimento e radiação (AKSU, 2002). Por outro lado, existem tecnologias como coagulação, floculação, ozonização e adsorção, que podem ter certa eficiência na remoção desses corantes, porém seu custo inicial e operacional são muito elevados para o uso em escala industrial. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes e tratamento de efluentes têxteis, mas devido ao seu elevado custo não é utilizado em grande escala (EL-GEUNDI, 1991).

Um desses corantes de difícil degradação é o corante preto reativo 5, que possui sua absorvância máxima no comprimento de onda entre 597-599nm. É da classe dos corantes reativos, seu grupo funcional é a vinilsulfona e tem massa molecular de 991,8 mol g⁻¹ (CUNICO, 2009). A Figura 2, mostra a representação molecular do preto reativo 5.

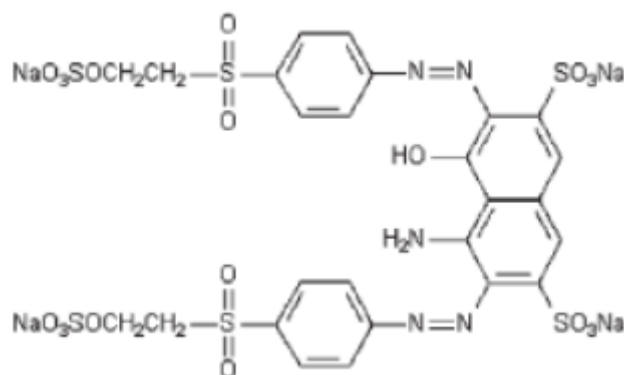


Figura 2: Estrutura química do corante Preto Reativo 5. Fonte: SOUZA 2005.

4.2 ADSORÇÃO E BIORSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno no qual moléculas de um fluido interagem com a superfície de determinado sólido, onde ocorre a transferência de massa entre sólidos e soluções que contem solutos dissolvidos ou até mesmo em suspensão. A substância que é

adsorvida denomina-se adsorbato e adsorvente é a substância que adsorve (PEREIRA, 2008).

Devido aos elevados custos na remoção de substâncias tóxicas de efluentes utilizando determinados processos como coagulação, precipitação química, osmose inversa, calcinação, eletrodeposição, extração por solventes, separação por membranas dentre outros (QUINTELAS, 2007), uma nova linha de estudos vem sendo realizada utilizando compostos biológicos como adsorventes. O processo no qual se utiliza compostos biológicos como adsorventes é conhecido como biossorção, e vem recebendo atenção pelo fato de possuir a capacidade de remover compostos tóxicos de efluentes industriais.

Segundo Souza (2008) e Thomé (2008), biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, podendo ser realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, onde as forças físico-químicas, promovem a atração e a ligação da molécula, através de mecanismos como troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização. O processo de biossorção baseia-se no desequilíbrio de forças superficiais através do contato de uma superfície sólida com uma fase líquida formando uma camada superficial de solutos no adsorvente.

De acordo com Pallu (2006), a biossorção de moléculas e conseqüentemente sua eficiência na remoção depende de alguns fatores como pH, atividade dos grupos funcionais da biomassa, temperatura, concentração do adsorbato e adsorvente, tempo, velocidade de agitação dentre outros. Porém o biossorvente não depende apenas da sua capacidade de adsorção, mas também do seu potencial de regeneração e reutilização.

4.3 LEVEDURAS COMO BIOSSORVENTES

O custo elevado de tecnologias eficientes para a remoção de corantes de efluentes têxteis fez surgir uma nova linha de pesquisa que são a dos bioissorventes, para a utilização de materiais baratos e com alta eficiência. A utilização de materiais como casca carbonizada, turfa, casca de arvores, casca de arroz e cinzas de madeiras são alguns desses materiais alternativos. A utilização de microrganismos como adsorventes de corantes têxteis é uma alternativa potencial (AKSU, 2002).

A levedura esgotada do processo de fermentação alcoólica da produção de cerveja é um resíduo industrial representando o segundo maior resíduo produzido neste setor, ficando atrás apenas do bagaço de malte. Este resíduo possui uma elevada DBO (Demanda biológica de oxigênio), podendo representar até 60% do valor deste indicador nos efluentes (ANDREIS, 2011). Pelo fato do Brasil ser um grande produtor de bebidas e combustíveis via fermentação alcoólica (quinto maior produtor de cerveja no mundo) (CETESB, 2005), a quantidade de leveduras que podem ser empregadas em um processo de bioissorção é alta.

No processo de produção de cerveja, o microrganismo utilizado é a *Saccharomyces cerevisiae*, onde durante o processo fermentativo, a levedura utiliza 90% dos açúcares fermentáveis disponíveis para gerar álcool, e apenas 10% para a produção de biomassa (CETESB, 2005), porém pensando em nível industrial e nacional, 10% refere-se á uma grande quantidade de resíduo.

A levedura esgotada do processo de fermentação alcoólica vem sendo empregada em diversos setores, como para a produção de ração animal pelo fato de ser uma excelente fonte de proteína (HUIGE, 2006), para a nutrição de peixes, podendo compensar em até 50% a proteína da sua alimentação sem nenhum efeito negativo (FERREIRA et al. 2010); também é utilizada na indústria de biotecnologia, por exemplo para a produção de celulose, na indústria alimentícia para a obtenção de sabores de determinados alimentos e indústria farmacêutica (LIN, et al., 2013).

Segundo Celafu e Hu (2004), a biomassa de levedura oriunda do processo fermentativo alcoólico é uma boa fonte de cromo trivalente e tem sido estudado extensivamente pelas suas propriedades medicinais.

Outro estudo realizado por Parvhati et al. (2007), estuda a capacidade biossorbitiva da levedura saturada da fermentação alcoólica atuando na remoção de chumbo de efluentes industriais, tendo em vista a capacidade da *Saccharomyces cerevisiae* em remover metais tóxicos de efluentes.

Jianlong, (2002), Goyal et al. (2003), Suh et al., (1998) e Zouboulis et al. (2001), utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae* para remover Cr(VI), Fe(III), Pb(II), Cu(II), Zn(II) e Ni(II) de soluções aquosas. Esse tipo de propriedade torna a *Saccharomyces cerevisiae* utilizável não apenas para biossorção, remoção ou recuperação de ions metálicos, mas também um indicador analítico (WANG, 2006).

Aksu, (2002), realizou um estudo utilizando nove tipos de leveduras como biossorbentes, em função do pH e da concentração de corante em solução. Dentre estas leveduras, uma das investigadas foi a *Saccharomyces cerevisiae* na remoção de Remazol Azul. Foi determinado no estudo que para todas as nove leveduras estudadas, o pH ótimo para a biossorção foi de 2. Todas as nove leveduras mostraram uma alta taxa de biossorção em concentrações de até 100 mg L⁻¹. Para a *Saccharomyces cerevisiae*, a capacidade de adsorção ficou na ordem de 200 mg L⁻¹, onde a partir destes valores a eficiência caía drasticamente. Aksu conclui que as leveduras possuem um potencial inquestionável para gerar uma eficiente e efetiva remoção de corantes em baixas concentrações e a capacidade de acumular uma elevada quantidade de elementos tóxicos.

4.4 MODELOS DE ADSORÇÃO

Durante o processo de adsorção, ocorre uma distribuição de soluto entre as duas fases (líquida e sólida), que pode ser mensurada a partir da concentração e da natureza do soluto (CARDOSO, 2012).

Isotermas de adsorção são uma relação a uma dada temperatura, entre a quantidade de espécie adsorvida na superfície e a concentração de equilíbrio da mesma na solução. As isotermas de adsorção são requisitos básicos para o planejamento de qualquer sistema de adsorção, já que expressam a relação existente entre a quantidade de adsorbato removido da fase aquosa e a quantidade de adsorbato remanescente na solução a uma temperatura constante (ANDREIS, 2011).

Alguns dos modelos mais aplicados para isotermas são as Isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

Para a isoterma de Langmuir, seus fundamentos são utilizados para processos de quimiosorção, com algumas restrições para fisiosorção (DRABOWSKI, 2001). Para esse modelo ser aplicado, algumas hipóteses devem ser seguidas:

- Os adsorbatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo bem definido de sítios;
- Um sítio ativo somente interage com uma espécie de adsorbato;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não ocorrem interações entre as espécies de adsorbatos.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação **(1)**

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

- Q_e : quantidade de material adsorvido em mg L^{-1} ;
- Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mg g^{-1} ;
- K_L : constante de equilíbrio do processo de adsorção em L mg^{-1} ;
- C_e : concentração de sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio, em mg L^{-1} .

Esta equação pode ser linearizada para a seguinte expressão:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

Uma das características essenciais do modelo de Langmuir é representada pela constante adimensional R_L (FARKAS., et al. 2013), chamada de fator de separação, o qual é definido pela equação (3)

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_o} \quad (3)$$

Onde:

- C_o : é a concentração inicial da substância (mg L^{-1});
- b : é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

O valor de R_L indica o tipo da isoterma, se é irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou não favorável ($R_L > 1$).

Para suprir as limitações do modelo de Langmuir, Freundlich desenvolve seu próprio modelo, assumindo que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente influencia na adsorção do ponto vizinho.

O modelo da Isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato. Esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos. Esse modelo é aplicado normalmente, em processos de adsorção em monocamada (quimiosorção), adsorção em multicamada (adsorção envolvendo forças de Van Der Waals) e adsorção em superfícies que não apresentam completa homogeneidade (ANDREIS, 2011).

A equação clássica de Freundlich é dada a seguir:

$$Q = K_f.C_e^{1/n} \quad (4)$$

Podendo esta equação ser linearizada:

$$\text{Log}Q = \text{Log}Kf + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \text{Log}C_e \quad (5)$$

Onde:

- Kf: constante empírica que indica a capacidade de adsorção do biossorvente.
- n: essa constante indica se o processo de adsorção é favorável quando $n > 1$ e não favorável quando $n < 1$ (REDDY, et al. 2012).

Temkin e Pyzhev consideraram algumas interações indiretas entre sorbato/adsorbato na isoterma de adsorção. Essa isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas de uma camada diminui linearmente com a cobertura de superfície adsorvente, devido as interações sorbato/adsorbato. Esta adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação. A isoterma de Temkin tem a seguinte forma (FARAH, et al. 2007):

$$Q_e = \frac{R.T}{b} \cdot [\ln(A \cdot C_e)] \quad (6)$$

E pode ser linearizada para a seguinte expressão:

$$Q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (7)$$

Onde:

- B: RT/b e está relacionado com o calor de adsorção;
- T: temperatura absoluta em K;

- R: constante universal dos gases;
- A: constante de ligação de equilíbrio.

Outro modelo de isoterma é o de Dubinin-Radushkevich (D-R), essa isoterma tem como objetivo caracterizar o processo de biossorção e avaliar o tipo de interação entre sorbato e biossorvente, e dada pela expressão:

$$\xi = R.T.Ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \quad (8)$$

Onde:

- R: constante universal dos gases;
- T: temperatura absoluta em K;
- ξ : é o potencial de Polanyi e está relacionado com a concentração de equilíbrio.

Pode ser plotado um gráfico de $\ln Q$ versus ξ^2 para estimar Q_s e β , sendo que β representa a energia livre de adsorção (E), e pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2.\beta}} \quad (9)$$

O valor de E pode ser aplicado para determinar se a biossorção ocorre como um mecanismo de adsorção química ou física. Quando E situa-se entre 8 e 16 KJ mol⁻¹ a biossorção é um processo químico e quando E < 8 KJ mol⁻¹ esse processo é físico (MACIEL, et al. 2013).

