

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**DE ALIMENTOS**

**Lidiane Sartori**

**Biossorção de corantes alimentícios utilizando um subproduto da  
indústria cervejeira**

**Passo Fundo**  
**2018**



**Lidiane Sartori**  
**Química Industrial**

**Biossorção de corantes alimentícios utilizando um subproduto da  
indústria cervejeira**

Dissertação de Mestrado apresentada para  
obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello  
Piccin

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de  
processos biotecnológicos e não convencionais  
na produção de alimentos e ingredientes

**Passo Fundo**

**2018**



**Lidiane Sartori**  
**Química Industrial**

**Biossorção de corantes alimentícios utilizando um subproduto da  
indústria cervejeira**

Dissertação de Mestrado apresentada para  
obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello  
Piccin

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de  
processos biotecnológicos e não convencionais  
na produção de alimentos e ingredientes

Passo Fundo, Junho, de 2017

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Jeferson S. Piccin (orientador)

---

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier – PPGCTA/UPF

---

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto – PPGEQ/UFSM



Dedico esse trabalho aos meus pais, Salete e Claudino e a meu irmão Robson, que apesar de todos os obstáculos sonharam junto comigo. . .



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me permitido realizar este sonho.

Aos meus pais por terem sempre me incentivado a estudar e a nunca desistir dos meus sonhos.

Ao meu orientador Jeferson pela paciência, disponibilidade e dedicação.

Ao meu namorado pelo apoio e conforto nos momentos difíceis.

Ao meu irmão Robson, que apesar das dificuldades me apoiou sempre.

Aos meus colegas do mestrado e amigos de laboratório pelas ideias e pelos momentos de descontração.

Aos bolsistas que trabalharam junto comigo e colaboraram muito com este trabalho.

Aos meus colegas de trabalho pelo apoio e positividade que sempre me passaram.

A FUPF pela bolsa concedida, pois sem este auxílio não seria possível chegar aqui.

Ao apoio técnico da empresa Duas Rodas que cedeu os corantes para realização dos experimentos e também à Cervejaria Santa Madre, que cedeu gentilmente a matéria prima para preparação do biossorvente.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra colaboraram com este sonho. . .

Muito Obrigado!



*Tudo que um sonho precisa é de alguém que acredite que ele possa ser realizado.*

*Roberto Shinyashiki*



## RESUMO

Os subprodutos agroindústrias, como a biomassa residual da fabricação da cerveja, normalmente não possuem valor de mercado, sendo um passivo ambiental para as indústrias de alimentos. Seu uso como bioadsorvente vem sendo pesquisado nos últimos anos. Por outro lado, a presença de corantes alimentícios em efluentes, mesmo em pequenas quantidades, quando não tratadas adequadamente, afetam significativamente o meio ambiente, principalmente por solubilidade em água e coloração. Desta forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver um adsorvente a partir do encapsulamento de biomassa residual da fabricação de cerveja a fim de aplicar na remoção de corantes alimentícios presentes em água, promovendo, assim, uma sobrevida a este subproduto industrial antes do destino final e apresentando uma alternativa ao tratamento de efluentes com estas substâncias. Neste trabalho, este subproduto foi encapsulado em alginato de cálcio e utilizado na bioadsorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante. As cápsulas foram caracterizadas quanto às características físicas e morfológicas, composição química e grupos funcionais presentes. Após isso, foi determinada a melhor condição de pH para a bioadsorção dos corantes, sendo observado que em meio ácido (pH próximo a 2) a capacidade de bioadsorção dos corantes é maior. Nestas condições, foram construídas curvas de equilíbrio, sendo observadas capacidades de bioadsorção de 298,4 e 548,5 mg.g<sup>-1</sup> para os corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante, respectivamente. A termodinâmica de bioadsorção sugere que a bioadsorção do corante Amarelo Tartrazina é exotérmica e sugere que a interação entre o bioadsorvente e o corante seja devida a ligações de hidrogênio. Já termodinâmica de bioadsorção do corante Azul Brilhante comprovou uma provável mudança de mecanismos de adsorção com o aumento da temperatura. Posteriormente, foram realizados ensaios de bioadsorção em leito fixo, sendo avaliado o efeito da vazão sobre as curvas de ruptura dos dois corantes. Para ambos os casos o incremento da vazão fez com que o leito saturasse mais rapidamente, sendo observada uma drástica redução da capacidade de adsorção do leito, quando comparado aos valores preditos pelas isotermas. Contudo, apesar dos diferentes comportamentos observados entre os corantes, pode-se concluir que bioadsorventes produzidos a partir de cápsulas de biomassa residual da produção de cerveja apresentam potencial para a remoção de corantes presentes em efluentes de indústria de alimentos.

Palavras-chave: Adsorventes não convencionais. Amarelo tartrazina. Azul brilhante. Bioadsorção de corantes. Curvas de ruptura. Isotermas de bioadsorção.



## ABSTRACT

The agroindustrial byproducts, like the residual biomass of beer manufacturing, normally no possess market value, being an liability environmental to the food industries. Your use with biosorvent has being searched in the last years. Already the presence in the food colorings in effluents, even in small quantities, when not properly treated significantly affect the environmente, principaly to solubility on water and coloring. Thus, this study have with objective to develop a absorbent from encapsulation of teh residual biomass from beer manufacturing in order to apply in removal food colorings presents on water promoting a survival to this industrial subproduct before to final destination, and presenting an alternative to the effluents with this substances. In this study, this subproduct was encapsulated in calcium alginate and used on biosorption of Tartrazine Yellow and Brillhant Blue colorings. The capsules has characterized about your phisical and morfological characteristics, chemistry compose and funcional groups. After this, was determinated the best pH condition for the colorings biosorptio, was observed that in acid medium the biosorption capacity was best. In this condition were built equilibrium curves, where observed biosorption capacities was 298.4 e 548.5 mg.g<sup>-1</sup> to Tartrazine Yellow and Brillhant Blue respectively. The biosorption termodinamic suggest of the colorings biosorption Tartrazine Yellow was exothermic and suggest of the interaction to the biosorvent and the colorings are due the hydrogen bonds. The biosorption thermodynamics of the Brilliant Blue dye proved a probable change of adsorption mechanisms with the increase in temperature. Posteriorly, were done biosorption assays in fixe bed, was avaliaded the flw rate effect on the rupture curve to the two colorings. To the both cases the flow rate increment has to the bed saturated more rapidly, being observed a drastic reduction of the capacity of adsorption of the bed, when compared to the values predicted by the isotherms. However, despite to the diferent comportment observed about the colorings, can conclud of the biosorvent produced to capsules of residual biomass beer manufacturing presents potencial to the remove the colorings present in the food industrial effluents.

Keywords: Adsorption isotherms. Brilliant blue. Dyes Biosorption. Tartrazine yellow. Unconventional adsorbents.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação das isotermas segundo Giles (1960).....	37
Figura 2- Progresso da transferência de massa através de coluna de leito fixo.....	42
Figura 3 - Perfil de concentração de soluto na saída do leito biossorvente durante o processo de biossorção. ....	42
Figura 4- Estrutura do corante Amarelo Tartrazina.....	47
Figura 5 - Estrutura do corante Azul Brilhante .....	47
Figura 6- Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho .....	49
Figura 7 - Imagem microscópica superfície da cápsula de biomassa. Aumento de 1000x .....	56
Figura 8 - --Ponto de carga zero (pH <sub>czp</sub> ) da biomassa encapsulada .....	56
Figura 9 - Análise FTIR da biomassa antes e após o encapsulamento.....	57
Figura 10 - Relação do pH com a porcentagem de remoção do corante Amarelo Tartrazina e do corante Azul Brilhante.....	59
Figura 11 - Mecanismo de protonação com aumento e diminuição do pH.....	59
Figura 12--Efeito da temperatura na biossorção do corante Amarelo Tartrazina (AT) utilizando biomassa de levedura encapsulada .....	60
Figura 13 - Efeito da temperatura na biossorção do corante Azul Brilhante (AB) utilizando biomassa de levedura encapsulada .....	61
Figura 14 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Amarelo Tartrazina.....	65
Figura 15 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Azul Brilhante .....	65
Figura 16- Curva de ruptura do corante Amarelo Tartrazina utilizando biomassa de levedura encapsulada.....	67
Figura 17- Curva de ruptura do corante Azul brilhante utilizando biomassa de levedura encapsulada.....	68
Figura 18 - Análise FTIR da biomassa após a biossorção do corante Amarelo Tartrazina .....	71
Figura 19 - Análise FTIR da biomassa após a biossorção do corante Azul Brilhante. ....	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos realizados utilizando materiais alternativos como biossorventes .....	32
Tabela 2 – Características dos corantes .....	51
Tabela 3- Caracterização física do subproduto puro e após o encapsulamento .....	55
Tabela 4 - Parâmetros de isotermas de biossorção do corante Amarelo tartrazina em biomassa encapsulada.....	63
Tabela 5- Parâmetros de isotermas de biossorção do corante Azul Brilhante em biomassa encapsulada.....	64
Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos de biossorção do corante Amarelo Tartrazina por biomassa residual da fermentação da cerveja encapsulada .....	66
Tabela 7 - Parâmetros do modelos de curvas de ruptura para o corante Amarelo Tartrazina..	69
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de curvas de ruptura para o corante Azul Brilhante .....	70



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1- Métodos utilizados na caracterização do bioissorvente.....	51
--	----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Delta G^\circ$	Energia livre de Gibbs ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ )
$\Delta H^\circ$	Entalpia de biossorção ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ )
$\Delta S^\circ$	Entropia de biossorção ( $\text{kJ. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
AT	Amarelo tartrazina
AB	Azul brilhante
1/n	Fator de heterogeneidade
$a_R$	Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L.mol}^{-1}$ ) <sup>-<math>\beta</math></sup>
As	Adsorvato
b	Expoente do modelo de Redlich-Peterson
B	Biossorvente
$C_e$	Concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_o$	Concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_s$	Concentração do soluto na saturação das camadas ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_t$	Concentração do soluto na saída da coluna ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
E	Energia livre de biossorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\epsilon$	Potencial de biossorção
K	Constante da Lei de Henry ( $\text{L.mol}^{-1}$ )
$K_a$	Constante de velocidade de biossorção ( $\text{L.mol}^{-1}$ )
$K_{AB}$	Constante de Bohard Adams ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_d$	Constante de velocidade de dessorção ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de Freundlich ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{-1/n}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L.mol}^{-1}$ )
$K_{RP}$	Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_T$	Constante de Temkin ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_{TH}$	Constante de Thomas ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_W$	Constante de Workboska ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_{YN}$	Constante de Yoon Nelson ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
Q	Vazão de saída ( $\text{mL.min}^{-1}$ )



$q_e$	Quantidade adsorvida ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$q_m$	Máxima capacidade de biossorção na monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_s$	Constante de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
R	Constante universal dos gases ( $8,3144 \times 10^{-3} \text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
T	Temperatura(K ou °C)
v	Velocidade ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
V	Volume do leito (L)
W	Massa de biossorvente (g)
z	Altura do leito (cm)
B	Coefficiente de heterogeneidade ( $\text{K.mol}^{-1}$ )
$\beta$	Coefficiente de heterogeneidade
$\beta_a$	Coefficiente cinético de difusão externa
$\tau$	Tempo previsto para o avanço de 50% da frente de biossorção (min)



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1</b>	<b>ADSORÇÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>2.2</b>	<b>BIOSSORÇÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA APLICADOS À BIOSSORÇÃO .....</b>	<b>33</b>
2.3.1	Encapsulamento.....	34
<b>2.4</b>	<b>ISOTERMAS DE BIOSORÇÃO.....</b>	<b>35</b>
2.4.1	Classificação das isotermas .....	37
<b>2.5</b>	<b>BIOSSORÇÃO EM LEITO FIXO .....</b>	<b>41</b>
2.5.1	Modelos matemáticos para as curvas de ruptura.....	43
<b>2.6</b>	<b>CORANTES ALIMENTÍCIOS .....</b>	<b>45</b>
2.6.1	Corante Amarelo Tartrazina .....	46
2.6.2	Corante Azul Brilhante.....	47
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3</b>	<b>ENSAIOS DE BIOSORÇÃO .....</b>	<b>51</b>
3.3.1	Determinação do pH de estudo.....	52
3.3.2	Construção das curvas de equilíbrio.....	52
3.3.3	Obtenção das curvas de Ruptura .....	52
3.3.4	Ajuste e estimação das isotermas de biossorção e das curvas de ruptura.....	53
<b>3.4</b>	<b>INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE BIOSORÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....</b>	<b>54</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>EFEITO DO PH NA BIOSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS.....</b>	<b>58</b>
<b>4.3</b>	<b>ISOTERMAS DE BIOSORÇÃO .....</b>	<b>60</b>
4.3.1	Modelos de isotermas de biossorção .....	62
4.3.2	Termodinâmica de biossorção .....	65
<b>4.4</b>	<b>CURVAS DE RUPTURA EM LEITO FIXO .....</b>	<b>67</b>



<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO .....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES.....</b>	<b>115</b>



# 1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial, aliado à demanda pela produção de alimentos, gera uma considerável quantidade de resíduos, os quais precisam de tratamentos para ser passíveis de descarte sem que haja poluição ambiental. Um exemplo desse tipo de resíduo são os corantes alimentícios, usados em diversas indústrias visando melhorar o aspecto de seus produtos e que acabam permanecendo nos efluentes gerados por essas indústrias.