A expressão de Dubinin-Radushkevich pode ser expressa da seguinte forma linearizada:

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}Q_s - \beta \cdot \xi^2 \quad (10)$$

Com o objetivo de investigar os mecanismos de biossorção e um controle de rendimento como transporte de massa e processo das reações químicas, modelos cinéticos vem sendo utilizados para testar dados experimentais (AKSU, 2002).

Modelos de *pseudo-primeira ordem* e *pseudo-segunda ordem* são normalmente utilizados considerando-se que a concentração medida seja igual a concentração na superfície das células.

O modelo de primeira ordem de Lagergren (1898), baseado na capacidade do sólido e sendo feito os devidos arranjos e considerações matemáticas é geralmente expresso por:

$$\text{Log}(q_{\text{eq}} - q) = \text{log}q_{\text{eq}} - (k_{1,\text{ad}}/2,303).t \quad (11)$$

Onde:

- q_{eq} : capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;
- q : quantidade de corante adsorvida no biossorvente no equilíbrio e em um determinado tempo t , dado em mg g^{-1} ;
- $k_{1,\text{ad}}$: constante do modelo de primeira ordem em L min^{-1} .

Para dados experimentais, q_{eq} deve ser conhecido. Em muitos casos q_{eq} não é conhecido, e a adsorção tende a ser imensuravelmente devagar, pela quantidade adsorvida ser muito pequena quando comparada com a quantidade no equilíbrio. Na maioria dos casos a equação de Lagergren não gera resultados satisfatórios, e geralmente é aplicada nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2002).

A equação de segunda ordem também é baseada na capacidade de adsorção do sólido. Contrário ao modelo de Lagergren, este modelo prevê o comportamento da

adsorção ao longo de todo o tempo de reação. A equação de segunda ordem levando em conta as considerações e modelagens matemáticas é expressa por:

$$t/q = 1/k_{2,ad}.q_{eq}^2 + (1/q_{eq}).t \quad (12)$$

O modelo de Boyd também pode ser empregado para avaliar a cinética da reação e o mecanismo de sorção: difusão no filme (externa) ou difusão interna. A expressão cinética de Boyd é representada por:

$$B_b t = -0,4977 - Ln\left(1 - \frac{q_t}{q_{eq}}\right) \quad (13)$$

Onde:

- Q_{eq} : representa a quantidade da substância adsorvida no equilíbrio;
- Q_t : quantidade da substância adsorvida em qualquer instante "t";
- $B_b t$: coeficiente de Boyd.

A expressão cinética de Boyd pode ser aplicada para distinguir a etapa determinante do processo de biossorção entre difusão no filme (transporte externo) ou difusão intraparticular (difusão no poro), dependendo da linearidade da equação de Boyd. Uma expressão da cinética de Boyd que representa a biossorção intraparticular, terá uma linha reta que passe pela origem; que não é o caso do mecanismo de difusão no filme, onde a equação não é linear, ou é linear porém não passa pela origem. (MACIEL, et al. 2013).

5. METODOLOGIA

As análises do efeito da adsorção do corante nas leveduras foram realizadas nos laboratórios de Química Analítica e de Biotecnologia da UTFPR – Curitiba, Campus Ecoville, utilizando os equipamentos disponíveis. E para o procedimento de secagem dos microrganismos foi utilizado o laboratório de Alimentos da UFPR Campus Politécnico.

5.1 Coleta do microrganismo

O microrganismo utilizado nos experimentos foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae* esgotada do processo fermentativo alcoólico da produção de uma cerveja do tipo Pilsen, que foi coletada na Micro Cervejaria Bier Hoff em Curitiba – PR, misturada com resíduo remanescente do processo de fermentação. Foi transportada até os laboratórios da UFPR em potes plásticos devidamente sanitizados. A Figura 3 mostra o momento da coleta do microrganismo na Cervejaria direto do tanque de fermentação.



Figura 3: Coleta das leveduras na Micro Cervejaria Bier Hoff.

5.2 Preparo do bioissorvente

As leveduras foram lavadas três vezes com água destilada. Após cada lavagem, aguardou-se a decantação da maior parte da biomassa e eliminou-se o sobrenadante, para viabilizar a separação da biomassa fúngica. (PARVHATI, 2007). A secagem da biomassa de leveduras foi realizada em estufa convectiva à 40°C por 24 horas. A biomassa seca foi moída e utilizada como bioissorvente. A Figura 4 corresponde ao processo posterior a lavagem e posterior a secagem, respectivamente.



Figura 4: Levedura após a lavagem (A) e após a secagem (B).

5.3 Curva Analítica

Foi realizada uma curva analítica para avaliação dos dados que foram coletados nos estudos de adsorção através de análise espectrofotométrica, utilizando diversas soluções do corante preto reativo 5 nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 mg L⁻¹. A Figura 5 corresponde as soluções utilizadas no preparo da curva de analítica.



Figura 5: Soluções utilizadas para o preparo da curva analítica de preto reativo 5.

5.4 Efeito do tempo de contato

Foi realizado um estudo do processo de biossorção do corante utilizando o pH 2, o qual é indicado na literatura como o pH ideal para este processo (AKSU, 2002), e uma concentração inicial de corante na ordem de 400mg L⁻¹. Foi possível avaliar a capacidade de adsorção do microrganismo e o tempo em que o equilíbrio foi atingido. Alíquotas foram retiradas em intervalos determinados de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 minutos. Para as amostras que permaneceram com uma concentração superior a 40 mg L⁻¹ de corante, foram realizadas diluições. Uma solução contendo apenas o corante, sem biomassa, foi utilizada como controle.

O experimento foi realizado em duplicata, no laboratório de Biotecnologia da UTFPR – Curitiba, campus Ecoville, utilizando shaker a 120 rpm, com frascos erlenmeyer contendo 100 ml de solução e 1 grama de levedura suspensa; o pH foi ajustada utilizando um pHmetro.

A concentração de corante adsorvida no equilíbrio, q (mg g^{-1}), foi calculada a partir da diferença na concentração inicial do corante na fase aquosa antes e depois do processo de biossorção, de acordo com a seguinte equação:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad 14$$

Onde:

- V é o volume da solução do corante (L)
- C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais do corante em solução (mg L^{-1}), respectivamente
- m é a massa de leveduras secas, ou seja, massa do biossorvente (g)

5.5 Efeito do pH e da concentração de corante

Após a avaliação do tempo de contato, foi realizado um estudo para avaliar a influência do pH e da concentração de corante na adsorção deste no microrganismo. Foram preparadas soluções variando os valores de pH de 2, 3, 4, 5, 6 e 7, e concentrações de corante entre 100, 200, 300 e 400 mg L^{-1} , todas as concentrações foram avaliadas em todos os valores de pH.

Os estudos de biossorção foram realizados em batelada e em duplicata. O biossorvente, um grama de levedura, foi suspenso em 100 mL de solução aquosa contendo o corante em concentrações e pH determinados, em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Os frascos foram agitados em shaker a 120 rpm. As amostras foram retiradas

em intervalos regulares de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos. Antes da análise espectrofotométrica as amostras foram centrifugadas por 1 minuto a 3000 rpm. A Figura 6 apresenta uma foto de amostras do corante durante agitação no shaker.

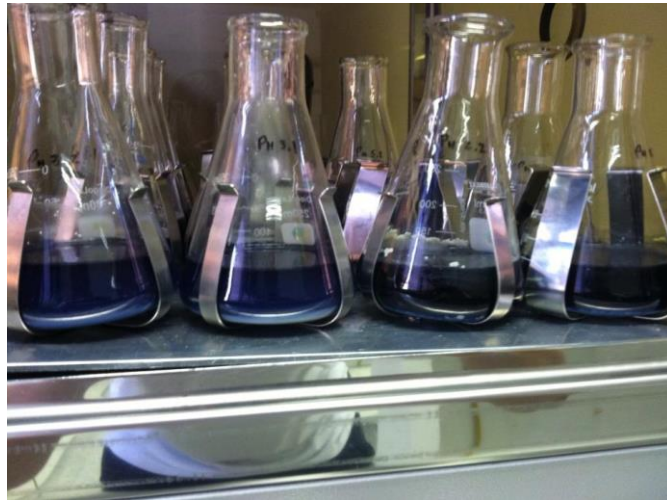


Figura 6: Amostras de soluções do corante preto reativo 5 durante agitação no shaker a 120rpm.

5.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de infravermelho para observar possíveis mudanças químicas nas estruturas dos compostos, para isso foram realizadas análises para a levedura, corante e levedura mais corante.

Para preparar as pastilhas para a análise FTIR, foram adicionados em torno de 100 mg de KBr seco (padrão cromatográfico) e aproximadamente 1 mg de amostra (levedura, corante e levedura mais corante) finamente moída. A mistura foi, então prensada em uma prensa hidráulica (Bovenau, P15 ST) usando um molde (ICL, ICL's

Macro/Micro KBr die) empregando aproximadamente 360 kgf/cm². Produziu-se, assim, uma pastilha transparente.

Antes da análise de cada amostra, o FTIR (Shimadzu, FTIR - 8300) foi programado para realizar um espectro de background do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro. Na sequência, a pastilha foi posicionada no feixe do instrumento e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram usadas 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final e realizadas 2 repetições para cada amostra. Após obtenção dos espectros foram aplicadas algumas transformações nos mesmos, sendo que, primeiramente, foi realizada a normalização do espectro (a maior banda obteve absorbância 1 e a menor 0), correção da linha de base, a suavização do espectro.

5.7 Estudos cinéticos e das isotermas

Para a análise da cinética dos ensaios de adsorção, foram utilizados os modelos de *pseudo-primeira* e *pseudo-segunda* ordem que foram apresentados na revisão bibliográfica, o mesmo se aplica para o estudo das isotermas. Para o tratamento dos dados foi utilizado o *software* Excel.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Curva Analítica

A regressão linear referente à curva analítica obtida a partir das soluções padrão de preto reativo 5 pode ser visualizada na Figura 7.

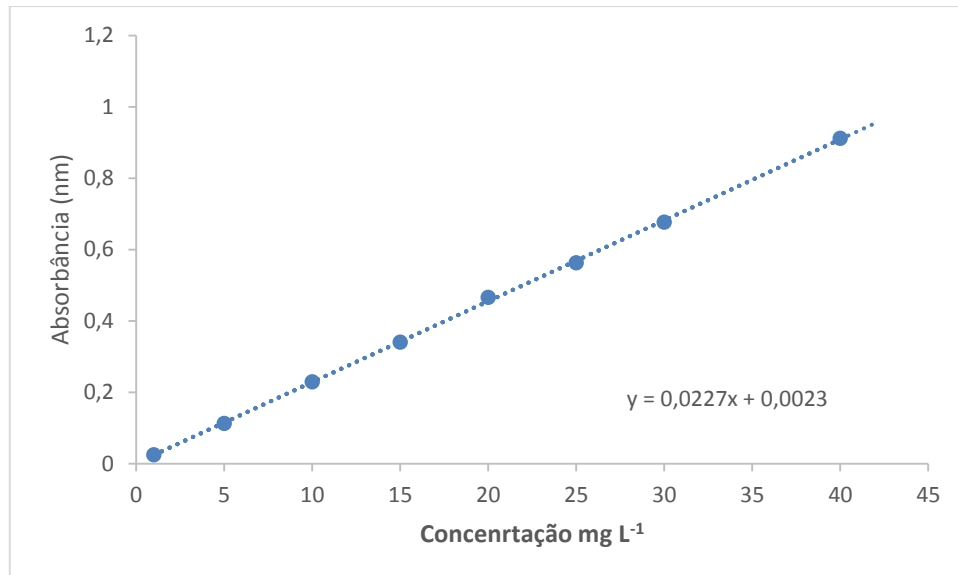


Figura 7: Gráfico que representa o ajuste linear dos dados de absorvância e concentração do corante para a obtenção da equação da reta utilizada para fazer as análises de biossorção.