A maioria dos corantes utilizados nas indústrias são resistentes a processos de biodegradação utilizados no tratamento dos efluentes, sendo considerados como compostos orgânicos perigosos para o ambiente (ALENI e KOUMANOVA, 2005). Esses aditivos por vezes permanecem no efluente gerado por elas, causando problemas estéticos e tóxicos aos corpos hídricos que recebem estes efluentes (ANASTACIO et al., 2016). A exemplo, os corantes alimentícios que possuem certa carga orgânica e mesmo após o tratamento dos efluentes, permanecem presentes nas águas residuárias.

Os processos convencionais usados para tratar esse tipo de efluente, como por exemplo a coagulação, floculação e os processos biológicos, apesar da eficiência comprovada para a remoção de carga orgânica e de alguns nutrientes, possuem limitações para a remoção de compostos recalcitrantes, especialmente em concentrações mais reduzidas. Desta forma, vários métodos de tratamentos não convencionais têm sido estudados a fim de remover substâncias solúveis, como os corantes. Como por exemplo, pode-se citar a oxidação (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; GIANNAKIS, 2014), oxidação com micro-ondas (FRACCA, 2014), fenton (GONÇALVES et al., 2014), a adsorção (ROCHA et al., 2012; SANTOS et al., 2015; MACHADO et al., 2015), e a biossorção (MUHAMAD et al., 2010; PICCIN et al., 2011<sup>a</sup> e 2011<sup>b</sup>; DOTTO, 2011<sup>a</sup> e 2011<sup>b</sup>; VIEIRA, 2014).

Neste contexto, a biossorção figura como uma técnica promissora para o tratamento destes efluentes coloridos, uma vez que utiliza materiais de origem biológica, normalmente sendo estes subprodutos industriais, como adsorventes não convencional. Exemplos de materiais usados como biossorventes podem ser citados, como quitosana (BORSAGLI et al., 2015; LIN et al., 2015; ZHANG et al., 2017; MENDE et al., 2016), microalgas (DOTTO et al., 2013; KWAK, 2015; AL-HOMAIDAN et al., 2015; REZAEI, 2016; GULER et al., 2016), leveduras (BAYHAN et al., 2001; ALBERTINI et al., 2001; FERREIRA et al., 2007; De ROSSI, 2015; BASSI et al., 2015), resíduos de couro (PICCIN et al., 2011<sup>a</sup>; GUPTA et al., 2015; GOMES et al., 2016) cascas de frutas (COSTA et al., 2015; GARBA et al., 2016;

ETIM et al., 2016). Entretanto, a maioria dos bioSORVENTES são utilizados de forma *in natura*, sem nenhum tratamento prévio, o que limita a aplicação em processos reais, devido à instabilidade química e à biodegradabilidade dos mesmos.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um dos microorganismos de interesse industrial, sendo aplicada principalmente em processos de panificação e fermentação alcoólica. Na produção da cerveja, após o processo fermentativo, o excesso da biomassa de levedura é utilizada como componente nutritivo para alimentação animal (MACHADO et al., 2008; KHAKPOUR et al., 2014). Nesta cadeia produtiva, a biomassa residual é o segundo maior subproduto da indústria, sendo que o uso para fins mais nobres que a alimentação animal pode representar uma opção promissora.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo apresentar uma opção viável de uso da biomassa residual do processo de fabricação de cerveja, como bioSORVENTE de corantes alimentícios solúveis em água, através de processos de encapsulação, agregando assim valor ao mesmo e tornando-o uma opção para o pós-tratamento de efluentes. Este trabalho está inserido na linha de pesquisa de desenvolvimento de processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos e ingredientes, inserindo-se assim na sustentabilidade ambiental da indústria de alimentos e os objetivos específicos do trabalho são:

- a) encapsular a biomassa residual da indústria cervejeira;
- b) caracterizar a biomassa antes e após a encapsulação;
- c) verificar as condições ideais de bioSORÇÃO dos corantes alimentícios Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante;
- d) obter as curvas de equilíbrio de bioSORÇÃO em diferentes temperaturas e correlacionar os dados com modelos de isotermas de bioSORÇÃO;
- e) obter as curvas de ruptura de bioSORÇÃO em coluna de leito fixo e correlacionar os dados com modelos de curvas de ruptura;
- f) compreender os mecanismos de bioSORÇÃO dos corantes alimentícios.

## 2 REEVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ADSORÇÃO

De acordo com McCabe et al. (1991), o adsorvente é um sólido que mantém um soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes são constituídos de materiais altamente porosos, porém com poros muito pequenos, garantindo áreas totais muitas vezes superiores à área externa da partícula. Também foi definida por Barizon (2009), como a incorporação de uma substância de um estado para outro diferente, podendo ser por adesão física ou iônica. Geralmente, o fenômeno de biossorção ocorre como o resultado do balanceamento de forças na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção pode ser definido como o aumento da concentração de um componente particular na superfície da interface entre duas fases, levando em conta que a área superficial afeta diretamente a capacidade adsortiva (AKASH; O'BRIEN, 1996).

Nas operações de adsorção é necessário distinguir a adsorção química e a adsorção física, sendo que na primeira estão envolvidas forças de valência, presentes na formação de compostos químicos, e é praticamente irreversível. Já a adsorção física ocorre pelas forças intermoleculares (forças de Van der Waals) e não envolve mudança significativa nos orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.

Os adsorventes mais utilizados pela indústria são o carvão ativado, sílica, as aluminas ativadas e as zeólitas. Um dos adsorventes mais utilizados pelas indústrias em processos de biossorção, por possuir alta porosidade e área superficial, é o carvão ativado que é produzido através da pirólise seguida de uma ativação química ou física. A pirólise consiste na decomposição térmica de parte da matéria prima, eliminando material volátil e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixa e uma estrutura porosa passível de ativação. A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, aumentando a área superficial interna (BRINQUES, 2005).

## 2.2 BIOSORÇÃO

A biossorção, por sua vez, é uma alternativa ao processo convencional de adsorção, pois a mesma consiste num processo de sorção que se refere à ligação passiva de substâncias solúveis por biomassa morta (PALLU, 2006).

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. Portanto, através da biossorção passiva, materiais alternativos são utilizados como substitutos do carvão ativo (AGARWAL et al., 2006).

Para uma biomassa ter capacidade de ser utilizada como biossorvente, deve ter as seguintes características: possuir capacidade de adsorver substâncias solúveis; apresentar seletividade frente a diferentes espécies; ser passível de regeneração e ter baixo custo (FARIAS, 2014). A Tabela 1 apresenta alguns estudos realizados utilizando biossorventes.

**Tabela 1 - Estudos realizados utilizando materiais alternativos como biossorventes**

Material	Autor	Capacidade de biossorção ( $q_e$ ) $\text{mg.g}^{-1}$	Material adsorvido
Bactérias	Voss e Tomas (2001); Rodrigues et al., (2011); Jordão e Liege (2015);	139 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 90 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 65 $\text{mg.g}^{-1}$	Manganês; Corante vermelho de Congo; Lantânio
Microalgas	Dotto et al., (2012); Cardoso et al., (2012); Dotto (2013);	295 $\text{mg.g}^{-1}$ e 1450 $\text{mg.g}^{-1}$ 482,2 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 468,7 $\text{mg.g}^{-1}$ ;	Corante FD&C vermelho 40 e azul ácido 9; Corante Vermelho reativo 120; Corante Amarelo tartrazina;
Resíduo Agroindustrial	Rossi (2015)	178,73 $\text{mg.g}^{-1}$	Cádmio, Chumbo e Cromo (VI)
Bagaço de frutas	Yamamura et al., (2005); Albertini et al., (2007)	15,1 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 7,4 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 40,69 $\text{mg.g}^{-1}$	Cr VI; Cádmio
Quitosana	Lucena et al., (2015); Vieira et al., (2014); Comiotto et al., (2014).	117,44 e 120,48 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 180,2 e 154,5 $\text{mg.g}^{-1}$ ; 72 $\text{mg.g}^{-1}$	Cu II e Cr III; Amarelo tartrazina e amaranto; Amarelo crepúsculo

## 2.3 SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA APLICADOS À BIOSSORÇÃO

A produção da cerveja consiste em algumas etapas, uma delas, considerada a mais importante é a fermentação, no qual são produzidos etanol e gás carbônico através da fermentação dos carboidratos. Para ocorrer esta etapa são adicionadas leveduras ao mosto, sendo a *Saccharomyces cerevisiae* a mais utilizada. Esse tipo de levedura pode ser reutilizada diversas vezes, mas, além do excesso produzido pela reprodução celular, a cada 9 ou 10 fermentações, a levedura precisa ser trocada, gerando assim uma biomassa residual de levedura. A *Saccharomyces cerevisiae* é considerada o segundo maior subproduto da indústria cervejeira, e a sua principal utilização é como componente nutritivo para alimentação animal, levando em conta seu alto teor de proteínas (MACHADO et al., 2008; KHAKPOUR et al., 2014).

As leveduras são microrganismos eucarióticos predominantemente unicelulares do reino Fungi. Sua reprodução vegetativa se faz, geralmente por gemulação ou brotamento (CARVALHO et al. , 2006). *Saccharomyces cerevisiae* é uma espécie de levedura utilizada há milhares de anos na panificação e na fermentação de bebidas alcoólicas, sendo a levedura fermentativa por excelência, tendo sido utilizada igualmente nos últimos anos para produção de bioetanol (DEL RIO,2004). É também muito importante como organismo modelo para estudos *in vivo*. Além disso, apresenta alta capacidade de desenvolvimento em diversos substratos de fácil acesso e reprodução, requer baixa concentração de água, geração de produtos de valor nutritivo e tem possibilidade de cultivo independente do ambiente, (KHAKPOUR, 2014) e não apresenta risco de patogenicidade.

Alguns trabalhos podem ser citados quando se fala em bioissorção utilizando a biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*. A mesma vem sendo usada desde os anos 90 em bioissorção para remoção de metais em soluções aquosas. Segundo Wang e Chen (2006), existem algumas vantagens do uso dessa levedura em bioissorção, como a facilidade de cultivo, ser obtida como subproduto de diversas indústrias e suas células podem ser usadas tanto mortas como vivas.

Jianlong (2002) e Gohari et al. (2013), afirmam que a bioissorção de íons metálicos de soluções aquosas a partir da biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* ocorre através de interações com grupos funcionais (proteínas, lipídeos e carboidratos), que formam a parede da

célula. Para maximizar a eficiência da biomassa, a identidade dos grupos funcionais responsáveis pela ligação de metais é muito importante.

Albertini (1999) utilizou na biossorção de cádmio de solução aquosa produzida com sais deste metal. A *Saccharomyces cerevisiae* se demonstrou eficiente nesse processo, apresentando remoção de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de metal em solução preparada em concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (90% de remoção) e a partir disso foram construídas isothermas para avaliação dos mecanismos.

Ferreita et al. (2007) utilizou a levedura para adsorver três metais diferentes, Cromo, Chumbo e Cobre. Foram realizados ensaios utilizando efluente sintético e avaliados através das isothermas de biossorção, sendo que se ajustaram ao modelo de Langmuir e os resultados foram favoráveis chegando a remover  $137 \text{ mg.g}^{-1}$  de metal de efluente sintético.

Stafussa (2014) utilizou a biomassa de levedura residual da produção de cerveja na biossorção de antocianinas do bagaço de uva, produzindo assim um antioxidante rico em flavonoides para uso da indústria farmacêutica.

Rossi (2015) utilizou a biomassa residual da fabricação de cerveja para adsorver metais tóxicos e obteve altas capacidades de biossorção mesmo em baixas condições de equilíbrio. Em seus estudos, Rossi (2015) realizou o encapsulamento da biomassa residual de processo fermentativo em alginato de cálcio, o que facilita a separação do biossorvente após a remoção do contaminante.

### 2.3.1 Encapsulamento

O encapsulamento seria um tipo de imobilização do organismo, impedindo assim, que o mesmo se solubilize na solução de onde se quer remover poluentes. O alginato de sódio tem a capacidade de formar géis termicamente irreversíveis com a maioria dos cátions bivalentes com exceção do magnésio (TEIXEIRA; ARAÚJO, 1996).

Quando uma solução de alginato de sódio é gotejada numa solução contendo íons metálicos bivalentes, são formadas esferas de alginato de cátions insolúveis em água. Após a formação das esferas de alginato com íons de cálcio, a estrutura particular deste biopolímero deixa livre grupos carboxílicos que reagem com os íons metálicos (IBÁÑEZ; UMETSU, 2002). Os poros da matriz são menores que as células contidas no interior (PRADELLA, 2001).

A imobilização serve para melhorar as características físicas da biomassa para uso em reatores, permite a reutilização das substâncias (VOLESKY, 1990) e facilita o processo de

separação das células do rejeito líquido (DAS et al., 2008). Além disso, as células imobilizadas em matriz hidrofílicas podem ser protegidas de condições inadequadas de pH, temperatura, solventes ou qualquer composto que iniba o desenvolvimento celular presente no meio.

Assim como em todo processo possui algumas desvantagens como, por exemplo: o pequeno volume disponível para a contenção das células imobilizadas, a perda de células para o meio durante o processo de utilização e a instabilidade dos suportes normalmente utilizados, que limita a utilização dos agregados por longos períodos (PRADELLA, 2001).

## 2.4 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

As isotermas de adsorção nos relacionam a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido pelo adsorvente ( $q_e$ ) em relação à concentração de equilíbrio do adsorvato em fase fluida ( $C_e$ ). Esses parâmetros são considerados críticos no projeto do sistema de biossorção. Além disso, a forma da curva de equilíbrio ajuda a explicar certos fenômenos associados à interação entre o biossorvente e o adsorvato. Portanto, a forma da isoterma não apenas fornece informações sobre a afinidade entre as moléculas, mas também reflete o possível modo de interação entre biossorvente e adsorvato (WONG et al., 2004).

As isotermas são de extrema importância para descrever um processo de biossorção, e os fatores que interferem na mesma. A correlação das curvas de equilíbrio irá facilitar a interpretação do mecanismo de biossorção. Também são importantes para determinar as quantidades e concentrações que um biossorvente pode remover e as melhores condições que isso ocorre (ANNADURAI et al., 2007).

O equilíbrio de biossorção é essencial quando se quer estimar a capacidade de biossorção de um determinado biossorvente. Vários estudos têm sido conduzidos para se determinar a quantidade de espécies adsorvidas sob condições determinadas (concentração e temperatura) ou a seletividade do processo de biossorção quando dois ou mais compostos adsorvíveis estão presente na solução (SUZUKI, 1990; FOUST, 1980; RUTHVEN, 1994; GEANKOPLIS, 1993).

Quando um biossorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da biossorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a

concentração da fase fluida ( $C_e$ ) a uma dada temperatura é chamada de isoterma de bioadsorção (MEZZARI, 2002). Na Equação 1 apresenta-se o equilíbrio de bioadsorção:



sendo,  $As$  o adsorbato na solução,  $B$  o bioadsorvente,  $As.B$  a interação entre o adsorbato e o bioadsorvente,  $k_a$  a constante de velocidade de bioadsorção e  $k_d$  a constante de velocidade de dessorção (MEZZARI, 2002). Em geral, para a bioadsorção física numa superfície homogênea em concentrações suficientemente baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, onde a inclinação limitena região de baixa concentração é chamada de constante da lei de Henry ( $K$ ), ou constante de equilíbrio:

$$K = \frac{K_a}{K_d} \quad (2)$$

Para a obtenção das isotermas de bioadsorção, primeiro devem ser realizados os ensaios de equilíbrio. Estes ensaios são efetuados colocando uma massa conhecida ( $W$ ) de bioadsorvente juntamente com um volume conhecido ( $V$ ) de uma solução inicial com concentração conhecida ( $C_0$ ). A mistura é mantida sob agitação até alcançar o equilíbrio, em seguida pelo balanço de massa é conhecida a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do soluto na solução e do soluto no bioadsorvente. Este processo é realizado para conhecer a relação entre o bioadsorvente e o adsorbato, capacidade de bioadsorção e a forma característica da isoterma (COONEY, 1999). O balanço de massa é dado pela Equação 3:

$$q_e W = v (C_0 - C_e) \quad (3)$$

Realizando vários ensaios de equilíbrio para diferentes massas de bioadsorventes, mantendo constante a concentração de soluto na solução bem como a temperatura, obtêm-se várias concentrações de equilíbrio para cada recipiente. Plotando os pares  $q_e$  e  $C_e$  em um gráfico gera-se a curva das isotermas de bioadsorção (COONEY, 1999; BRINQUES, 2005).

O cálculo da quantidade de material capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de bioadsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 1990).

O estudo da termodinâmica de biossorção é importante para se estudar o mecanismo de biossorção, geralmente esse comportamento é mensurado através das mudanças da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia (DOTTO, 2011<sup>a</sup>).

As variações da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) são estimadas pelas equações 4 e 5:

$$(1) \Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (4)$$

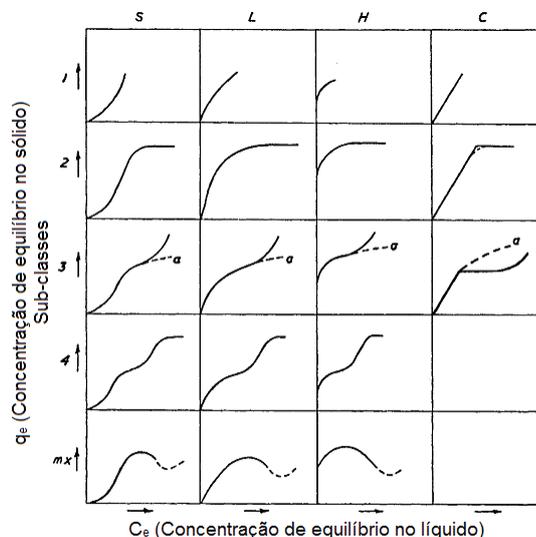
$$(2) \ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

sendo, R a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T a temperatura (K),  $\Delta S^\circ$  a entropia de biossorção ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e  $\Delta H^\circ$  a entalpia de biossorção ( $\text{J.mol}^{-1}$ ). A constante de equilíbrio (K) é calculada a partir da declividade da curva de equilíbrio, considerando a primeira parte linear da mesma (PICCIN et al., 2013; TRAN et al., 2017).

#### 2.4.1 Classificação das isotermas

Na classificação de Giles et al. (1960) as isotermas são identificadas de acordo com a forma de inclinação no princípio da curva e dividiram em subgrupos de acordo com a forma das regiões da curva mais distantes do ponto de origem juntamente com o significado dos patamares e modificações na inclinação (Figura 1).

Figura 1 - Classificação das isotermas segundo Giles (1960)



Fonte: Giles, 1960.

De acordo com a classificação de Giles et al.,(1960), as principais classes são classificadas como:

- a) Isoterma tipo S: indica uma orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície.
- b) Isoterma tipo L: considerada uma isoterma normal ou de Langmuir é quando a biossorção aumenta gradualmente até que se forme um patamar, ou em alguns casos, ocorre uma orientação vertical pelo fato de haver interações intermoleculares.
- c) Isoterma tipo H: também conhecida por isoterma de alta afinidade, geralmente relacionada com a biossorção química e tem alta capacidade de biossorção e baixas concentrações de equilíbrio.
- d) Isoterma tipo C: possui coeficientes de partição constantes, obtida quando os solutos têm mais facilidade de penetrar no sólido que o solvente.

A fim de melhorar o “design” de um sistema de biossorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva de equilíbrio (GAO et al., 2011).

Existem vários modelos de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de biossorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Tóth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich (AKSU, 2005; CRINI e BADOT, 2008; PICCIN et al., 2009; DOTTO et al., 2011<sup>a</sup>; MEZOHEGYI et al., 2012). A seguir são apresentadas as isotermas mais usuais na remoção de corantes por biossorventes.

#### 2.4.1.1 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que a biossorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do biossorvente, e cada sítio é responsável pela biossorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma biossorção adicional. (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir pode ser descrito de acordo com a Equação 6:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

sendo,  $q_m$  é a máxima capacidade de biossorção na monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), e  $q_e$  e  $C_e$  são a capacidade de biossorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e a concentrações de equilíbrio( $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente.

#### 2.4.1.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, em que a heterogeneidade em relação à lei de Henry é caracterizada pelo fator  $1/n$  (FREUNDLISH, 1906), de acordo com a equação 7:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

sendo,  $k_F$  é a constante de Freundlich  $((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n})$  e  $1/n$  o fator de heterogeneidade.

#### 2.4.1.3 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo Redlich-Peterson incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de biossorção é um híbrido e não segue biossorção de monocamada ideal (REDLICH – PETERSON, 1959). Está representado na equação 8:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (8)$$

sendo,  $k_R$  e  $a_R$  são as constantes de Redlich-Peterson,  $(\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{e} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-\beta})$ , respectivamente) e  $\beta$  é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

#### 2.4.1.4 Modelo de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin assume que o calor de biossorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento em cobertura da superfície do biossorvente, e a biossorção é caracterizada por uma distribuição de energia uniforme, até um valor máximo (TEMKIN, 1940). A curva do modelo de Temkin pode ser descrita como na Equação 9:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$$

sendo,  $k_T$  a constante de equilíbrio ( $L \cdot mg^{-1}$ ) correspondente à máxima energia de ligação,  $b$  é relativo ao calor de biossorção,  $R$  é a constante universal dos gases ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

#### 2.4.1.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho da molécula adsorbato é comparável ao tamanho do microporos do biossorvente, e que a relação de equilíbrio de biossorção para uma determinada combinação de adsorbato-biossorvente pode ser expressa independentemente de temperatura, usando o potencial de biossorção ( $\varepsilon$ ) (Equação 10) (DUBININ, e RADUSHKEVICH, 1947).

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

O modelo de D-R assume uma distribuição Gaussiana para a característica da curva e o modelo pode ser descrito de acordo com a Equação 11:

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (11)$$

sendo,  $q_s$  é a constante de D-R ( $mg \cdot g^{-1}$ ) e  $B$  é relativo à energia livre de biossorção  $E$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, que pode ser descrito calculado a Equação 12 (LIANG et al., 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (12)$$

#### 2.4.1.6 Modelo de BET

Brunauer, Emmet e Teller (1936) desenvolveram um modelo de isoterma que leva em consideração a biossorção em multicamadas. Para tanto, é considerado que a biossorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis e que o equilíbrio é alcançado para cada camada. A isoterma BET aplicada a adsorção em meios aquosos é expressa pela Equação 13 (EBADI et al., 2009):

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot C_e}{(1 - k_2 \cdot C_e) \cdot (1 - k_2 \cdot C_e + k_1 \cdot C_e)} \quad (13)$$

sendo,  $k_2$  o inverso da concentração do soluto na saturação de todas as camadas ( $L \cdot mg^{-1}$ ). As demais constantes possuem o mesmo significado da equação de Langmuir.

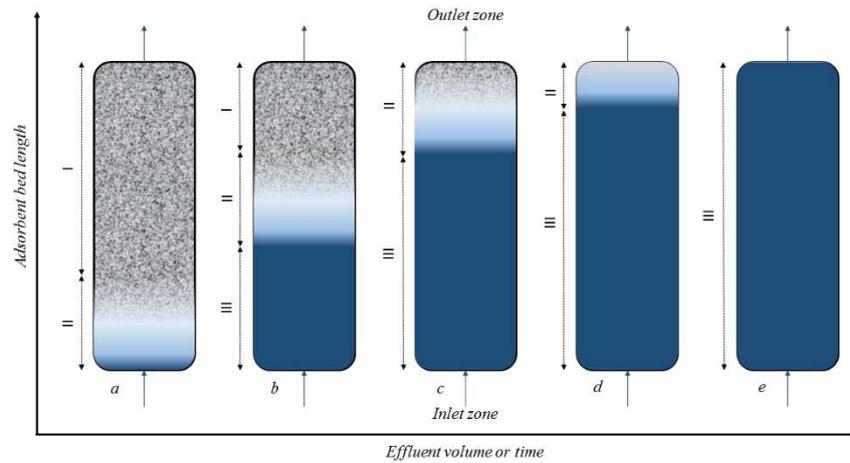
## 2.5 BIOSSORÇÃO EM LEITO FIXO

O desempenho de um leito fixo, sistema no qual ocorre a maioria dos processos em escala real, é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo. Essas curvas chamadas de “*breakthrough*” ou de ruptura são consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de biossorventes (PARK; KNAEBEL, 1992; TIEN, 1994; LUZ, 2009).

Um dos objetivos ao se realizar um experimento em leito fixo é predizer o ponto de saturação. A taxa de transferência de massa para o biossorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura. Uma curva de ruptura típica é obtida pela razão entre a concentração do efluente ( $C_t$ ) pela concentração de afluente ( $C_0$ ) versus o tempo (SHAHALAM et al. 1997).

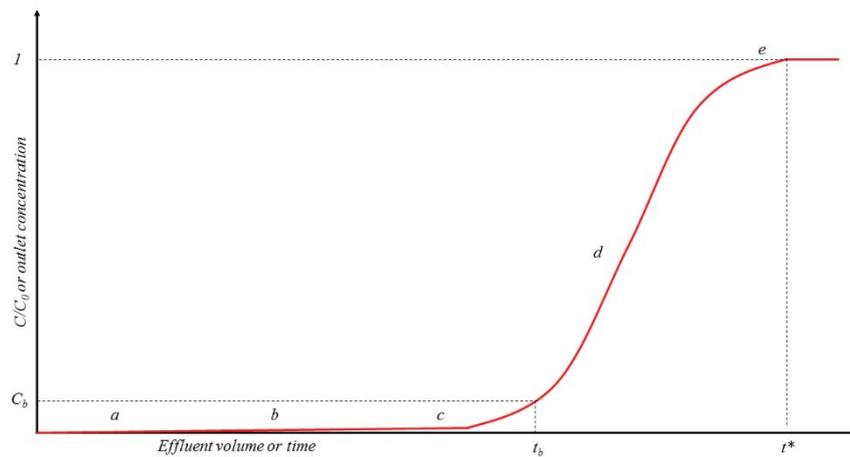
Inicialmente, a maior taxa de transferência de massa irá ocorrer na entrada do leito, onde o adsorbato entra em contato com o biossorvente. Caso a fase sólida esteja livre de adsorbato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Após algum tempo, a maior transferência de massa passa a ocorrer dentro do leito devido à saturação no início da coluna. O formato da curva de ruptura depende da capacidade de biossorção da coluna, da concentração na alimentação e da vazão de alimentação (BORBA et al., 2006), conforme Figura 2. Na Figura 3 apresenta-se a variação que ocorre na concentração do soluto durante o processo de biossorção em leito fixo.