De acordo com o R^2 obtido, de 0,9997, é possível afirmar que a equação representa de forma satisfatória o comportamento do corante na solução. A equação é representada por:

$$Y = 0,0227x + 0,0023$$

(14)

Onde:

- Y: é a absorvância (nm);
- X: é a concentração (mg L⁻¹).

6.2 Efeito do tempo de contato

Como pode ser observado no gráfico representado pela Figura 8, a bioadsorção do corante preto reativo 5 pela biomassa de leveduras foi rápida nos primeiros 40 minutos, onde aproximadamente 60% do corante já foi removido da solução. Após esse período, o processo de bioadsorção torna-se mais lento, aumentando gradualmente a remoção do corante até o tempo de 60 minutos, a partir do qual mantém-se praticamente constante com uma adsorção de cerca de 70%. Tendo em vista que a partir de 60 minutos o equilíbrio é atingido, os outros experimentos foram conduzidos em um tempo máximo de 80 minutos.

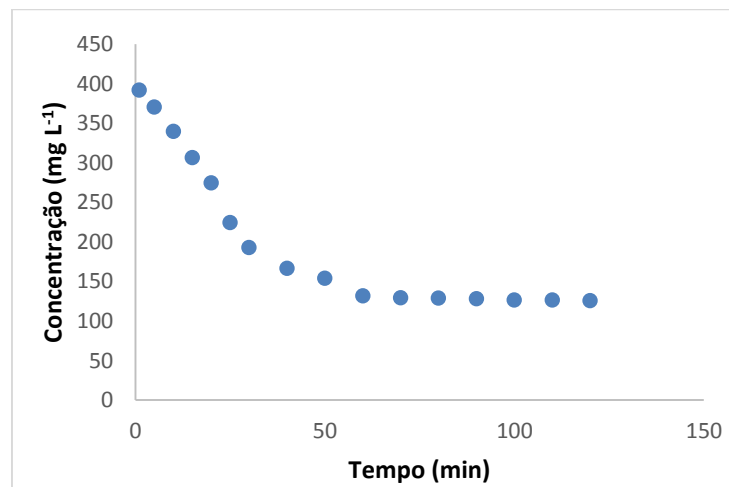


Figura 8: Gráfico que representa a quantidade de levedura que permanece na solução após ocorrer uma variação no tempo.

Para garantir que o corante não estivesse sendo afetado por nenhuma outra condição imposta pelo meio, seja temperatura, radiação ou outra variável que pudesse interferir nos resultados, foi conduzido um estudo contendo apenas o corante na concentração de 400 mg L^{-1} e pH 2 para avaliar este efeito. Como pode ser observado na Figura 9, o corante mantém sua concentração constante, indicando que não sofre interferências externas.

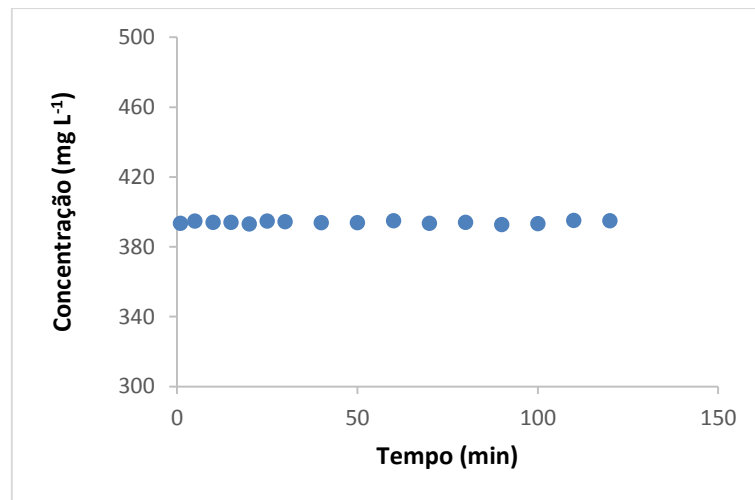


Figura 9: Gráfico representando o comportamento do corante ao longo do tempo sem adição do biossorvente.

6.3 Efeito do pH e da variação da concentração de corante

Os gráficos apresentados pelas Figuras 10 e 11 a seguir, demonstram o comportamento que o corante apresentou em solução aquosa quando em contato com o biossorvente nas concentrações e pH determinados.

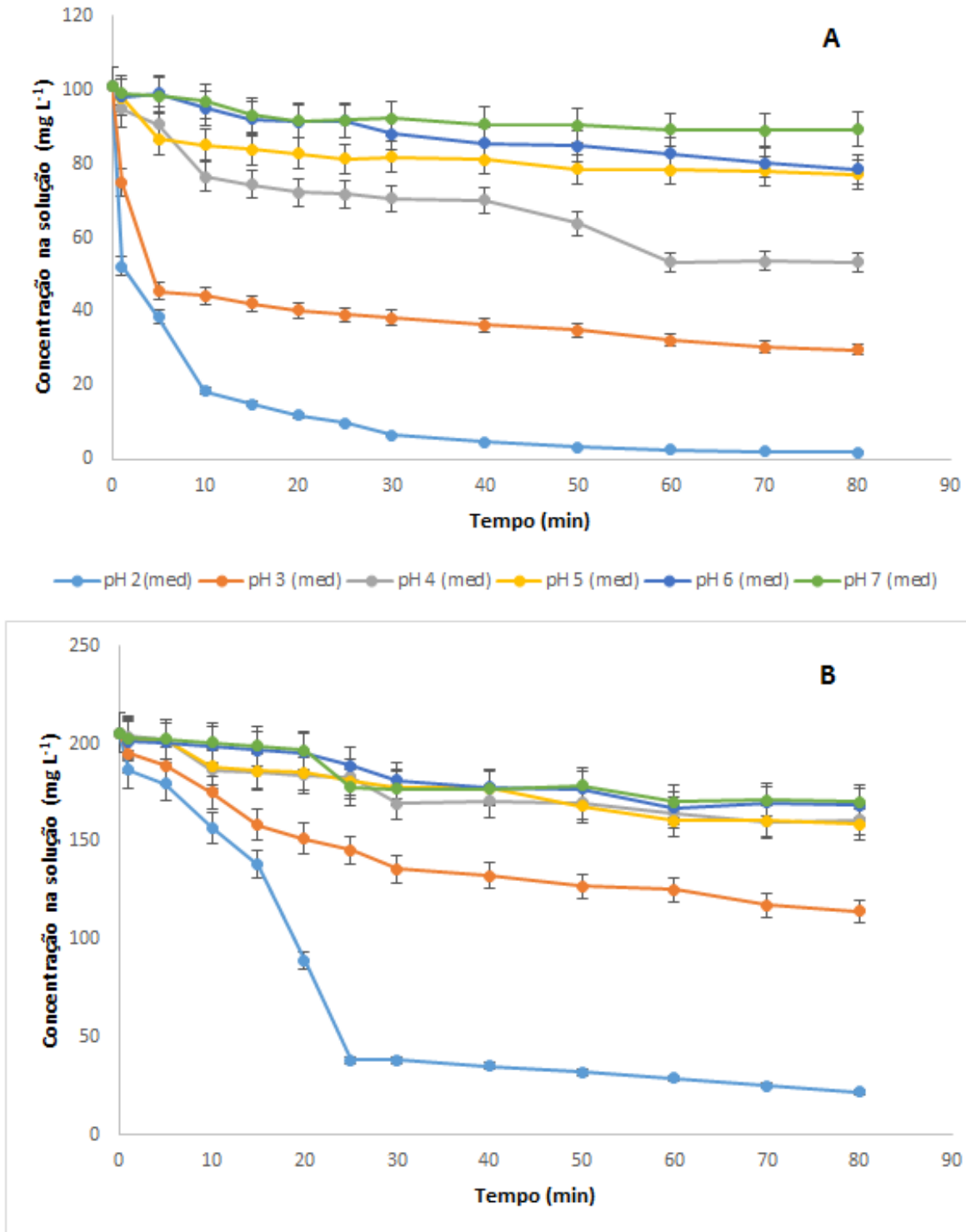


Figura 10: Variação da concentração de corante na solução ao longo do tempo na faixa de pH entre 2-7 para concentração de 100 mg L^{-1} (A) e 200 mg L^{-1} (B), onde pH (med) significa a média da duplicata.