**Figura 2- Progresso da transferência de massa através de coluna de leito fixo**



Fonte: Dotto et al., (2017)

**Figura 3 - Perfil de concentração de soluto na saída do leito biossorvente durante o processo de biossorção.**



Fonte: Dotto et al., (2017)

O cálculo da capacidade de biossorção em colunas de leito fixo pode ser obtido fazendo-se um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual à concentração de alimentação (BORBA, 2006). Abaixo (Equação 14) apresenta-se a equação para calcular a capacidade de biossorção em coluna de leito fixo:

$$q = \frac{QC_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{W} \quad (14)$$

sendo, Q a vazão do efluente ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial da solução na entrada da coluna ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_t$  a concentração na saída da coluna ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e W a massa de bioadsorvente (g).

As interações entre bioadsorvente e adsorbato, não sendo somente necessária a informação relativa à quantidade de material que pode ser adsorvida pelo bioadsorvente (obtida pelas isotermas de bioadsorção), mas também a taxa de bioadsorção e dos mecanismos de transferência de massa envolvidos (CRINI; BADOT, 2008).

### 2.5.1 Modelos matemáticos para as curvas de ruptura

Os modelos matemáticos consideram a dispersão axial do fluxo de alimentação, resistência à difusão no filme líquido, resistência à difusão intrapartícula, a qual pode incluir difusão no poro e na superfície, e cinética de bioadsorção na superfície do bioadsorvente (CHU, 2004). São aplicáveis também nas curvas de ruptura, sendo que, através deles é possível entender os mecanismos do processo.

#### 2.5.1.1 Modelo de Bohart e Adams

É considerado o modelo mais simples para representar uma curva de ruptura. Foi proposto para representar a dinâmica de sorção em cloro gasoso em colunas de leito fixo utilizando carvão como bioadsorvente. O modelo de Bohart e Adams assume que a taxa de bioadsorção é proporcional à capacidade residual do bioadsorvente e à concentração das espécies adsorvidas. É importante ressaltar também que este modelo não considera a dispersão axial (BORBA, 2006). É adequado para sistemas de bioadsorção com comportamento de equilíbrio de alta afinidade (ou isoterma irreversível) e é expresso pela Equação 15:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{AB}C_0t - k_{AB}q_0 \frac{z}{v_z}\right) \quad (15)$$

sendo,  $C_0$  e  $C_t$  as concentrações de soluto de entrada e saída respectivamente,  $k_{AB}$  é a constante cinética do modelo de Bohart-Adams,  $q_0$  é a capacidade estequiométrica do leito (relacionada à capacidade de bioadsorção predita pela isoterma de equilíbrio para  $C_e = C_0$ , em unidades de massa por volume de bioadsorvente e  $z$  é o comprimento do leito.

### 2.5.1.2 Modelo de Thomas

No modelo de Thomas, a força motriz obedece a uma cinética de reação de segunda ordem. Este modelo considera que a taxa de bioadsorção é representada pela cinética de Langmuir, isto é, o primeiro termo representa a taxa de bioadsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no bioadsorvente e a concentração do íon na fase fluida, enquanto o segundo termo representa a taxa de desadsorção que é de primeira ordem em relação à concentração do íon adsorvido (AKSU, 2005). A equação 16 expressa esse modelo:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_0 W}{Q} - k_{Th} C_0 t\right)} \quad (16)$$

sendo que,  $k_{Th}$  é a constante cinética de Thomas,  $W$  é a massa de bioadsorvente e  $Q$  é a taxa de fluxo operacional. Nesta equação  $q_0$  é expresso em unidades de massa de soluto por massa de bioadsorvente.

### 1.1.1.1 Modelo de Wolborska

Este modelo se baseia na equação geral de transferência de massa para uma gama de baixa concentração. Assumindo que  $C_i < C_b$ ,  $v_m < v_z$ , e desprezando a dispersão axial, as curvas de ruptura podem ser descritas como na equação 17:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta_a C_0 t}{q_0} - \frac{\beta_a t}{V}\right) \quad (17)$$

sendo,  $C_t$  a concentração interface sólido/líquido e  $\beta_a$  é o coeficiente cinético de difusão externa (AKSU e GÖNEN,2005).

### 1.1.1.1 Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo foi proposto buscando descrever a natureza das curvas de descoberta de gases em carvão ativado. O mesmo baseia-se na suposição de que a taxa de degradação de bioissorção para cada molécula é proporcional à taxa de bioissorção relacionada com a curva de rendimento do material adsorvido, e pode ser representado na equação 18:

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN}t) \quad (18)$$

sendo,  $k_{YN}$  a constante cinética de Yoon-Nelson e  $\tau$  é o tempo previsto para o avanço de 50% da frente de bioissorção (AKSU e GÖNEN, 2005).

## 2.6 CORANTES ALIMENTÍCIOS

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (BRASIL, 2002). Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais.

Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55. 871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 2002), considera-se corante natural, o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento à temperatura superior ao seu ponto de fusão e posterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida). Os corantes orgânicos artificiais permitidos no Brasil são o Amarelo crepúsculo, Laranja GGN, Amarelo ácido ou amarelo sólido, Tartrazina, Azul brilhante FCF, Azul de idantreno RS ou Azul de alizarina, Indigotina, Bodeaux S ou amaranto, Eritrosina, Escarlata GN, Vermelho sólido E, Ponceau 4 R e o Vermelho 40 (CONSTANT et al. , 2002; ANVISA, 1977).

Apesar das vantagens proporcionadas pelos corantes nos alimentos, o descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias. Devido às taxas de fixação relativamente baixas, e à baixa eficiência dos processos biológicos, normalmente usados para o tratamento destes efluentes, cerca de 60% dos corantes não fixados são descartados no meio ambiente. Torna-se, portanto,

necessário investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes (CHEUNG et al. , 2009; ELWAKEEL, 2009).

A indústria de alimentos é uma das que mais cresce mundialmente, sendo a de doces uma das que tem o maior destaque, aumentando o faturamento a cada ano (PRADO; GODOY, 2007). O tipo mais comum de corantes artificiais utilizados nas indústrias alimentícias é o grupo de corantes azóicos, o qual possui um grupo cromóforo denominado azo (N=N). Os azo-corantes e seus produtos derivados são conhecidos por apresentarem sérios efeitos carcinogênicos (CISNEROS et al., 2002; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

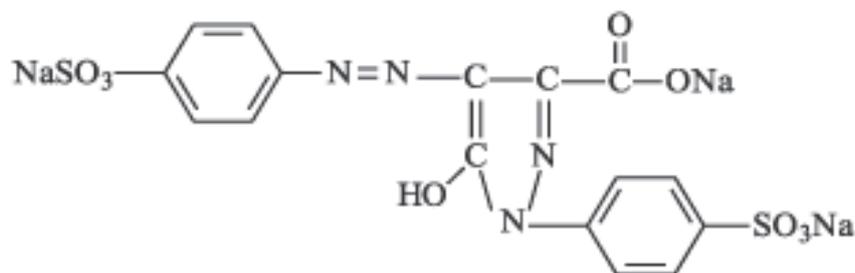
A remoção do colorido das águas naturais é um dos grandes problemas ambientais, uma vez que estes corantes são de difícil descoloração devido a sua estrutura complexa e origem sintética. No entanto, com o aumento do rigor da legislação ambiental e devido às pressões da comunidade, tal problema precisa ser sanado, com o uso de tecnologias que sejam eficientes e economicamente viáveis.

### **2.6.1 Corante Amarelo Tartrazina**

O corante Amarelo Tartrazina nº E 102 (Figura 4) apresenta excelente estabilidade à luz, calor e ácido, descolore em presença de ácido ascórbico e SO<sub>2</sub>. Dentre os corantes azo, a tartrazina tem despertado uma maior atenção dos toxicologistas e alergistas, sendo apontada como a responsável por várias reações adversas, causando desde urticária até asma. Estima-se que uma em cada 10 mil pessoas apresenta reações a esse corante. Provavelmente, de 8 a 20% dos consumidores sensíveis à aspirina, são também sensíveis à tartrazina. Entretanto, é um dos corantes mais empregados em alimentos e é permitido em muitos países, como Canadá, Estados Unidos e União Europeia (PRADO, 2003).

É um pigmento sintético pertencente ao grupo funcional do azo-composto e que proporciona a cor amarelo-limão se utilizada como corante alimentar, por exemplo. É derivada do creosoto mineral e possui solubilidade na água. Seu uso mais frequente se dá em doces (bala, goma de mascar, gelatina), como também em cosméticos e medicamentos.

Figura 4- Estrutura do corante Amarelo Tartrazina

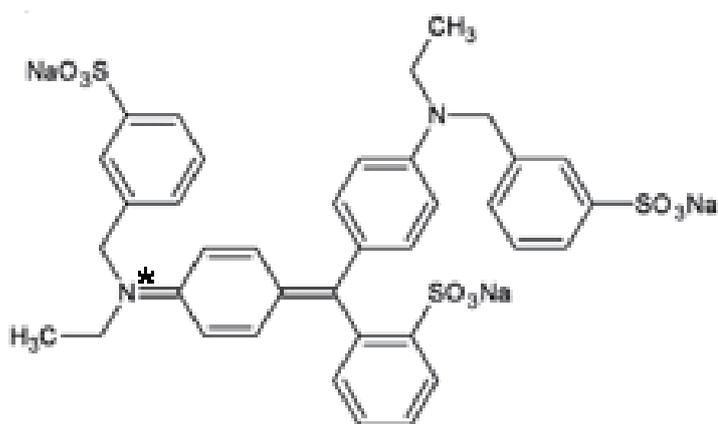


Fonte: Vidotti e Rolenberg, 2006.

### 2.6.2 Corante Azul Brillante

É considerado um corante do grupo dos triarilmetanos. Seu uso não tem limites estabelecidos nos Estados Unidos, no Canadá seu limite máximo é de 100 ppm, na Inglaterra pode ser utilizado apenas em alguns alimentos, já na União Europeia seu uso é liberado. Azul brilhante, também conhecido por diversos nomes comerciais, é um corante para alimentos e outras substâncias (PRADO, 2003). É denotado pelo número E133, tem a aparência de um pó azul avermelhado e é solúvel em água (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura do corante Azul Brillante



Fonte: Silva et al., 2008.

É um corante sintético produzido usando-se hidrocarbonetos aromáticos derivados do petróleo. Pode ser combinado com o corante tartrazina (E102) para produzir vários tons de verde.

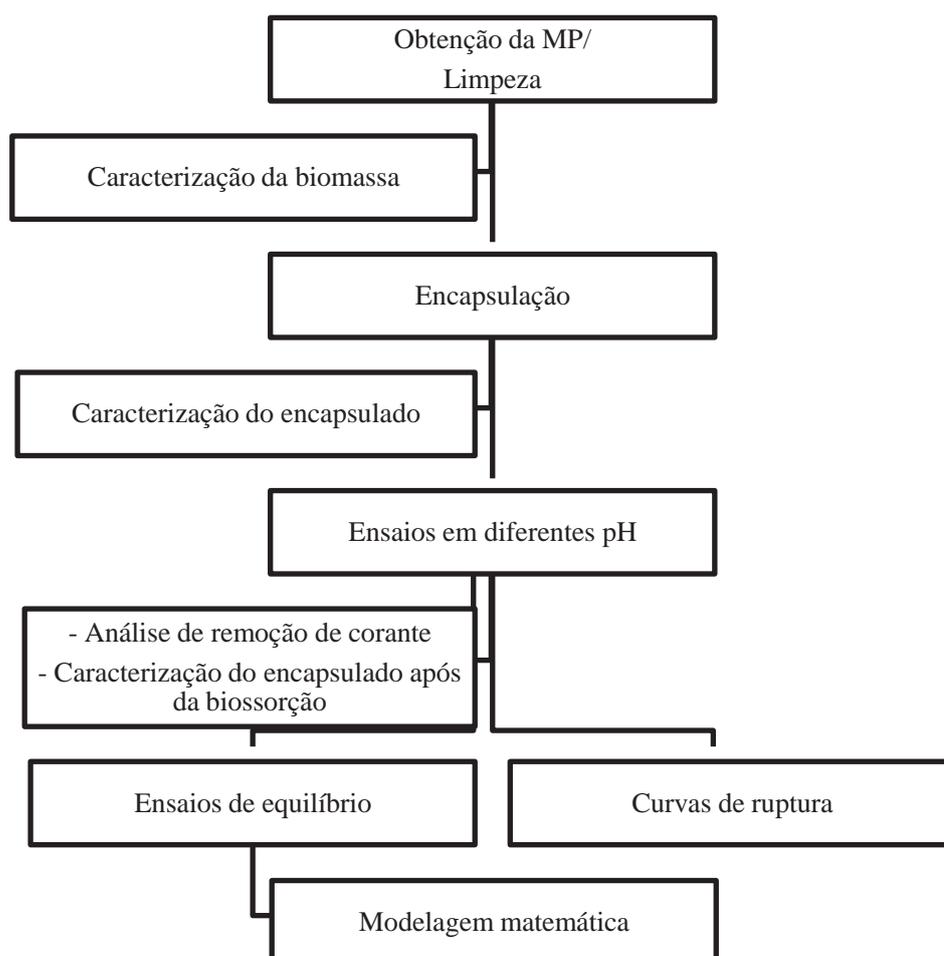
É usualmente comercializado na forma de um sal dissódio. Sais de cálcio e potássio são também permitidos. Pode também apresentar-se como uma laca de alumínio. Esse corante é absorvido pobremente pelo trato gastrointestinal e 95% do corante ingerido pode ser encontrado nas fezes.