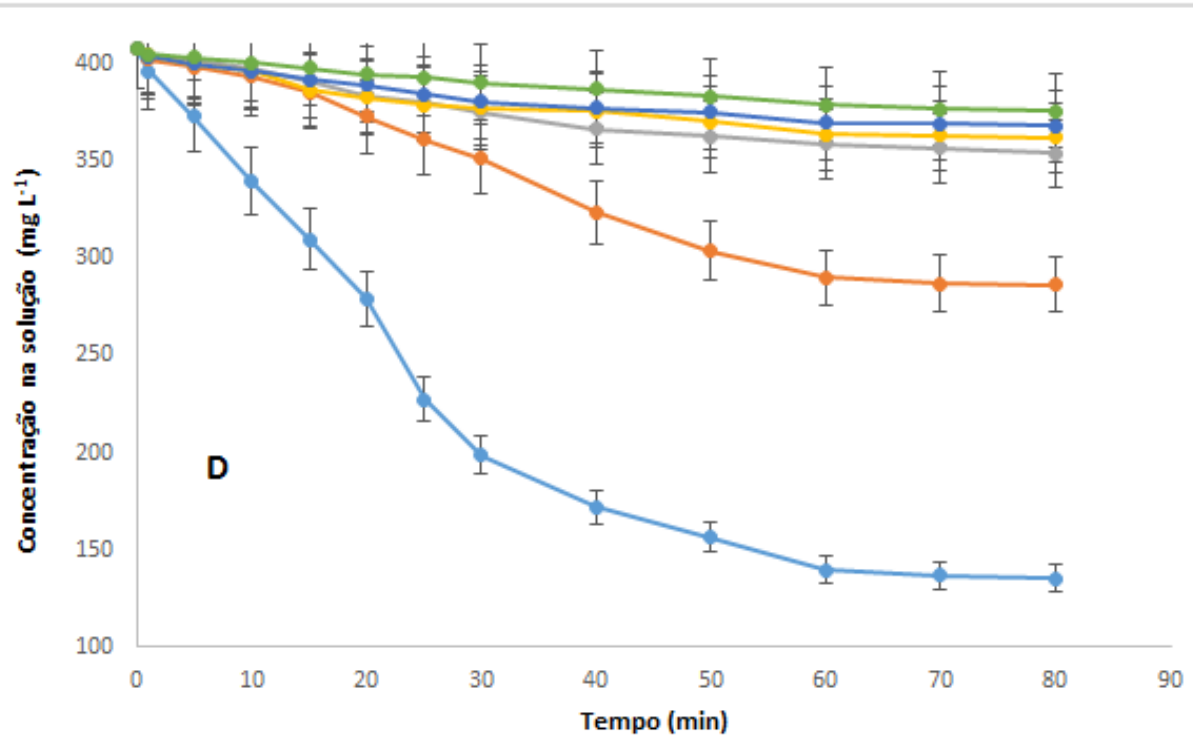
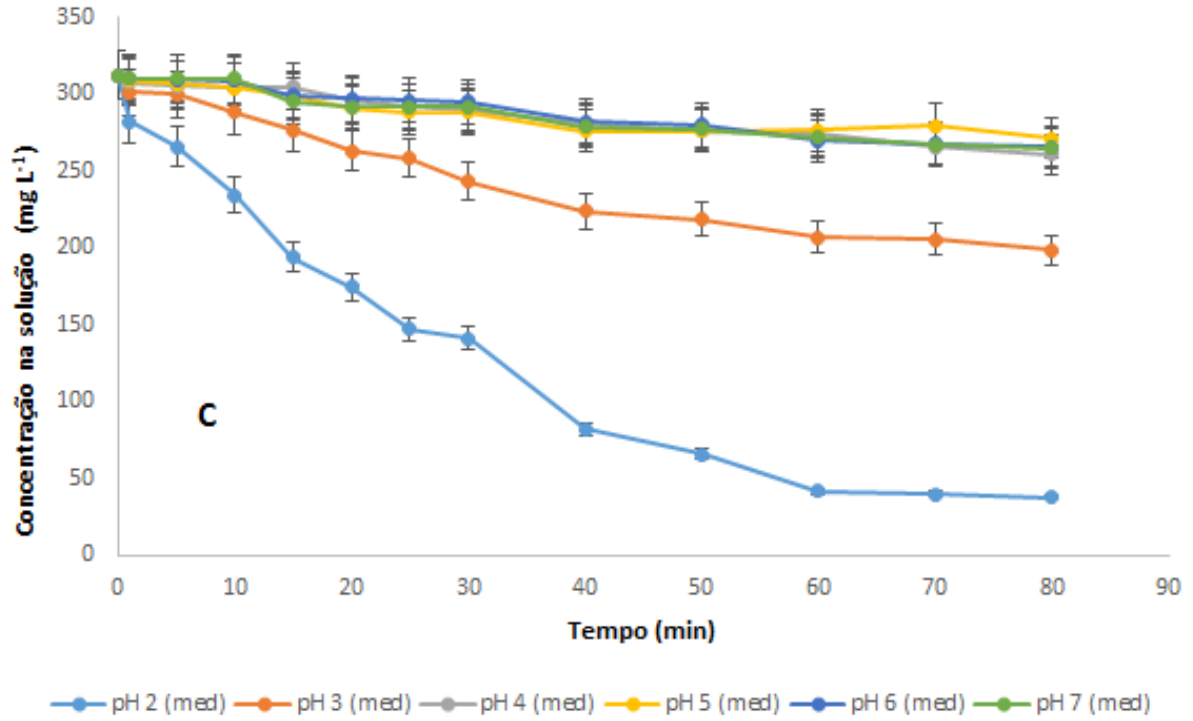


Figura 11: Variação da concentração de corante na solução ao longo do tempo na faixa de pH entre 2-7 para concentração de 300 mg L⁻¹ (C) e 200 mg L⁻¹ (D).

Na Figura 10 (A), é possível observar que praticamente todo o corante foi adsorvido em pH 2 e na concentração de corante de 100 mg L^{-1} , 98,07% de adsorção, seguido pelo pH 3 com 70,74% de corante adsorvido e pH 4 com 47,30%. Após o pH 4 observa-se uma significativa redução na eficiência da adsorção com o aumento do pH, ficando em 23,71% para o pH 5, 22,28% pH 6 e 11,64% para o pH 7. Comportamento similar é observado na Figura 10 (B), e já pode ser observada uma tendência para que a adsorção ocorra em pH mais ácido, neste caso mais efetiva no pH 2 seguido pelo pH 3; a partir do pH 3 a eficiência cai drasticamente. Analisando os gráficos representados pelas Figuras 10 e 11, é possível observar que para o pH 4, independente da concentração em que o ensaio foi realizado, a adsorção não passa de $40\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$ de corante, já para os valores de pH 5, 6 e 7, a quantidade adsorvida de corante não ultrapassou o intervalo entre $10\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação ao pH 2, nota-se que a partir do ensaio de 300 mg L^{-1} , a quantidade adsorvida de corante é de $274,55 \text{ mg L}^{-1}$ e para o ensaio de 400 mg L^{-1} a adsorção fica em $272,12 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que em torno de 270 mg L^{-1} o equilíbrio é atingido, ou seja, ocorre a saturação do bioissorvente. Este comportamento era esperado, visto que na literatura, adsorção na faixa de 250 mg L^{-1} foram obtidas trabalhando nas mesmas condições, porém com outro tipo de corante, no caso remazol azul (AKSU, 2002).

Através dos ensaios realizados foi possível perceber que a eficiência no processo de adsorção está diretamente relacionada com o pH e com a concentração de corante. O pH ácido mostrou uma eficiência muito superior em relação ao pH alcalino, sendo o pH 2 o melhor representante.

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 levedura como quitina, ácidos polissacarídios, lipídios, amino ácidos e outros componentes celulares do microrganismo. (BRADY et al. 1994; VOLESKY et al. 1995; FU et al. 2001). O pH influencia tanto os sítios de ligação do corante na superfície da célula quanto a química da água. Os corantes reativos liberam anions em solução. Uma maior eficiência em valores de pH baixos pode estar

relacionada devido a atração eletrostática entre esses anions carregados negativamente e as cargas positivas na superfície celular. O íon de hidrogênio também age como um ligante intermediário entre a parede celular da levedura e a molécula de corante. (BANKS et al. 1992).

A Figura 12 representa o estudo de 100mg L^{-1} e pH 2, antes de ser adicionado o adsorvente e após o término da adsorção respectivamente. É visível a diferença da tonalidade do sobrenadante antes e após a adsorção.

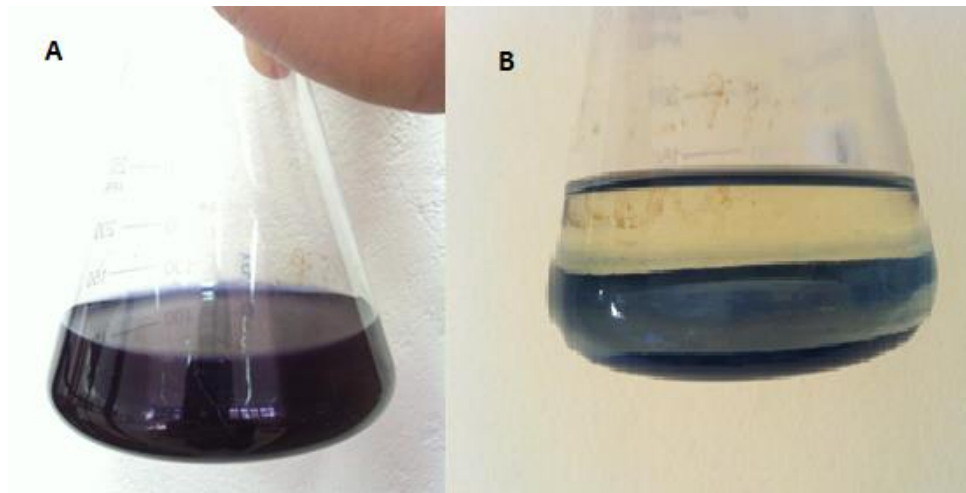


Figura 12: Solução de 100 mg L^{-1} e pH 2 sem o adsorvente (A), e contendo o adsorvente após 80 minutos de adsorção (B).

A Figura 13 representa o ensaio de 100 mg L^{-1} e pH 7, e 100 mg L^{-1} e pH 2 respectivamente, onde os tubos foram centrifugados após o término do estudo de adsorção. É possível observar na Figura 13 (A), que a solução mantém sua coloração azul escura enquanto a biomassa de levedura se mantém no fundo com a sua coloração natural, indicando que não houve processo de adsorção; já na Figura 13 (B) observa-se o inverso, a solução muda sua tonalidade drasticamente para quase transparente, enquanto a biomassa no fundo adquire uma tonalidade azul escura intensa, indicando visualmente o processo de adsorção.

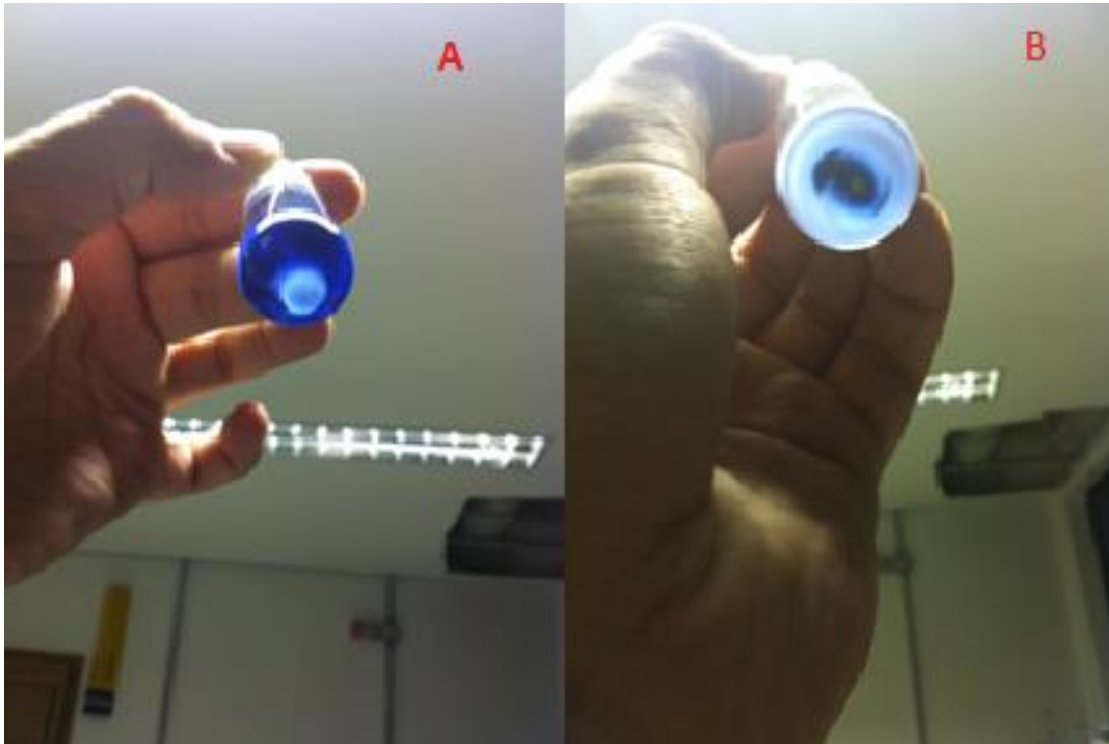


Figura 13: Frascos contendo a solução do estudo de 100 mg L^{-1} e pH 7 após a centrifugação (A) e pH 2 (B).