Como um corante doador da coloração azul, o Azul Brillhante é frequentemente encontrado em sorvetes, ervilhas enlatadas (como um reforço da coloração), sopas de pacote, bebidas engarrafadas, congelados, picolés, produtos aromatizados de framboesa azul, produtos laticínios, doces e bebidas, especialmente o licor Curaçao azul (BASSAN, 2005).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia usada neste trabalho está resumida na Figura 6. A biomassa foi obtida em uma cervejaria local, foi submetida a lavagens e posterior encapsulação. Os ensaios de bioadsorção foram realizados em três etapas. Na primeira, avaliou-se o pH em que a bioadsorção ocorria mais satisfatoriamente. Posteriormente, foram realizados ensaios de equilíbrio de bioadsorção e ensaios cinéticos em leito fixo, obtendo-se as curvas de ruptura. Nas duas últimas etapas os processos foram avaliados através de modelos de isoterma de bioadsorção e curvas de ruptura. Além disso, a biomassa e o encapsulado, antes e após a bioadsorção, foram caracterizados quanto à composição química e características físicas.

Figura 6- Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho



### 3.1 PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE

A biomassa residual foi obtida de uma cervejaria da cidade de Passo Fundo após o processo de fermentação. A coleta foi realizada em frascos plásticos de 5 litros e mantida em refrigeração a 4°C.

A biomassa foi purificada por um processo prévio de centrifugação à 2500 rpm (Eppendorf, 5810) por 15 minutos para eliminação de material em suspensão, seguido de lavagens antes de ser encapsulada. Para tanto, foram realizadas 3 lavagens com água na proporção 1:3 (levedura:água), intercalando com uma centrifugação com uma rotação de 2500 rpm por 15 min. Após a última centrifugação, a biomassa foi caracterizada e a umidade ajustada, adicionando água destilada, para 87%. Para evitar a reprodução da levedura nos ensaios de bioadsorção o encapsulado foi esterilizado em autoclave (121°C, por 30 min) para depois ser utilizado.

O processo de encapsulamento em alginato foi realizado seguindo o método sugerido por Rossi (2015). Para tanto, foi preparado 500 mL de solução de alginato de sódio 2% (m/v) solubilizado em solução de pH 7,0 á 90°C. Após a solubilização completa, a solução foi resfriada a 40°C e adicionado 500 g de biomassa purificada.

A mistura foi homogeneizada e gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica (EXATA;1Bar) em solução de CaCl<sub>2</sub> 2% (m/v). Após o gotejamento as cápsulas ficaram em repouso nesta solução por 12 horas. Posteriormente, foram lavadas com água corrente abundante e secas em estufa com circulação de ar (TECNAL; TE 394/2) a 80°C por 5 horas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

A Quadro 1 demonstra os métodos utilizados para caracterização do bioadsorvente:

O ponto de carga zero foi realizado seguindo o método descrito por Dotto (2012b), realizando-se ensaios utilizando diferentes pHs, variando de 1 a 12. Para tanto 25 mg de encapsulado foram colocados em um erlenmeyer e conseguinte adicionado a solução com o pH ajustado. As soluções foram ajustadas com NaOH (0,1M) e HCl (0,1M). O pH foi lido antes do experimento e depois de 24 horas em agitação em temperatura ambiente. A partir disso foi plotado um gráfico para avaliação do ponto. O ponto de carga zero é no pH em que se obteve menor variação em 24 horas, ou seja, no qual o mesmo se manteve constante.

**Quadro 1- Métodos utilizados na caracterização do biossorvente**

Material caracterizado	Análise realizada	Método utilizado	Referência
Biomassa residual	Umidade	Método da perda de peso em aquecimento	Adolfo Lutz, 2005
	Lipídeos	Método gravimétrico extração aparelho Soxhlet	Adolfo Lutz, 2005
	Proteínas	Método Kjeldahl	Adolfo Lutz, 2005
	Ponto de carga zero	Experimento de 11 pontos	Dotto (2012b)
	Umidade	Método da perda de peso em aquecimento	Adolfo Lutz, 2005
Biomassa encapsulada	Lipídeos	Método Gravimétrico	Adolfo Lutz, 2005
	Proteínas	Método Kjeldahl	Adolfo Lutz, 2005
	Ponto de carga zero	Experimento de 11 pontos	Dotto(2012b)
	Massa específica	Picnometria	ASTM D 792-8
	Diâmetro de partícula	Picnometria	Cálculo realizado seguindo o modelo de massa específica

Fonte: Autor, 2017

### 3.3 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

Os ensaios de biossorção foram realizados usando soluções aquosas dos corantes alimentícios utilizados, o Azul Brillhante e Amarelo Tartrazina. Os corantes possuíam grau alimentício e pureza mínima de 85%, conforme informações de suas fichas técnica. As especificações dos corantes estão apresentadas na Tabela 2, e suas estruturas químicas são mostradas na Figuras2 e 3. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Tabela 2 – Características dos corantes

Corante	Índice de cor (C. I.)	Classe química	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Azul brilhante	42090	Triarilmetano	792,84	85	627
Amarelo tartrazina	19140	Azocorante	534,40	85	425

Fonte: Dotto et al. , 2011.

Antes e após cada ensaio a concentração dos corantes foram obtidas através de método espectrofotométrico (Femto; 600S). As curvas padrões foram determinadas nos comprimentos de onda característicos de cada corante e são apresentadas no Apêndice A.

### 3.3.1 Determinação do pH de estudo

Para definir qual o melhor pH para realizar os ensaios utilizando os corantes, foram feitos experimentos utilizando diferentes pHs. Inicialmente, 0,1g de biossorvente foram adicionados em erlenmeyers com capacidade útil de 250 mL e tamponados com tampão McVile no pH de estudo. Posteriormente, 50 ml de solução de corante com concentração inicial de 100 mg. L<sup>-1</sup> teve o seu pH corrigido com HCl 0,1 mol.L e NaOH 0,1 mol.L para a mesma condição do biossorvente. Os experimentos foram variados entre pH 2 e 9. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital tipo shaker (TECNAL; TE 421) à temperatura de 25°C e rotação de 100 rpm, por 24 h. Após, a remoção do corante foi determinada e expressa em termos percentuais em relação à concentração inicial.

### 3.3.2 Construção das curvas de equilíbrio

As isotermas foram construídas na condição de pH que apresentou melhor capacidade de biossorção, tendo em vista que a partir delas podemos avaliar a capacidade de biossorção do biossorvente em estudo e descrever o mecanismo de biossorção que ocorre. Foram realizados ensaios com diferentes concentrações de corante, avaliando também a temperatura de biossorção, onde as temperaturas usadas foram: 15°C, 25°C, 35°C e 45°C.

Os ensaios foram realizados em erlenmeyers utilizando 50 ml de solução de concentração previamente conhecida e 0,05 g de biossorvente. O ajuste do pH da mistura de biossorvente com a solução foi realizada da mesma forma que nos testes de biossorção em diferentes pHs. As concentrações das soluções usadas variaram de 100 mg/L até 900 mg/L para ambos corantes. Os frascos foram agitados em shaker termostativado (TECNAL; TE 421) ajustando-se a temperatura necessária. A cada 24 h uma alíquota de sobrenadante era retirada e submetida à determinação de concentração. O equilíbrio foi estabelecido quando o coeficiente de variação da concentração, entre três medidas consecutivas, foi inferior a 5% (PICCIN et al., 2011).

### 3.3.3 Obtenção das curvas de Ruptura

Para realização das curvas de ruptura de biossorção foi utilizada uma coluna em vidro com encamizamento de água para controle da temperatura com 30 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. O corante (100mg/L<sup>-1</sup>) foi vertido na direção ascendente pela coluna através

de uma bomba peristáltica (EXATA; 1 Bar). O tamanho do leito utilizado foi 10 cm e a vazão de saída do efluente foi aferida a cada 30 min por cubagem, sendo ajustada sempre que necessário. A concentração de corante na saída da coluna ( $C_t$ ) foi verificada em intervalos de 5 e 15 minutos, conforme a necessidade, sendo expressa em relação à concentração inicial ( $C_0$ ).

As curvas de ruptura foram obtidas a partir dos dados de concentração do corante, coletados na saída da coluna de bioadsorção em leito fixo em função do tempo. O ensaio foi concluído quando a concentração de saída tendia ao valor de entrada, caracterizando a saturação do bioadsorvente. Nesta etapa do estudo foi avaliado o efeito da taxa de alimentação da coluna, sendo avaliadas as curvas de ruptura para vazões entre 5 e 15 ml min<sup>-1</sup>, correspondendo a taxas de aplicação de 1 cm min<sup>-1</sup> a 3 cm min<sup>-1</sup>.

### 3.3.4 Ajuste e estimação das isotermas de bioadsorção e das curvas de ruptura

Para ajuste dos modelos de isotermas e das curvas de ruptura foi utilizado o método de otimização não linear “lsqnonlin” do software Matlab 5.3® (Mathworksinc, USA). Esta função é um algoritmo baseado no método de Levenberg-Marquadt, sendo minimizada a função objetivo ( $F_{obj}$ ) da soma dos quadrados da diferença entre o valor modelado ( $y_{mod}$ ) e o valor observado ( $y_{exp}$ ), de acordo com a Equação 19.

$$F_{obj}(\Phi) = \sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2 \quad (19)$$

A precisão dos modelos em relação aos dados experimentais foi analisada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e/ou coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajustado}$ ), conforme as Equações 20 e 21.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \bar{y}_{exp})^2} \quad (20)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{n-1}{n-n_p-1} \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \bar{y}_{exp})^2} \quad (21)$$

Sendo  $\overline{y}_{\text{exp}}$  a média do valor experimental observado nos  $n$  dados experimentais e  $n_p$  o número de parâmetros do modelo. As rotinas computacionais utilizadas estão disponíveis em: <https://www.dropbox.com/sh/poclurhzcgltedq/AADhtxZ-H-Sj1loOks3HJoeda?dl=0>

### **3.4 INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE BIOSSORÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)**

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nas partículas de biossorvente, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando a técnica de refletância total atenuada (ATR) (Agilent, Cary 630) sobre as partículas submetidas à moagem antes e após a biossorção (obtidas após o equilíbrio). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho (4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ) (MUZZARELLI et al. , 2004).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

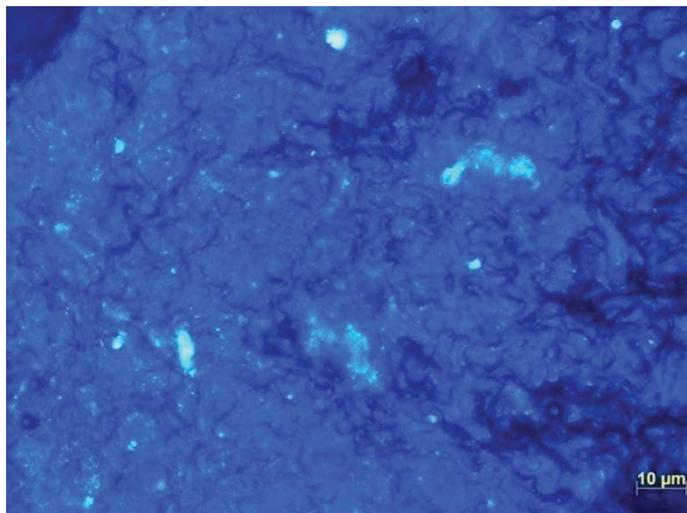
A Tabela 3 apresenta a caracterização química e a caracterização de partículas da biomassa residual e da biomassa encapsulada utilizada como biosorvente. As Figuras 7, 8 e 9 apresentam a imagem microscópica óptica da superfície de uma cápsula de biomassa, a análise de ponto de carga zero (pH<sub>cz</sub>) e o espectro de infravermelho da biomassa encapsulada, respectivamente.

**Tabela 3- Caracterização física do subproduto puro e após o encapsulamento**

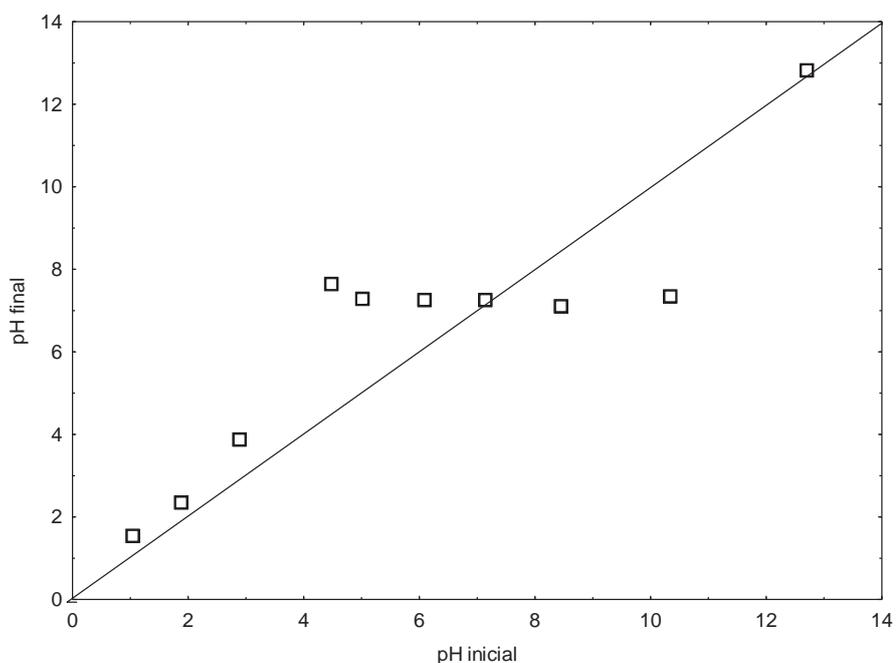
Propriedade	Biomassa residual	Biomassa encapsulada
Composição química		
Umidade (% , b.u.)	87,41±0,01	7,27±0,002
Proteína (% , b.s.)	49,8±0,03	34,17±0,01
Cinzas (% , b.s.)	7,23±0,12	17,27±1,11
Lipídeos (% , b.s.)	29,86±5,19	6,01±0,90
Carboidrato (% , b.s.)	13,11±9,63	42,55±4,18
Caracterização de partículas		
Diâmetro de partícula (mm)	ND	1,97±0,003
Massa específica g/cm <sup>3</sup>	ND	1,45±0,04

média±desvio padrão, n=3; b.u.: base úmida; b.s.: base seca; ND: não determinado

A caracterização química da biomassa residual mostra que a mesma é composta majoritariamente por material de origem proteica, demonstrando que a etapa de lavagem da biomassa foi satisfatória para eliminar resíduos de cereais de fermentação e resíduos de mosto fermentado. Após o encapsulamento observa-se que, em termos relativos, a fração de carboidratos e cinzas aumenta em relação à biomassa residual. O aumento do teor de carboidratos deve-se à presença de alginato nas cápsulas, enquanto que o aumento do teor de cinzas é devido à presença de cálcio e potássio utilizados no processo e que não sofrem degradação na queima da matéria orgânica. A Figura 7 apresenta uma imagem de microscopia óptica da superfície da biomassa encapsulada com aumento de 1000 x, na qual se pode observar a heterogeneidade da superfície bem como a ausência de poros do material.