6.4 Estudos Cinéticos

Os modelos cinéticos selecionados para caracterizar os dados de bioadsorção foram os modelos de *pseudo-primeira ordem*, *pseudo-segunda ordem* e de Boyd. Esses modelos foram representados na condição de melhor pH, no caso pH 2 e concentrações de 100 e 200 mg L^{-1} .

A Figura 14 representa respectivamente as concentrações de 100 e 200 mg L^{-1} para o modelo de *pseudo-primeira ordem*.

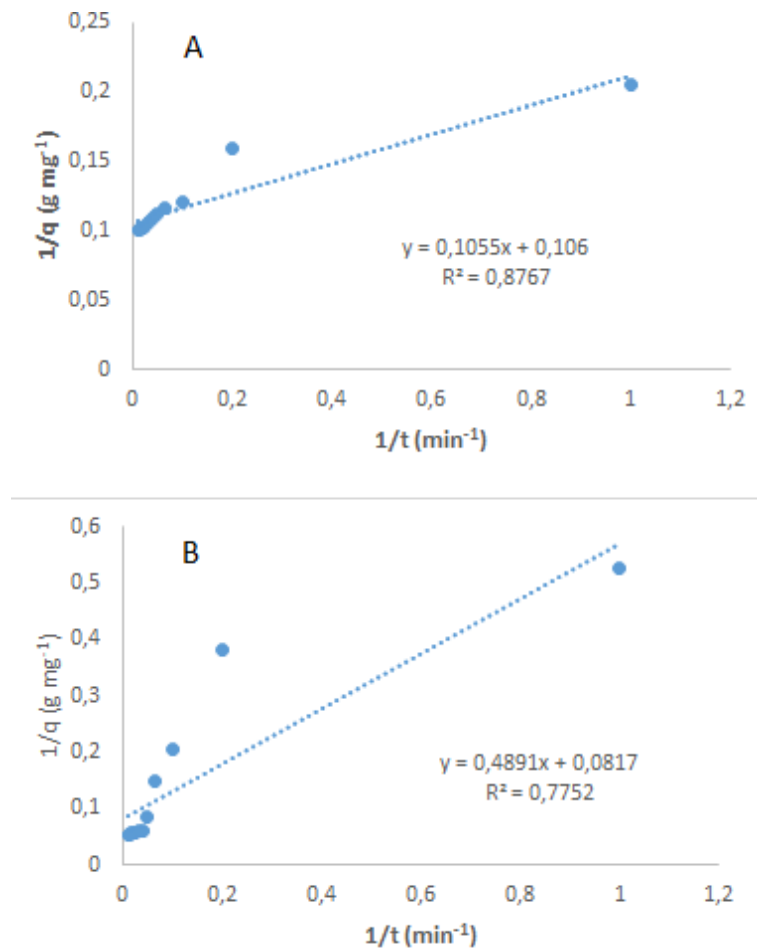


Figura 14: Gráficos representando o modelo de *pseudo*-primeira ordem para o estudo de pH 2 e 100 mg L⁻¹ (A), e 200 mg L⁻¹ (B).

A Figura 15, representa o modelo de *pseudo*-segunda ordem.

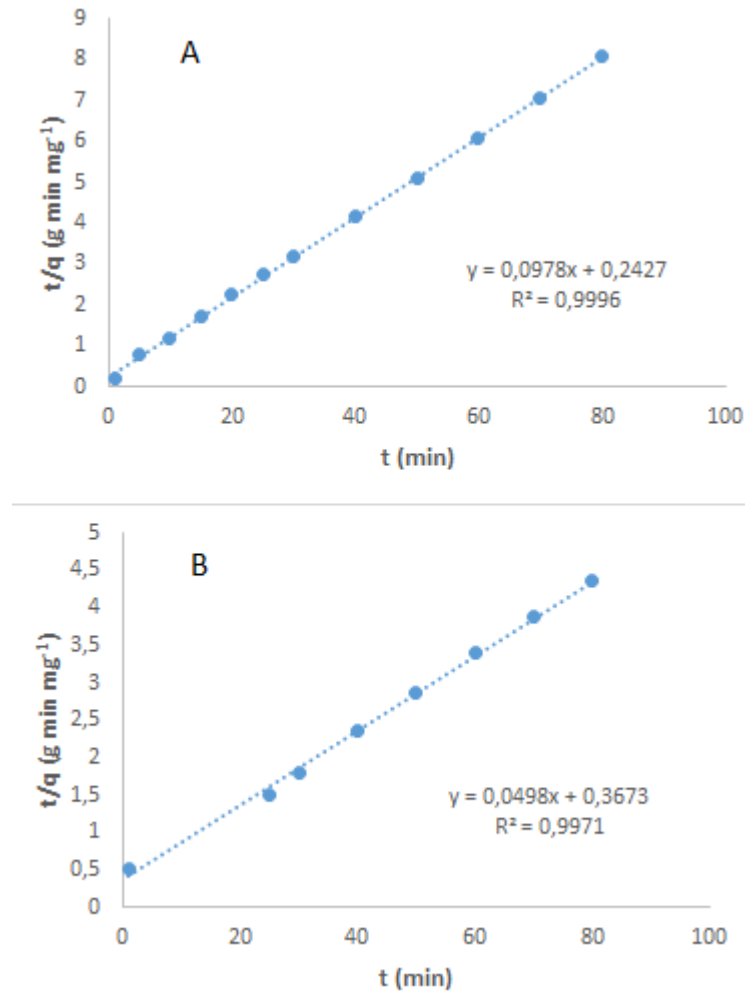


Figura 15: Gráficos representando o modelo de *pseudo*-segunda ordem para o estudo de pH 2 e 100 mg L⁻¹ (A), e 200 mg L⁻¹ (B).

De acordo com as Tabelas 1 e 2, nota-se que o modelo de *pseudo*-segunda ordem representa melhor a cinética desta reação em relação ao de *pseudo*-primeira ordem, visto que a faixa em que o coeficiente de determinação (R^2) se encontra é de

0,997-0,999, e valores de Q_{eq} calculados e experimentais estão muito próximos em relação ao modelo *pseudo*-primeira ordem.

Tabela 1: Dados obtidos através do modelo de *pseudo*-primeira ordem.

Pseudo-primeira ordem				
pH 2	$Q_{eq_{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{eq_{calc}}$ (mg g ⁻¹)	k_1	R ²
100mg	9,9125	9,4341	5,9865	0,8767
200mg	18,382	12,2399	0,995283	0,8342

Tabela 2: Dados obtidos através do modelo de *pseudo*-segunda ordem.

Pseudo-segunda ordem				
pH 2	$Q_{eq_{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{eq_{calc}}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
100mg	9,9125	10,2251	0,03941	0,9996
200mg	18,382	20,0803	0,000911	0,9971

Outro modelo cinético utilizado foi o modelo de Boyd, que permite avaliar a etapa determinante da velocidade no processo de bioadsorção, ou seja, se a bioadsorção ocorre no filme (difusão externa), ou no poro (difusão intra-particular), pela observação da linearidade dos gráficos de Boyd. A bioadsorção ocorre por difusão intra-particular quando observa-se no gráfico uma linha reta passando pela origem o que não ocorre no mecanismo de difusão externa (difusão no filme). Os dados utilizados para o gráfico de Boyd foram aqueles obtidos nos experimentos de bioadsorção em pH 2 e nas concentrações de 100, 200, 300 e 400 mg L⁻¹ de corante. Como pode ser observado na Figura 16, nas concentrações de 200 a 400 mg L⁻¹, o mecanismo de difusão externa (no filme) parece ser o mecanismo que determina a velocidade do processo de bioadsorção do corante na biomassa de leveduras, considerando que os pontos obtidos no gráfico não apresentaram linearidade e nem passaram pela origem (KHAMBHATY et al., 2009). Isso significa, que a maior resistência para a transferência de massa está na fina

película que se forma em torno do biossorvente, e não nos poros (MACIEL, et al. 2013). Na concentração de 100 mg L⁻¹, o gráfico demonstra que a linha de tendência do ajuste linear fica próxima da origem, mas não passa pela origem, e os pontos são mais lineares que nas outras concentrações. Portanto, pode-se sugerir que o mecanismo de biossorção seja similar ao observado para as outras concentrações estudadas.

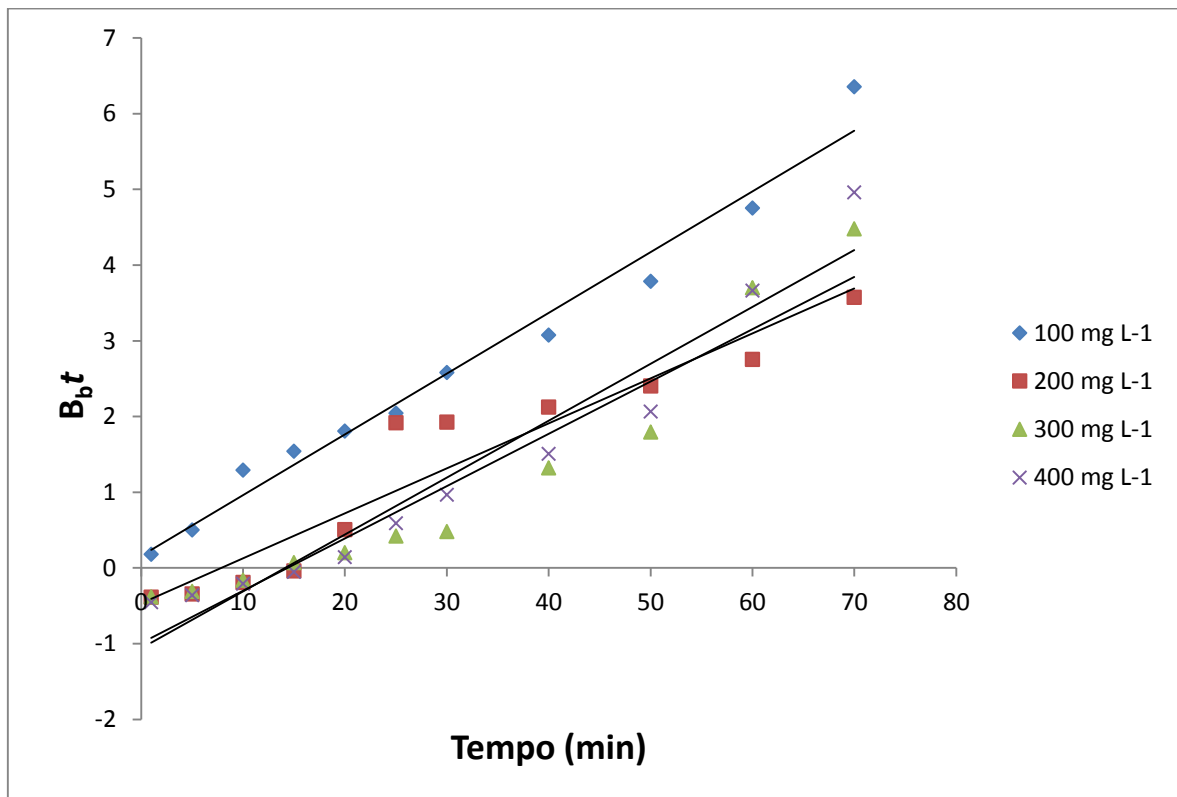


Figura 16: Gráfico representando o modelo de Boyd para o estudo de biossorção do corante preto reativo em diferentes concentrações e pH 2.

6.5 Estudos das Isotermas

As isotermas de sorção são geralmente utilizadas para descrever a relação entre a quantidade de soluto adsorvida por um adsorbato em temperatura constante e concentração do soluto em equilíbrio com a solução, e também são úteis para otimizar o uso de biossorventes estimando a quantidade de biossorvente necessária para adsorver uma determinada concentração de soluto da solução, predizendo a distribuição dos sítios de adsorção e as partículas adsorvidas na superfície do biossorvente (NANSEU-NJIKI, et al. 2010). Neste trabalho, foram realizados 4 estudos utilizando diferentes modelos de isotermas de equilíbrio para determinar o modelo que melhor representa o experimento, sendo estes modelos: Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich. As isotermas foram realizadas para 4 valores de pH diferentes, 2, 3, 5 e 6, pois o pH 2 apresenta um comportamento diferente de todos os outros, o mesmo acontece para o pH 3, já para os valores de pH 4, 5, 6 e 7 o comportamento é similar, então foram escolhidos 2 valores intermediários.

A seguir são mostradas as isotermas de Langmuir, Figura 17, cujo modelo melhor representou o experimento, pois apresentou valores mais elevados de R^2 , entre 0,9112-0,9942, indicando um modo homogêneo em monocamada de biossorção. Esse resultado sugere que na superfície das células de *Saccharomyces cerevisiae*, um número finito de sítios de ligação estão uniformemente distribuídos, e as moléculas de preto reativo 5 não se depositam ou interagem umas com as outras, resultando dessa forma em uma monocamada (KUMAR, et al. 2012).

Uma das características essenciais do modelo de Langmuir, é que ele pode ser expresso pela sua constante adimensional R_L ; como pode ser observado no Tabela 3, os valores de R_L ficaram todos entre 0 e 1, indicando que este tipo de isoterma é favorável (FARKAS, et al. 2013); também é observado que os valores de Q_{eq} ficaram muito próximos dos valores de $Q_{máx}$, o que é esperado, visto que em todos os experimentos o equilíbrio havia sido atingido, sendo assim o $Q_{máx}$ não poderia ser muito superior ao valor de Q_{eq} .

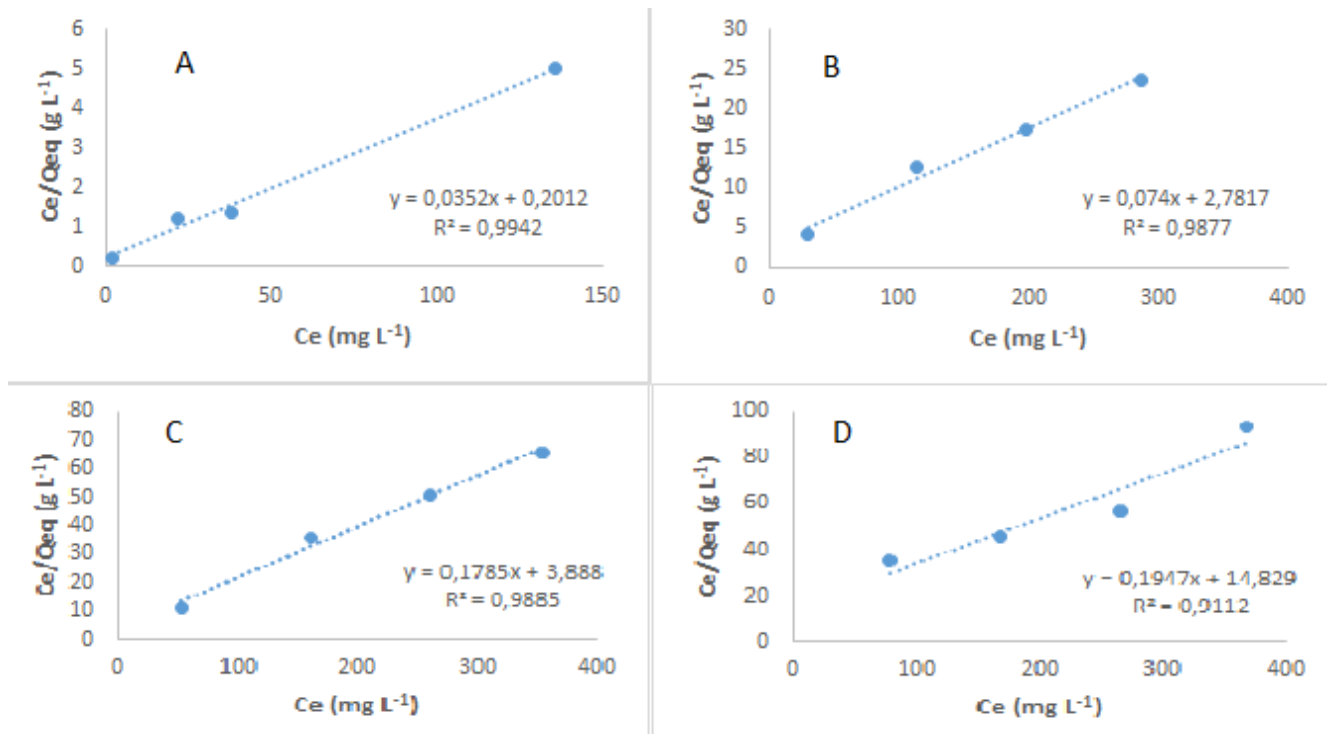


Figura 17: Representação da isoterma de Langmuir para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).

Tabela 3: Tabela representando os dados obtidos através das isotermas de Langmuir.

Langmuir						
	$Q_{eq} (mg g^{-1})$	$Q_{m\acute{a}x} (mg g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$	R_L	$a_L (L mg^{-1})$	R^2
pH 2	27,212	28,409	4,97	0,0535	0,1749	0,9942
pH 3	12,135	13,513	0,359	0,1551	0,0266	0,9877
pH 5	5,385	5,602	0,2572	0,0652	0,0458	0,9885
pH 6	3,94	5,136	0,0674	0,1573	0,0131	0,9112

As isotermas de Freundlich não geraram resultados tão bons quanto as de Langmuir, com valores de R^2 muito discrepantes, variando entre 0,9716 e 0,3677. A

constante n de Freundlich variou entre 4,205 e 1,645, onde valores de n acima de 1 indicam que o processo de biossorção é favorável (REDDY, et al. 2012). Uma das razões para que o modelo não tenha sido eficiente, é o fato de que Freundlich considera que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com o aumento da concentração do adsorbato na solução, porém isso não ocorre na prática, visto que chega um momento (270mg L⁻¹ aproximadamente) em que por mais que se aumente a concentração do adsorbato a quantidade adsorvida não aumenta, e também o fato de que em valores de pH acima de 3, independente da concentração a adsorção é mínima (REDDY, et al. 2012). As constantes das isotermas de Freundlich estão indicadas na Tabela 4 e as isotermas podem ser observadas na Figura 18.

Tabela 4: Constantes do modelo de Freundlich.

Freundlich			
	Kf (L g⁻¹)	<i>n</i>	R²
pH 2	8,548	4,182	0,9062
pH 3	3,137	4,205	0,9716
pH 5	1,307	4,112	0,3677
pH 6	0,161	1,645	0,7854

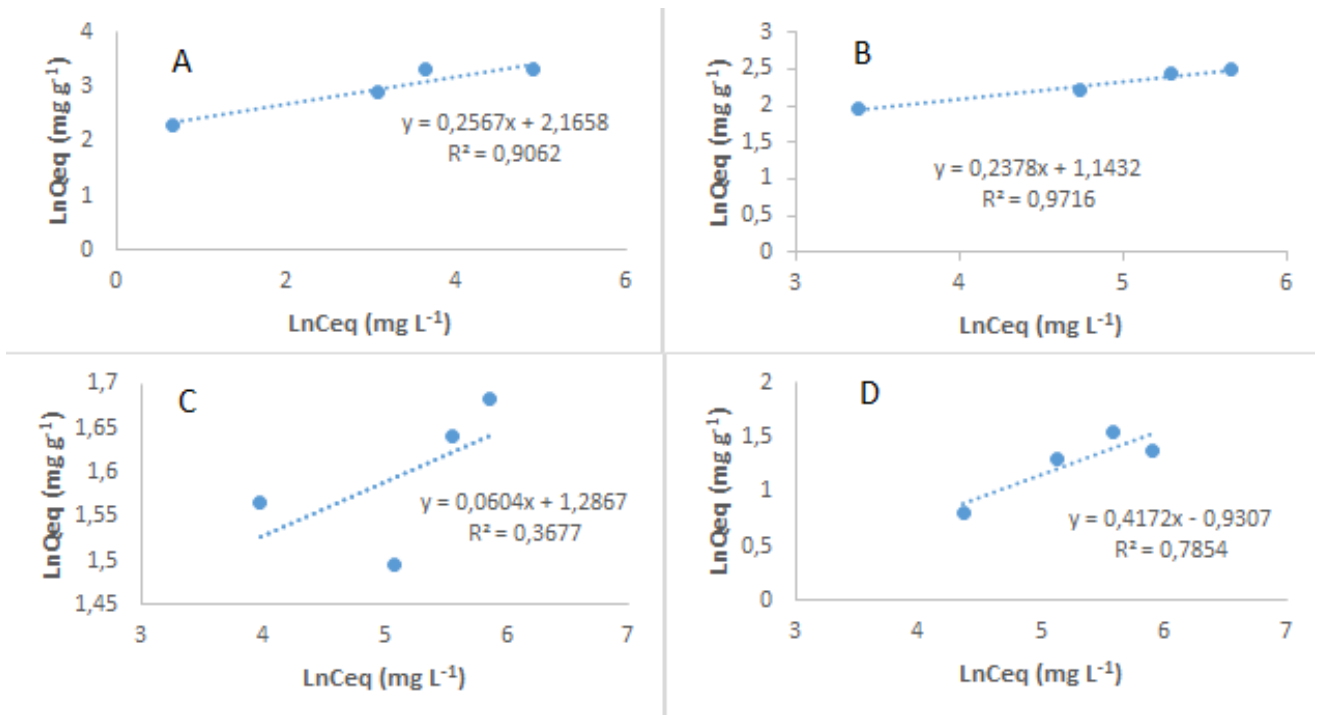


Figura 18: Gráfico representando a isoterma de Freundlich para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).

Os dados também foram analisados utilizando o modelo de Temkin, para diferentes valores de pH. A constante B, é a constante de Temkin relacionada com o calor de adsorção, e pode ser observado na Tabela 5 que esta diminui com o aumento do pH, porém os valores de R² não foram bons, ficando em uma faixa entre 0,9497-0,387. Pode ser observado na Figura 19 o comportamento dessas isotermas em valores de pH diferentes.