**Figura 7 - Imagem microscópica superfície da cápsula de biomassa. Aumento de 1000x**

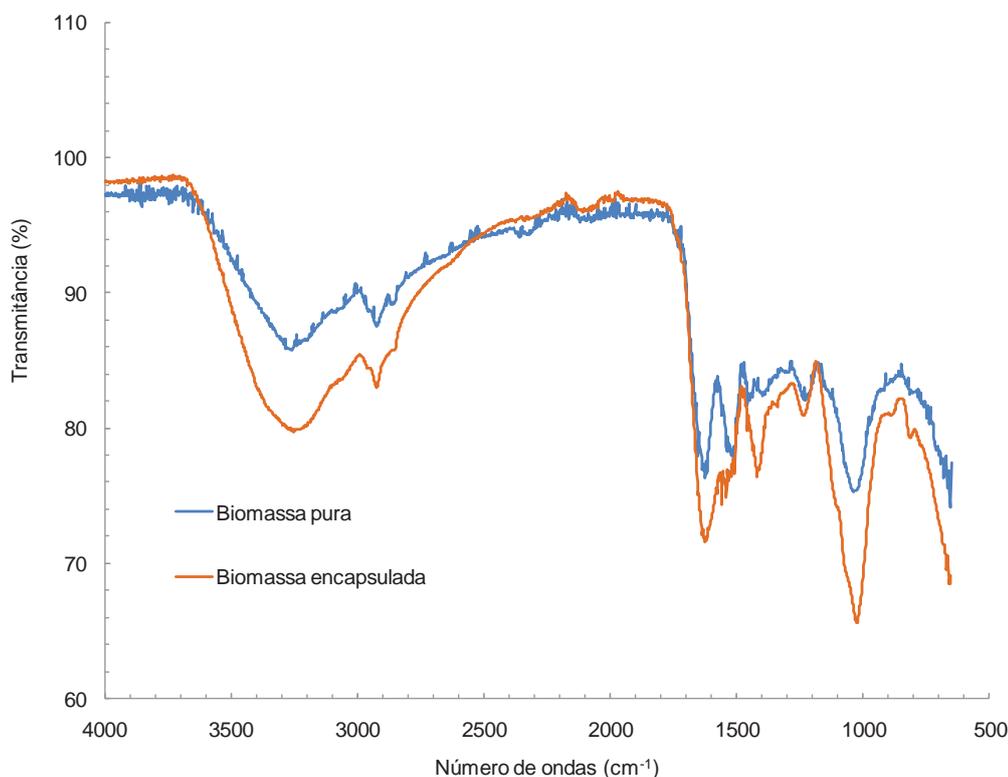
Na Figura 8 observamos os pontos de carga zero (PCZ) do bioissorvente obtido. Em pH próximo a 7,1 os valores de pH inicial e final são iguais. Isso indica que neste valor é encontrado o ponto de carga zero do bioissorvente e que para valores maiores que este, o material possui íons negativos  $\text{OH}^-$  em sua superfície, devido à redução de íons  $\text{H}^+$  que são liberados com a diminuição do pH.

**Figura 8 - --Ponto de carga zero (pH<sub>cz</sub>) da biomassa encapsulada**

Já em pHs inferiores ao ponto de carga zero a superfície do bioissorvente fica carregada positivamente, aumentando o pH da solução pela interação entre os íons de

hidrogênio com o bioissorvente. Neste caso, a bioissorção de compostos aniônicos, como os corantes estudados, pode ser favorecido, devido à interação com grupamentos catiônicos, como os grupos sulfonados presentes nos corantes (MIMURA et al., 2010).

**Figura 9 - Análise FTIR da biomassa antes e após o encapsulamento.**



A análise de FTIR foi usada para observar os grupos presentes na superfície e identificar os grupos responsáveis pela bioissorção. Na Figura 9 podemos observar o espectro da biomassa encapsulada antes da bioissorção dos corantes e da biomassa seca antes do processo de encapsulação.

A biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*, antes do processo de encapsulação apresentou uma banda em  $3011\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à presença de grupos amino (N-H de proteínas) e a vibrações de hidroxilas de carboidratos (frequentemente detectadas na região de  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ) e ligações OH da água. As bandas em  $2974$ ,  $2886$  e  $2812\text{ cm}^{-1}$  estão na região da absorção de cadeias lipídicas acil ( $3050\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ) e correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metil e metileno nos fosfolipídeos de membrana (AMI et al., 2014).

As bandas detectados na região entre  $1700$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de bandas de amida I e II, principalmente a partir de ligações peptídicas de proteínas (estiramento C=O e deformação N-H) (ZHANG et al., 2010). A banda observada em  $1559\text{ cm}^{-1}$  na biomassa de

levedura é característica do grupo funcional amida II. A absorção de infravermelho no intervalo espectral entre 1500 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  contém vibrações de ácidos graxos e proteínas. Os picos a 1449  $\text{cm}^{-1}$  e 1385  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas observadas entre 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas essencialmente com as vibrações complexas dos carboidratos que compõem a biomassa fúngica, como as bandas de absorção das beta-glicanas presentes nesta faixa espectral. No entanto, os grupos fosfodiéster dos ácidos nucleicos e os fosfolipídeos também podem apresentar picos de absorção nesta região espectral (ZHANG et al. , 2010).

Muitas absorções em bandas dessa região resultam de vibrações de diversas ligações diferentes (por exemplo, 1335  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligações C-H, C-O e O-H) o que torna essa parte extremamente difícil de interpretar, mas como se trata de biomassa de uma levedura, estima-se que esse tipo de ligação provém das proteínas, aminoácidos e ácidos graxos presentes na mesma. Na faixa de 2900  $\text{cm}^{-1}$  há uma leve vibração indicando a presença de ligações C-O e C-H.

Após o processo de encapsulamento ouve uma diminuição na intensidade destas bandas que caracterizam a levedura. Foram mantidas as bandas que correspondem as proteínas (entre 1700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e as bandas que representam a biomassa fúngica entre 1000 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.2 EFEITO DO PH NA BIORSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS

A Figura 10 apresenta as curvas de remoção dos corantes estudados em função do pH inicial da solução.

De acordo com a Figura 10 pode-se observar que para ambos os corantes houve um aumento na capacidade de biossorção com a redução do pH. Isso é explicado pelo aumento do número de sítios de biossorção em pHs ácidos. Como comentado anteriormente, abaixo do ponto de carga zero a superfície de biossorvente torna-se carregada positivamente, devido à protonação de grupamentos amina e amida do material proteico. Os corantes aniônicos, por sua vez, estão dissociados na forma de ânions, com carga negativa e, então, são atraídos pelo caráter positivo do biossorvente, facilitando a biossorção. Este mecanismo de biossorção é ilustrado na Figura 11.

Figura 10 - Relação do pH com a porcentagem de remoção do corante Amarelo Tartrazina e do corante Azul Brilhante

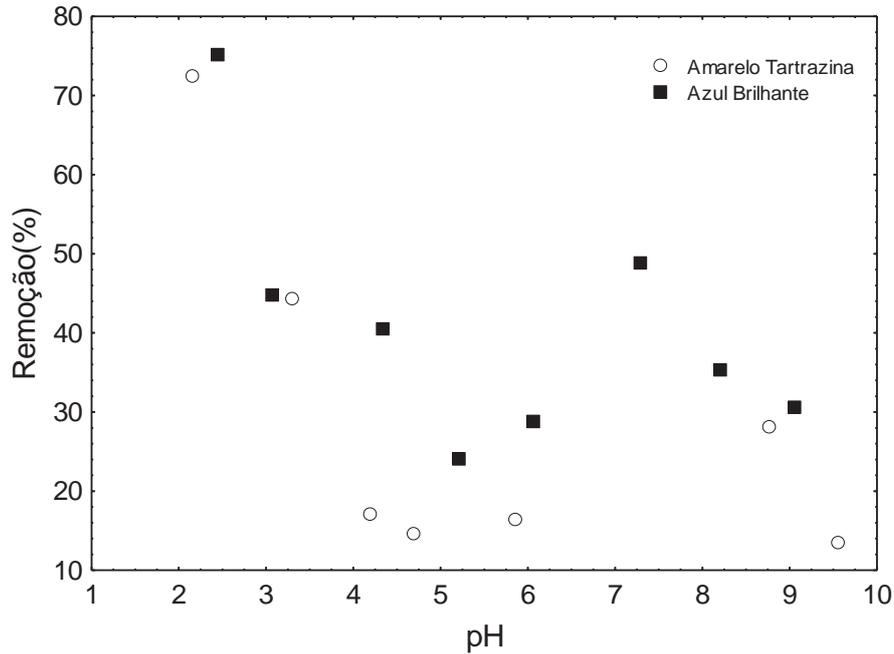
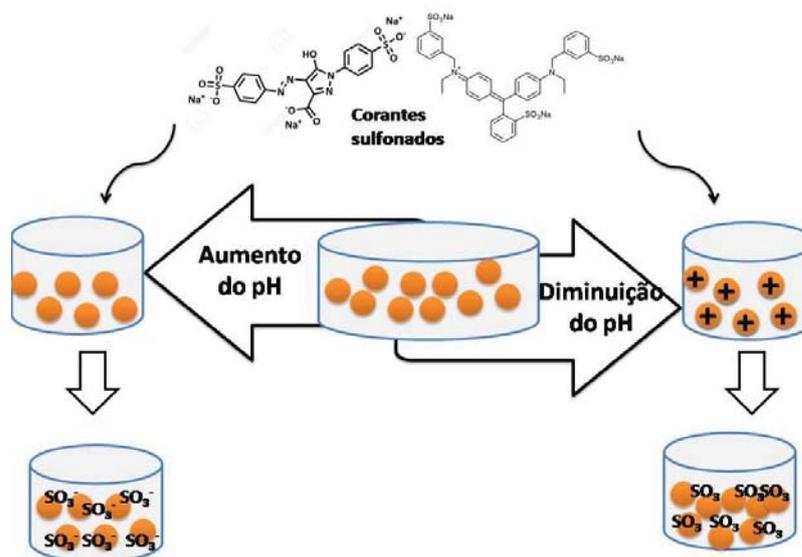


Figura 11 - Mecanismo de protonação com aumento e diminuição do pH



O que pode ser observado é que valores de pH menores ao ponto de carga zero levam a um aumento significativo do caráter catiônico do biossorbente mediante a protonação dos grupos amino ( $\text{NH}_3^+$ ), favorecendo assim a biossorção de corantes aniônicos pela interação com seu grupos  $\text{SO}_3^-$  (DALLAGO et al., 2005). A biossorção de cátions é sempre favorecida em um  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , enquanto que a biossorção de ânions é favorecida em um  $\text{pH} < \text{PCZ}$ .

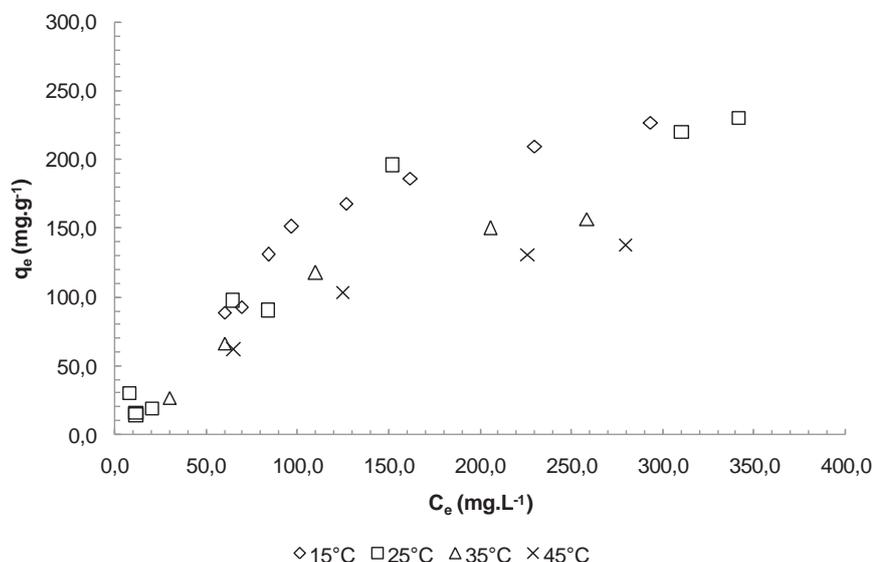
Resultados semelhantes a esses foram vistos por Piccin et al. (2009), quando utilizou quitosana para adsorver o corante alimentício Vermelho nº 40, e observou que em pHs menores houve um aumento da capacidade de adsorção, devido a protonação dos grupos amino, atraindo mais o adsorvato.

Desta forma, observa-se que a biossorção dos corantes é facilitada em pH igual a 2,0, sendo esta condição utilizada para a obtenção de curvas de equilíbrio e ensaios de biossorção em coluna.

### 4.3 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

As Figuras 12 e 13 apresentam as isotermas de biossorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante por biomassa residual de fermentação de cerveja encapsulada em alginato, respectivamente, em diferentes condições de temperatura.

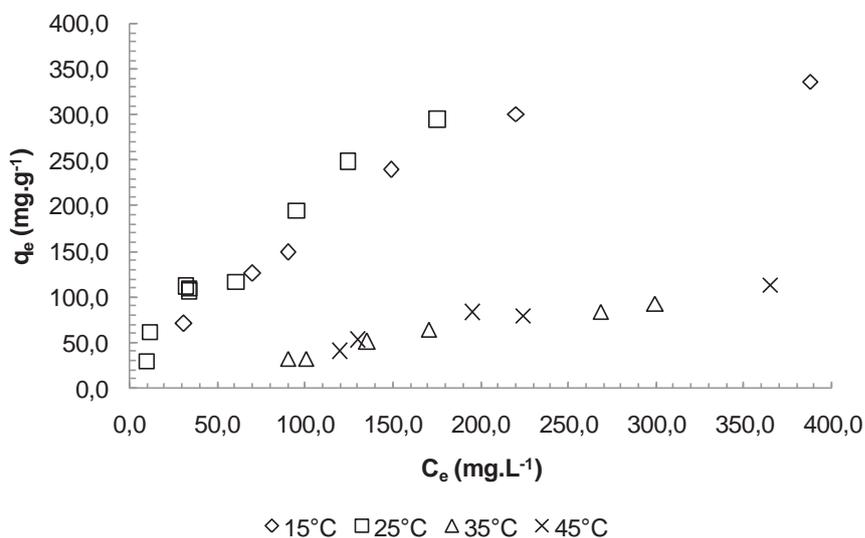
**Figura 12–Efeito da temperatura na biossorção do corante Amarelo Tartrazina (AT) utilizando biomassa de levedura encapsulada**



De acordo com a classificação sugerida por Giles (1960), a Figura 12 mostra que a isoterma de biossorção do corante Amarelo Tartrazina representa um isoterma do tipo L2, sendo que a biossorção aumenta gradualmente, mas não de forma linear, mostrando uma isoterma favorável. Enquanto que a 15°C e 25°C observa-se facilmente a formação de um patamar, com alta capacidade de biossorção com baixas concentrações de equilíbrio, para temperaturas de 35 e 45 °C não fica claro a formação deste patamar. Esta mudança de

comportamento demonstra uma redução da afinidade entre o corante com o biossorvente em relação ao aumento da temperatura.

**Figura 13 - Efeito da temperatura na biossorção do corante Azul Brillante (AB) utilizando biomassa de levedura encapsulada**



Já as isotermas de adsorção do corante Azul brilhante (Figura 13) não se observa claramente a formação de patamar no intervalo de concentrações estudadas, sendo caracterizadas como C1 ou L1. Isotermas do tipo C1 são características quando o soluto possui mais afinidade pelo biossorvente de que pelo solvente (TAKASHIMA, 2004). O fato de haver diferença na capacidade de biossorção nas isotermas dos dois corantes pode estar influenciado pelas diferenças em sua estrutura, levando em conta que o Amarelo Trartrazina é um corante do grupo dos azo corantes que possui ligações (N=N), possuindo alguns íons  $SO_3^-$ . Já o corante Azul Brillante é classificado como um triaril-metanos, corantes que possuem ligações duplas entre carbonos (C=C) que representa a ligação aril, o que pode causar diferenças nas interações com o biossorvente, tornando o mecanismo de um completamente diferente do outro corante (MELLIS, 2004).

Em relação à redução da capacidade de adsorção em função do aumento da temperatura, tal comportamento foi observado por alguns autores como por exemplo, Wang e Li (2012) perceberam que temperaturas mais baixas são favoráveis para o processo de biossorção do corante Reativo Vermelho n° 228 por celulose modificada. Piccin et al. (2009), na biossorção do azo-corante Vermelho n° 40 por quitosana em pó e Dotto et al. (2011) na biossorção de corantes por filmes de quitosana, também verificaram que a capacidade de biossorção era favorecida pela diminuição da temperatura.

De acordo com Crini e Badot (2008) a solubilidade dos corantes aumenta com o aumento da temperatura, o que explica a diminuição na capacidade de bioadsorção, pois, o corante passa a ter uma afinidade maior com a água do que com as partículas do material bioadsorvente. Considera-se também que em temperaturas muito elevadas ocorram modificações superficiais nos sítios de bioadsorção, dificultando, assim, a aderência do corante e diminuindo a capacidade de bioadsorção (AKSU, 2005).

Dotto et al., (2011), observou esse tipo de comportamento quando utilizou *S. platensis* para adsorver o corante Amarelo Tartrazina, percebendo uma diminuição significativa na capacidade de bioadsorção com o aumento da temperatura.

#### 4.3.1 Modelos de isotermas de bioadsorção

As Tabelas 4 e 5 apresentam os parâmetros das isotermas de bioadsorção ajustados via otimização não linear aos dados de equilíbrios dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante adsorvidos em biomassa residual de fermentação de cerveja em diferentes temperaturas, bem como os valores dos respectivos coeficientes de correlação ajustado ( $R^2_{\text{ajustado}}$ ).

Como pode ser observado, os valores dos coeficientes de correlação sugerem que, para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina por biomassa encapsulada, a seguinte ordem de ajuste dos modelos:

- a) 15°C: Dubinin-Radushkevich > Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir > Temkin > Freundlich;
- b) 25°C: Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir  $\approx$  Dubinin-Radushkevich > Temkin > Freundlich;
- c) 35°C: Redlich-Peterson > Langmuir > Dubinin-Radushkevich  $\approx$  Temkin > Freundlich;
- d) 45°C: Dubinin-Radushkevich > Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir > Temkin > Freundlich.

Desta forma, pode-se concluir que os modelo de Freundlich, em todos os casos e o modelos de temkin a 15 e 45 °C não são adequados para representar as curvas de equilíbrio do corante Amarelo Trartrazina por biomassa encapsulada ( $R^2_{\text{ajustado}} < 0,9$ ).

**Tabela 4 - Parâmetros de isotermas de bioadsorção do corante Amarelo tartrazina em biomassa encapsulada**

Modelos	Parâmetros	15°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$k_L$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	0,0090	0,0079	0,0080	0,0094
	$q_m$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	291,8	298,4	223,7	181,6
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,915	0,960	0,953	0,944
Freundlich	$k_F$ ( $\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	30,4	17,8	13,5	19,6
	n	3,036	2,405	2,389	3,047
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,749	0,872	0,821	0,765
Temkin	$k_T$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	0,0917	0,1155	0,0740	0,0971
	b ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	11,23	13,11	11,51	12,38
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,854	0,933	0,941	0,876
Dubinin-Radushkevich	B ( $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ )	689,4	821,9	430,2	585,2
	$q_s$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	228,3	236,6	166,5	143,6
	E ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	0,0269	0,0247	0,0341	0,0292
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,970	0,961	0,942	0,960
Redlich-Peterson	$k_R$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	2,461	1,994	1,581	1,533
	$a_R$ (L. $\text{mg}^{-1}$ ) $^{-\beta}$	0,0064	0,0025	0,0034	0,0057
	$\beta$	1,04	1,15	1,11	1,06
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,916	0,965	0,963	0,941

Tratando-se do modelo de Redlich-Peterson, os valores observados do expoente  $\beta$  próximos a 1 sugerem que este pode ser simplificado ao modelo de Langmuir sem perda na qualidade do ajuste aos dados. Por outro lado, comparando os dados da capacidade de adsorção da monocamada,  $q_m$  e  $q_s$ , preditos pelos modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, respectivamente, observa-se que para o segundo tais valores são inferiores aos preditos pelo primeiro, demonstrando que o modelo de Dubinin-Radushkevich pode prever erroneamente os valores da capacidade de adsorção para altas concentrações de equilíbrio. Por fim, destaca-se que a capacidade de adsorção da monocamada ( $q_m$ ) decresce com o aumento da temperatura da isoterma, sugerindo uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorbato em baixas temperaturas.

**Tabela 5- Parâmetros de isotermas de biossorção do corante Azul Brillhante em biomassa encapsulada**

Modelos	Parâmetros	15°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$k_L$ (L. $mg^{-1}$ )	0,0050	0,0059	0,0026	0,0012
	$q_m$ (mg. $g^{-1}$ )	535,2	548,5	195,5	366,0
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,944	0,971	0,964
Freundlich	$k_F$ (mg <sup>(n-1)/n</sup> . L <sup>1/n</sup> . $g^{-1}$ )	15,2	8,5	3,8	1,9
	n	1,879	1,464	1,868	1,447
	$R^2_{ajustado}$	0,920	0,961	0,909	0,971
Temkin	$k_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0492	0,1170	0,0230	0,0142
	b (kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,99	16,17	11,06	13,35
	$R^2_{ajustado}$	0,953	0,882	0,987	0,943
Dubinin-Radushkevich	B (mol <sup>2</sup> .J <sup>-2</sup> )	722,3	232,3	2139,1	3867,7
	$q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	311,5	256,2	117,4	162,7
	E (J.mol <sup>-1</sup> )	0,0263	0,0464	0,0153	0,0114
	$R^2_{ajustado}$	0,826	0,714	0,894	0,761
Redlich-Peterson	$k_R$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0145	43,7676	0,0030	0,0920
	$a_R$ (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	3,1419	359,7086	0,5201	0,8440
	β	0,86	0,31	0,98	0,50
	$R^2_{ajustado}$	0,916	0,965	0,963	0,941

Já em relação aos dados de biossorção do corante Azul Brillhante por biomassa encapsulada (Tabela 5), observa-se a seguinte ordem de qualidade no ajuste dos modelos aos dados experimentais:

- 15°C: Langmuir > Temkin > Freundlich > Redlich-Peterson > Dubinin-Radushkevich;
- 25°C: Freundlich > Redlich-Peterson > Langmuir > Temkin > Dubinin-Radushkevich;
- 35°C: Temkin ≈ Langmuir ≈ Redlich-Peterson > Freundlich > Dubinin-Radushkevich;
- 45°C: Freundlich > Langmuir > Temkin ≈ Redlich-Peterson > Dubinin-Radushkevich.

No caso da adsorção do corante Azul Brilhante por biomassa encapsulada, observa-se que os modelos de Dubinin-Radushkevich, em todas as temperaturas e o modelo de Temkin à 25°C não apresentam ajuste satisfatório ( $R^2_{ajustado} < 0,9$ ) aos dados experimentais.

### 4.3.2 Termodinâmica de biossorção

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas os gráfico de Van't Hoff dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul brilhante.