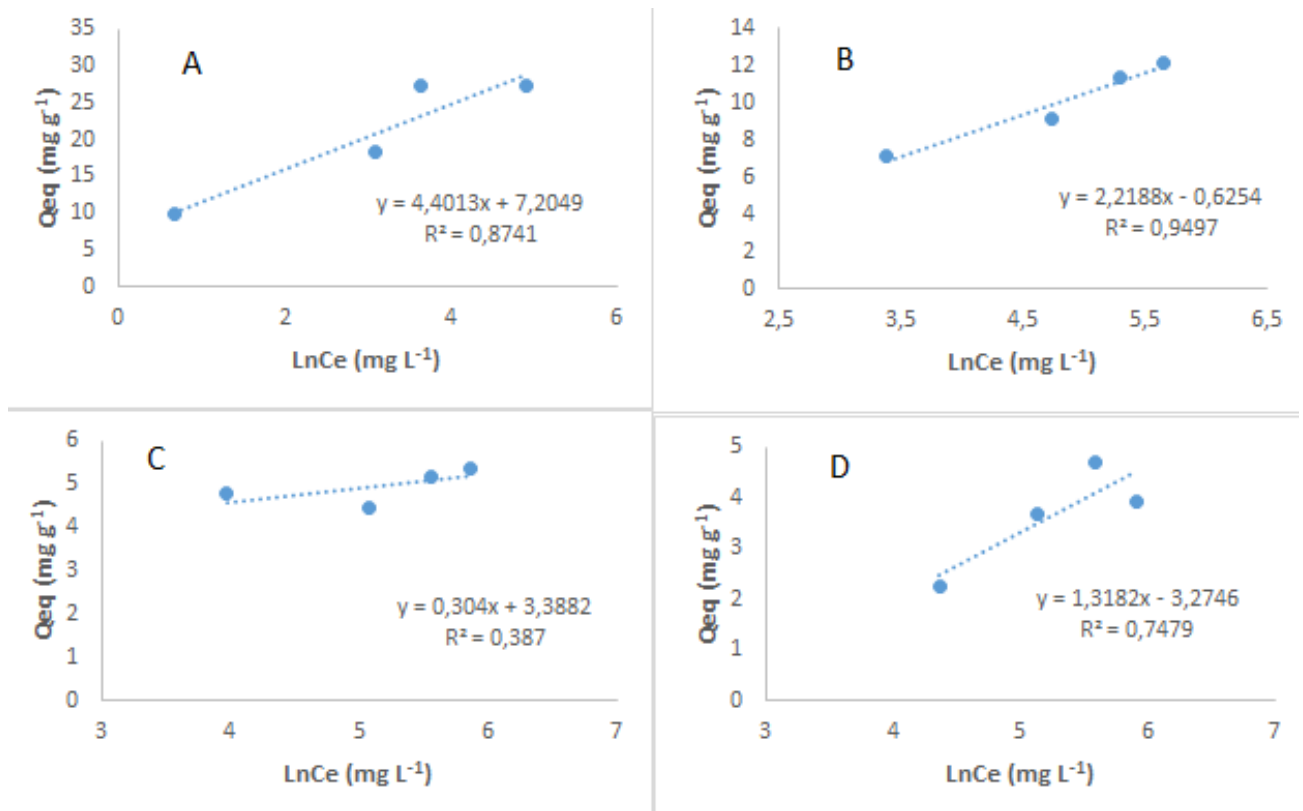


Figura 19: Representação da isoterma de Temkin para o pH 2 (A); pH 3 (B), pH 5 (C) e pH 6 (D).

O último modelo estudado foi o de Dubinin-Radushkevich (D-R), e foi utilizado para caracterizar o processo de biossorção e determinar o tipo de interação entre sorbato e biossorvente. O valor de E determina se a biossorção ocorre química ou fisicamente (MACIEL et al. 2013), como pode ser observado na Tabela 5. Para os quatro ensaios avaliados, os valores de E ficaram em uma faixa entre 16,22-11,32 KJ mol⁻¹, o que sugere uma adsorção química, pois E está entre 8-16 KJ mol⁻¹. Os valores de R^2 ficaram na faixa de 0,9764-0,8037. A Figura 20 esta representando as isotermas.

Tabela 5: Valores obtidos a partir das isotermas de D-R.

Dubinin-Radushkevich				
	Q_s (mol g ⁻¹)	B	E (KJ mol ⁻¹)	R ²
pH 2	6,44E-05	0,0019	16,22	0,9232
pH 3	2,81E-05	0,0021	15,43	0,9632
pH 5	1,38E-05	0,0024	14,43	0,9764
pH 6	2,11E-05	0,0039	11,32	0,8037

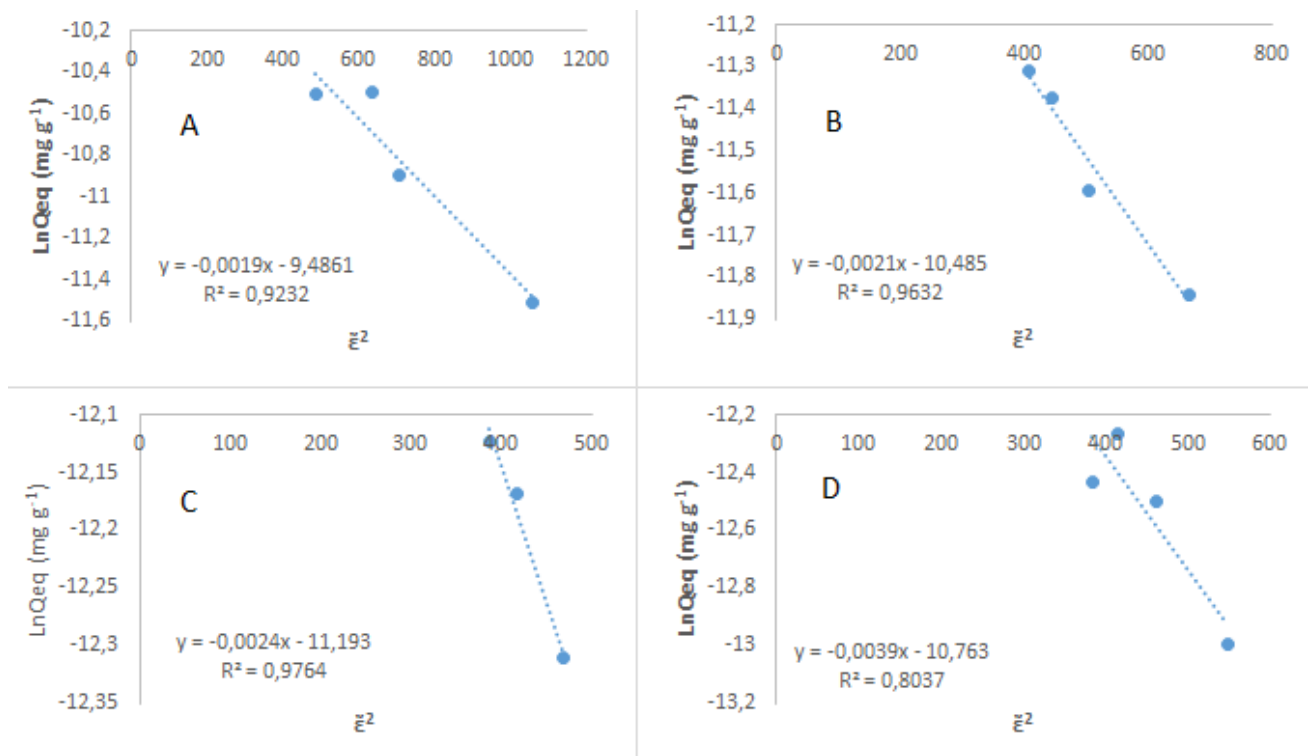


Figura 20: Representação da isoterma de Dubinin-Radushkevich para o pH 2 (A), pH 3 (B), pH 5 (C), e pH 6 (D).

6.6 Avaliação do FT-IR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi a técnica utilizada para determinação das mudanças dos sinais de determinados grupos funcionais que caracterizam a interação da levedura e do corante no processo de biossorção. Na Figura 21, estão os espectros de FT-IR da levedura, do corante Preto Reativo 5 e da levedura com o corante adsorvido na melhor condição determinada experimentalmente que é utilizando 100mg.L^{-1} de corante e pH 2.

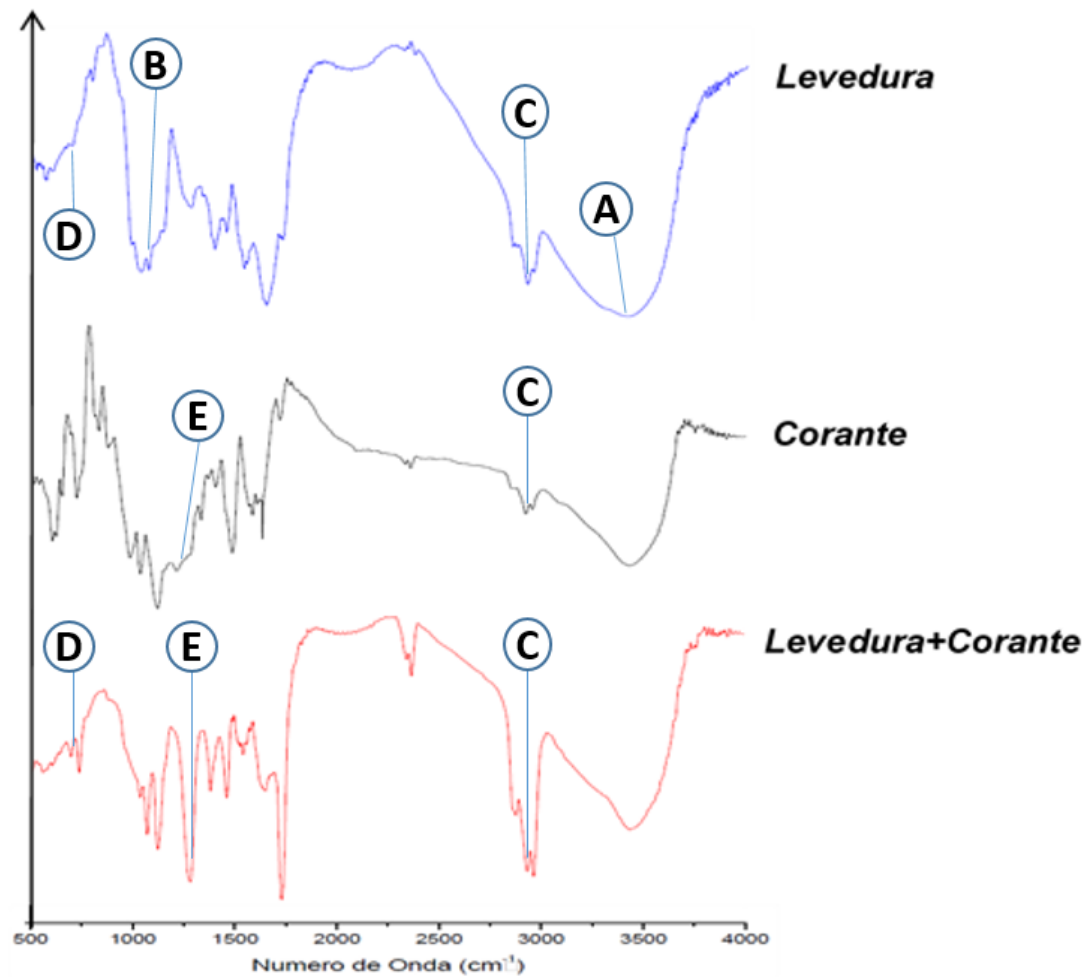


Figura 21: Espectros de FT-IR da levedura, corante e da levedura + corante.

Pode ser observado no espectro da levedura uma banda apresentada na região de 3300 a 3400 cm^{-1} (**A**) que é inerente a deformação axial de O-H associado e, em 1035 e 1109 cm^{-1} (**B**), é evidenciada a presença de estiramento C-O-H de álcoois primários e secundários, respectivamente, o que evidencia a presença de carboidratos residuais originários do processo de fermentação alcoólica. Também na região de 3300 a 3400 cm^{-1} , possivelmente há uma superposição de sinais de grupos N-H característicos de proteínas presentes no biossorvente.

Analisando-se comparativamente os três espectros é possível verificar a presença de sinais inerentes a presença de grupos CH_3 e CH_2 nos números de onda de 2920 e 2850 cm^{-1} (**C**), respectivamente. Anexo a essas bandas há a presença de um sinal em 2950 cm^{-1} , possivelmente oriunda de estiramento C-H de aromáticos, que é relativamente mais intensa no espectro da levedura com o corante adsorvido, o que pode ser evidência da contribuição da presença dos anéis benzênicos das moléculas do corante. Ainda, no espectro da levedura com o corante adsorvido em relação ao da levedura, ocorre o aumento de intensidade dos sinais em 730 cm^{-1} (**D**), provavelmente também oriundo de anéis aromáticos do corante, e do sinal em 1270 cm^{-1} (**E**) que pode ser oriunda da presença de amins aromáticas também presentes na estrutura do Preto Reativo 5.

A mudança significativa no número de onda dos picos após a adsorção do corante, indica que os grupos funcionais aromáticos do corante estiveram envolvidos na biossorção do mesmo na superfície da *Saccharomyces cerevisiae*.

7. CONCLUSÃO

Os experimentos realizados para o processo de adsorção envolvendo *Saccharomyces cerevisiae* em contato com o corante Preto Reativo 5, mostraram uma maior eficiência quando trabalhados em valores de pH baixos. O pH 2 foi considerado ideal, visto que atingiu a adsorção máxima em relação a qualquer outro ensaio realizado, ficando na ordem de 27,5 mg de corante por grama de adsorvente; pode-se estimar que o equilíbrio para a condição ideal é atingido em torno de 270mg L⁻¹, visto que para os ensaios de 300 e 400 mg L⁻¹ as adsorções foram de 274,55mg L⁻¹ e 272,12mg L⁻¹ respectivamente. O pH 3 demonstrou uma tendência a adsorção razoável, ficando sua adsorção máxima na ordem de 121,25mg L⁻¹. O pH 4 teve uma adsorção que variou entre 40-50mg L⁻¹, já para os valores de pH 5, 6 e 7, essa adsorção ficou na faixa de 10-40mg L⁻¹.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou bem os dados obtidos para a adsorção do preto reativo 5 em relação ao modelo pseudo-primeira ordem, tendo um R² na faixa de 0,997-0,999, contra um R² na faixa de 0,831-0,881. Para a concentração de 100mg L⁻¹ e pH 2, o Q_{eq,exp} para o modelo pseudo-segunda ordem foi de 9,9125mg g⁻¹, e o Q_{eq,calc} foi de 10,2251mg g⁻¹, representando valores muito próximos. Através das isotermas de Boyd, é possível sugerir que o processo de adsorção ocorre pelo mecanismo de difusão no filme (difusão externa), significando que a maior resistência para a transferência de massa ocorre no filme.

O modelo de Langmuir exibiu uma boa correlação com os dados experimentais em relação aos outros modelos estudados, tendo seu coeficiente de relação R², ficado na faixa de 0,9942-0,9112, os valores de Q_{máx} obtidos foram bem coerentes, pois ficaram apenas um pouco a cima do valor do Q_{eq}, como no caso do pH 2, em que o Q_{eq} foi de 27,212 mg g⁻¹ e o Q_{máx} foi de 28,409 mg g⁻¹. Os valores de R_L para todas as isotermas de Langmuir realizadas ficaram entre 0 e 1, indicando que a isoterma é favorável.

O modelo de Freundlich apresentou valores de R^2 discrepantes, na faixa de 0,9716-0,3677 e sua constante n ficou na faixa de 4,205 e 1,645, indicando que a biossorção é favorável. O modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou um R^2 na faixa de 0,9232-0,8037 e os valores de E obtidos através das isotermas ficaram na faixa de 16,22-11,32 KJ mol^{-1} , o que sugere que o tipo de adsorção que ocorre é química, pois os valores estão entre 8 e 16 KJ mol^{-1} .

Através da técnica de FT-IR, é possível observar que há um estiramento de bandas C-O-H de álcoois primários e secundários, o que evidencia a presença de carboidratos residuais que podem ser originários do processo de fermentação alcoólica. No espectro da levedura com o corante adsorvido quando comparado ao da levedura, pode ser observado um aumento de intensidade dos sinais em 730 cm^{-1} , que possivelmente é oriundo de anéis aromáticos do corante, e do sinal em 1270 cm^{-1} , que sugere a presença de amins aromáticas também presentes na estrutura do Preto Reativo 5.

De um modo geral, este estudo demonstrou que a *Saccharomyces cerevisiae* esgotada do processo fermentativo de produção de cerveja é uma alternativa eficiente e potencial para a biossorção do corante preto reativo 5 em valores de pH reduzidos. Deste modo, é interessante que haja uma continuidade nessa linha de pesquisa para que este tipo de resíduo possa atuar como uma nova opção no tratamento de efluentes têxteis.

8. SUGESTÕES

Um dos principais problemas encontrados caso seja decidido usar esse método envolvendo a levedura esgotada do processo fermentativo alcoólico e corantes têxteis, é a posterior deposição do resíduo gerado, corante têxtil adsorvido na levedura. Uma sugestão para sanar esse problema, é que fazendo este processo, o corante é transferido para a fase sólida e deixa de ocupar um volume muito alto e passa a ocupar um volume muito menor, no caso a massa de levedura. Posteriormente, essa levedura contendo corante adsorvido, poderia ser transportada para um local especializado em tratamentos de resíduos onde técnicas como Processos Oxidativos Avançados por exemplo poderiam ser aplicadas; para isso seria necessário um estudo sobre a dessorção do corante para avaliar sobre o que fazer com a biomassa de levedura remanescente.

REFERÊNCIAS

ANDREIS, F., (2012). **Redução dos Níveis de Cromo em Águas Residuais utilizando *Saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AKSU, Z. (2002). **Reactive dye bioaccumulation by *saccharomyces cerevisiae***. Process Biochemistry v. 40, p. 997–1026.

AKSU, Z, DONMEZ, G. (2002). **A comparative study on the biosorption characteristics of some yeast for Remazol Blue reactive dye**. Chemosphere. v. 50, p. 1075–1083.

BANKS, C.J., PARKINSON, M.E., (1992). **The mechanism and application of fungal biosorption to colour removal from raw water**. J. Chem. Technol. Biotechnol. v. 54, p. 192-196.

BRADY, D., STOLL, A., DUNCAN, J.R., (1994). **Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass**. Environ. Technol. v. 15, p. 429-435.

CARDOSO, N.F., (2012), **Adsorção de corantes têxteis utilizando bioadsorventes alternativos**, Dissertação (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NANSEU-NJIKI, C. P G.K., NGMAENI, E. D., (2010) **Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto ayous (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust**, J. Hazard. Mater. v. 179, p. 63–71.

CETESB, (2005). **Cervejas e Refrigerantes**, São Paulo, SP.

CLARKE, E.A., ANLIKER, R., (1980). **Organic dyes and pigments**. In: Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, v. 3, p. 181-215.

DELLAMATRICE, P. M., (2005). **Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana - SP.**, 2003, 137f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agrossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

DRABOWSKI, A., (2001). **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton: Lewis, 1999.

EL-GEUNDI, M.S., (1991). **Color removal from textile effluents by adsorption techniques**. Water Res. v. 25, p. 271-273.

EL-KAMASH AM, ZAKI AA, EL GELEEL MA., (2005). **Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A**. Journal of Hazardous Materials. v. 127, p. 211-220.

FARKAS, V., FELINGER, A., HEGEDUVOSA, A., DEKANY, I., PERNYESZY, T., (2013). **Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. v. 103, p. 381-390.

FERREIRA, I.M.P.L.V.O, PINHO, O, VIEIRA, E, TAVARELA, J.G, (2010). **Brewer`s *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications**, Food Science & Technology, v. 21, p. 77-84.

FORGIARINI, E., (2006). **Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP)**. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FU, Y., VIRARAGHAVAN, T., (2001). **Fungal decolorization of wastewaters: a review**. *Biores. Technol.* v. 79, p. 251-262.

G.M. MACIEL et al., (2013). **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*, 215–216 331–338.

GOYAL, N., JAIN, S.C., BANERJEE, U.C.,(2003). **Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals**. *Advances in Environmental Research*, v. 7, no.2, p. 311-319.

HASSEMER, M. E. N., (2002). **Tratamento do Efluente de uma Industria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, n.1, p. 30-36.

HUIGE, N.J (2006). **Brewery by-products and effluents**. In F.G Priest, & G.G. Stewart (Eds.), *Handbook of brewing* p. 656-713). Boca Raton: CRC Press.

J. Y. FARAH, N. S. EL-GENDY, L. A. FARAHT., (2007). **Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast**. *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p. 402–408.

JIANLONG, Wang., (2002). **Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae***. *Process Biochemistry* v. 37, n. 8, p. 847-850.

KAMMRADT, Patrícia B., (2004). **Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais de Processo de Oxidação Avançada**. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KHAMBHATY Y, MODY K, BASHA S, JHA B. **Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger***. Chemical Engineering Journal 2009. v. 145, p. 489-495.

LIN, D., (2013). **Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* CGMCC 3917 using only waste beer yeast as nutrient source**. Bioresource Technology, v. 151, p. 113-119.

N.S. Kumar, H.-S. Woo, K. Min., (2012). **Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2,4,6 trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark**, Colloids Surf. B – Biointerfaces. v. 94, p. 125–132.

PALLU, A.P.S., (2006). **Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.* 2006**. 70f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba.

PARVATHI, K., NAGENDRAN, R., NARESHKUMAR, R., (2007). **Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry**. Procedia Technology, v. 6, p. 428-435.

PERREIRA, F.V., (2008). **Remoção de íons Zinco (II), de Efluentes Derivados de Processos de Galvanoplastia Utilizando Rejeitos de Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente..** 131 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.

QUINTELAS, C.M.C., (2007). **Implementação e Desenvolvimento de Sistemas de Biossorção para Fixação de Metais Pesados**. 130 f. Tese(Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho, Braga, SP.

SOUZA, Cláudio Roberto de Lima; PERALTA-ZAMORA, Patrício. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio**. Quím. Nova, São Paulo, v. 28, n. 2, Mar. 2005 .

REDDY D.H.K, SESHIAH K., A.V.R., LEE S.M., (2012). **Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder**, Carbohydr. Polym. v. 88, p. 1077–1086.

SUH, J.H., KIM, D.S., YUN, J.W., SONG, S.K., (1998). **Process of Pb²⁺ accumulation in *Saccharomyces cerevisiae***. Biotechnology Letters, February, v. 20, n. 2, p 153-156.

THOMÉ, L.C.P., (2008). **Bioacumulação de íons de Pb²⁺ na Macrófita *Salvinia Auriculata***. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo.

TSEZOS, M., BELL, J.P., (1989). **Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass**. Water Res. v. 23, p. 561-568.

VOLESKY, B., MAY-PHILIPS, H.A., (1995). **Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae***. Appl. Microbiol. Biotechnol. v. 42, p. 797-806.

ZOUBOULIS, A. I., MATIS, KOSTAS A., LAZARIDIS, N.K., (2001). **Removal of metal ions from simulated wastewater by *Saccharomyces cerevisiae* yeast biomass: combining biosorption and flotation processes.** Separation Science and Technology, v. 36, n. 3, p. 349-365.