Figura 14 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Amarelo Tartrazina

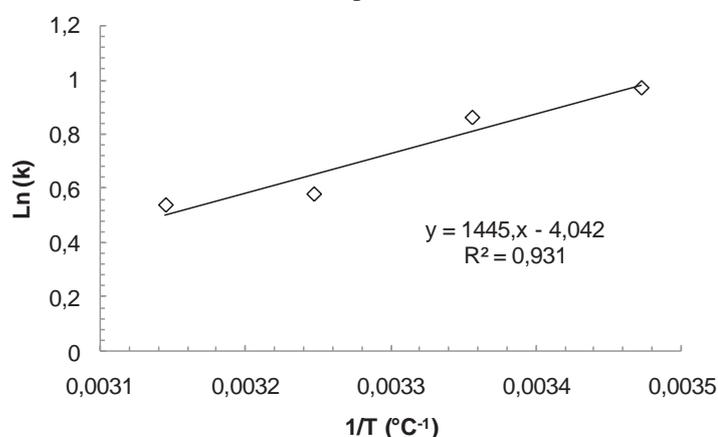
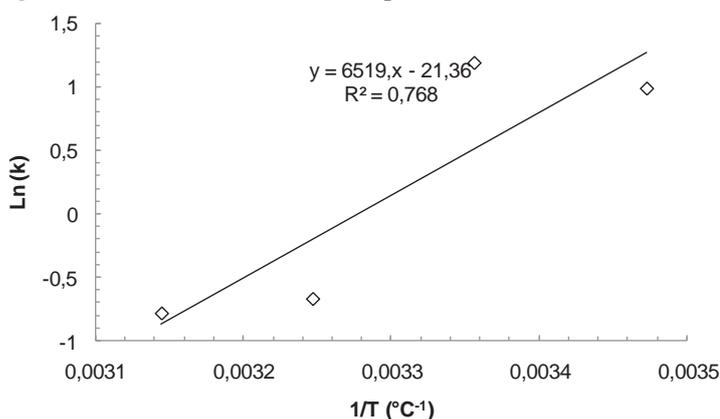


Figura 15 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Azul Brilhante



O ajuste da equação de Van't Hoff aos dados termodinâmicos da adsorção dos corantes por biomassa encapsulada mostra-se satisfatório apenas para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina. Como visto anteriormente, para o corante Azul Brilhante, são observadas mudanças de comportamento nas isotermas de adsorção de diferentes temperaturas. Estas mudanças, por sua vez, são ocasionadas por alterações nos mecanismos de adsorção, afetando diretamente os parâmetros termodinâmicos de adsorção, não sendo possível calcular os

valores de entalpia e entropia padrão ( $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ). Já para o corante Amarelo Tartrazina, todos os parâmetros termodinâmicos foram calculados e são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos de bioadsorção do corante Amarelo Tartrazina por biomassa residual da fermentação da cerveja encapsulada**

Corante	Temperatura (°C)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
Amarelo Tartrazina	15	-2,317	-0,0336	-12,02
	25	-2,127		
	35	-1,477		
	45	-1,419		
Amarelo Tartrazina	15	-2,349	ND	ND
	25	-2,928		
	35	1,717		
	45	2,072		

ND: não determinado por falta de correlação nos dados

Como mencionado anteriormente, os dados de equilíbrio, aliado a resposta do ajuste dos modelos de isothermas de adsorção e os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) demonstram claramente a mudança de mecanismo de adsorção do corante Azul Brillhante por biomassa encapsulada. Para temperaturas inferiores a 25° C os valores negativos de  $\Delta G$  demonstram que a adsorção é espontânea e favorável. Já para temperaturas acima de 35°C a energia livre de Gibbs mostra que a adsorção ocorre a partir de uma fonte externa de energia, sendo menos favorável com o incremento da temperatura. Quanto maior a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), maior é a força motriz necessária para que a bioadsorção ocorra e, portanto, menor a afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Por outro lado, a diminuição de seu valor, pode significar que a força (ou energia) de interação com o bioadsorvente seja fraca e que reações de bioadsorção podem ser favorecidas a partir de seu aumento (SOARES, 2005). Desta forma, os valores negativos de  $\Delta G$  observados para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina indicam que a bioadsorção ocorre de forma espontânea e favorável, sendo facilitada a baixas temperaturas.

Já a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) indica a desordem na interface sólido-líquido. No caso do corante Amarelo Tartrazina, que apresentou variação negativa, demonstra que a desordem do sistema reduziu após a bioadsorção. Por outro lado, a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) com valores negativos, demonstra que a adsorção do corante Amarelo Tartrazina é exotérmica e,

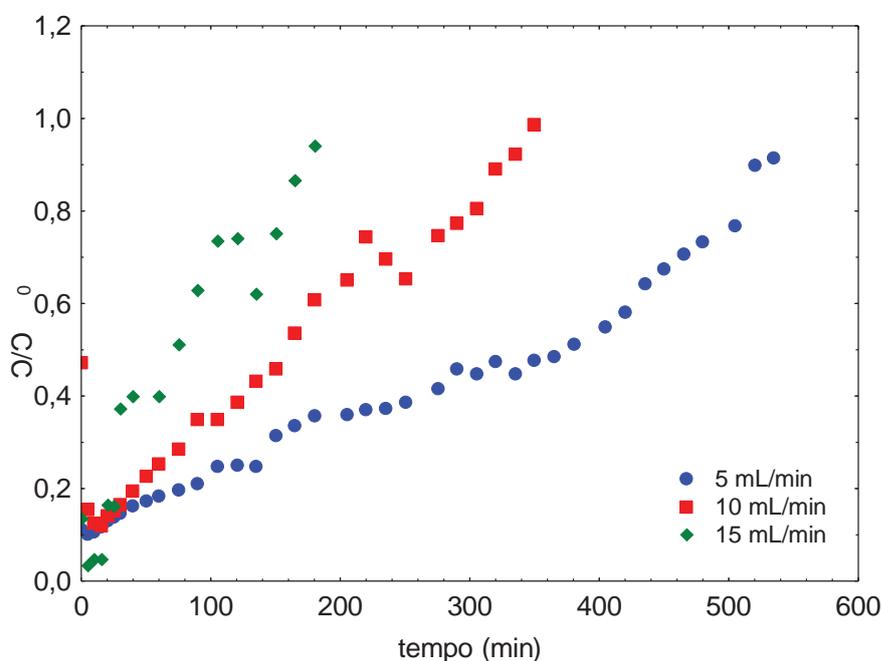
possivelmente, de natureza física por apresentar variações inferiores a  $|40 \text{ kJ mol}^{-1}|$  (PICCIN et al., 2011<sup>a</sup>; DOTTO et al., 2011; PICCIN et al., 2013). Por fim, os valores negativos de  $\Delta G$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  indicam que a variação da entalpia contribuiu mais pronunciadamente que a variação da entropia sobre o processo de adsorção, demonstrando que somente um estado de organização mais adequada não é o suficiente para que a adsorção ocorra.

Tais considerações levam a conclusão que a interação por ligações de hidrogênio entre a molécula do corante e as proteínas da biomassa encapsulada é o mecanismo de adsorção mais aceitável, como sugerido anteriormente

#### 4.4 CURVAS DE RUPTURA EM LEITO FIXO

As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas de ruptura dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brillhante. Os experimentos foram conduzidos em pH solução inicial 2,00, temperatura de 25° C e a vazão foi variada em 5, 10 e 15 ml/min. O tamanho do leito utilizado foi de 10 cm de altura.

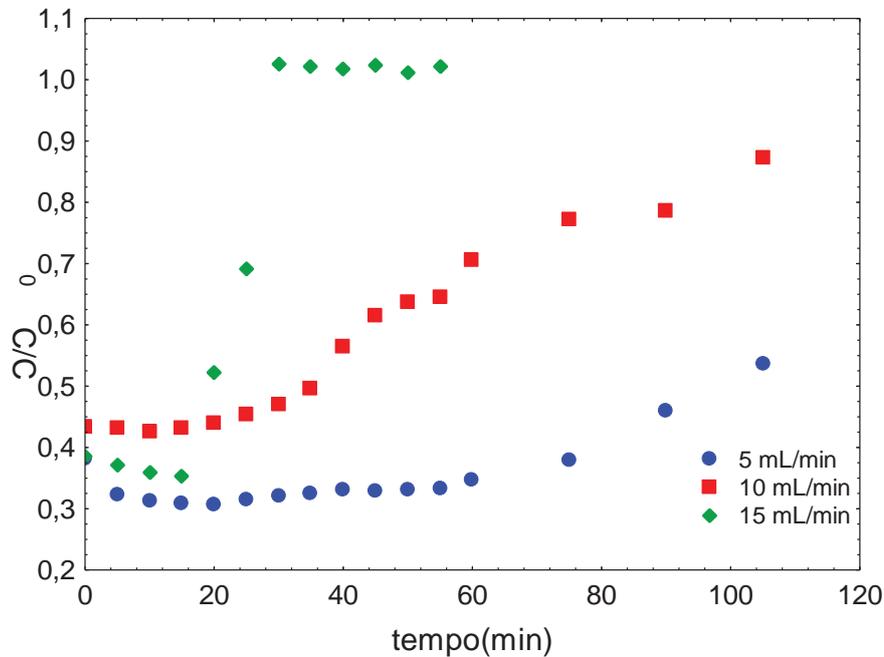
**Figura16-** Curva de ruptura do corante Amarelo Tartrazina utilizando biomassa de levedura encapsulada



Percebe-se que o aumento da vazão faz com que a saturação do leito ocorra mais rápido, diminuindo assim o tempo em que o corante fica na coluna (VEIT et al. , 2009). Uma curva de ruptura contém duas regiões que podem ser observadas neste estudo, a zona de

saturação onde o biossorvente se encontra em equilíbrio com a solução e a zona de troca onde ocorre a transferência de massa (MCCABE et al. , 1991).

**Figura 17- Curva de ruptura do corante Azul brilhante utilizando biomassa de levedura encapsulada**



A zona de transferência de massa é representada pela região curvilínea da curva de ruptura e demonstra a extensão do leito onde a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito.

Na curva do corante Azul Brilhante a transferência de massa ocorreu rapidamente quando se utilizou 15 mL/min, tendo diferença significativa para 5 mL/min. Já o corante Amarelo Tartrazina teve um comportamento parecido em 15 e 10 mL/min, apresentando diferença apenas em 5 mL/min quando a transferência de massa ocorreu mais lentamente. A saturação do leito ocorreu mais rapidamente na vazão de 15 mL/min, comparado com a vazão de 5 mL/ minuto.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os parâmetros para os modelos de Yoon-Nelson, Wolkborska, Thomas e Bohart-Adams ajustados as curvas de ruptura de adsorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante por biomassa encapsulada, respectivamente. Na última linha das tabelas são apresentados os valores preditos pelas isotermas de adsorção da capacidade estequiométrica do leito.

**Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de curvas de ruptura para o corante Amarelo Tartrazina**

Modelos	Parâmetros	5 mL/min	10 mL/min	15 mL/min
Bohart-Adams	$K_B$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	3,28	1,38	8,21
	$R^2$	0,974	0,929	0,903
Thomas	$K_T$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g)	10,51	2,92	8,21
	$R^2$	0,951	0,981	0,903
Wolkborska	$k_w$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g)	18,63	6,12	17,05
	$R^2$	0,974	0,929	0,811
Yoon-Nelson	$k_{YO}$ (min <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$\tau$ (min)	18,63	6,12	17,05
	$R^2$	0,951	0,981	0,903
	$q_e$ (isoterma)	139,81	71,52	155,93

Os coeficientes de correlação dos modelos de curva de ruptura demonstram que os quatro modelos avaliados possuem ajuste satisfatório aos dados de bioadsorção do corante Amarelo Tartrazina. Já o ajuste dos modelos aos dados de bioadsorção do corante Azul brilhante foram satisfatórios apenas para a vazão de 7 ml/min, para este corante, as concentrações de saída da coluna no início do experimento eram superiores a zero, indicando que o tamanho do leito foi insuficiente.

Para todos os casos, observa-se que os parâmetros cinéticos (K) de todos os modelos tiveram um aumento com a vazão, sugerindo um processo de transferência de massa mais rápido com o aumento da vazão. Este incremento da transferência de massa se dá devido a redução da resistência a transferência de massa na película de líquido estagnado ao entorno da partícula, resultante da redução da camada limite hidrodinâmica e aumento da turbulência do escoamento (VASQUÉS, 2014).

Resultados semelhantes a esses foram vistos por Magdalena (2015) para a bioadsorção de corante em zeólitas, por Figueiredo (2014), para bioadsorção de manganês por zeólita sintética e por Canteli (2013), para a recuperação de aroma de café em coluna de carvão ativado.

**Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de curvas de ruptura para o corante Azul Brillante**

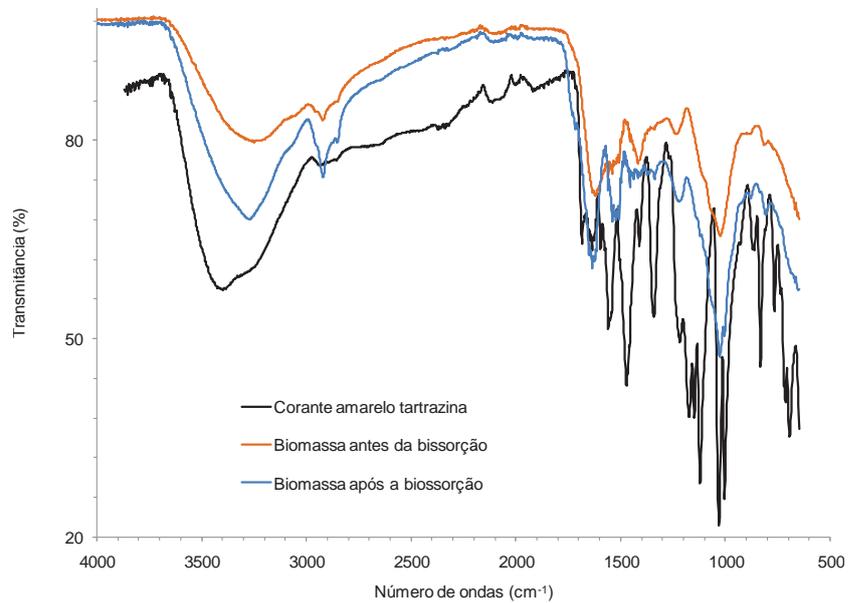
Modelos	Parâmetros	5 mL/min	10 mL/min	15 mL/min
Bohart-Adams	$K_B$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	1,28	0,97	0,63
	$R^2$	0,824	0,941	0,850
Thomas	$K_T$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g)	1,96	0,69	0,85
	$R^2$	0,783	0,944	0,678
Wolkborska	$k_W$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g)	4,06	3,13	2,00
	$R^2$	0,824	0,941	0,850
Yoon-Nelson	$k_{YO}$ (min <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$\tau$ (min)	4,06	3,13	2,00
	$R^2$	0,783	0,944	0,678
	$q_e$ (isoterma)	213,14	222,50	252,48

Já em relação a capacidade de bioadsorção do leito, observa-se que os valores são inferiores aos obtidos nas isotermas de bioadsorção. Estes valores, aliados aos baixos coeficientes de transferência de massa, sugerem que a saturação das partículas no leito de bioadsorção ocorra apenas de forma superficial, o que pode ser explicado a baixa porosidade das partículas.

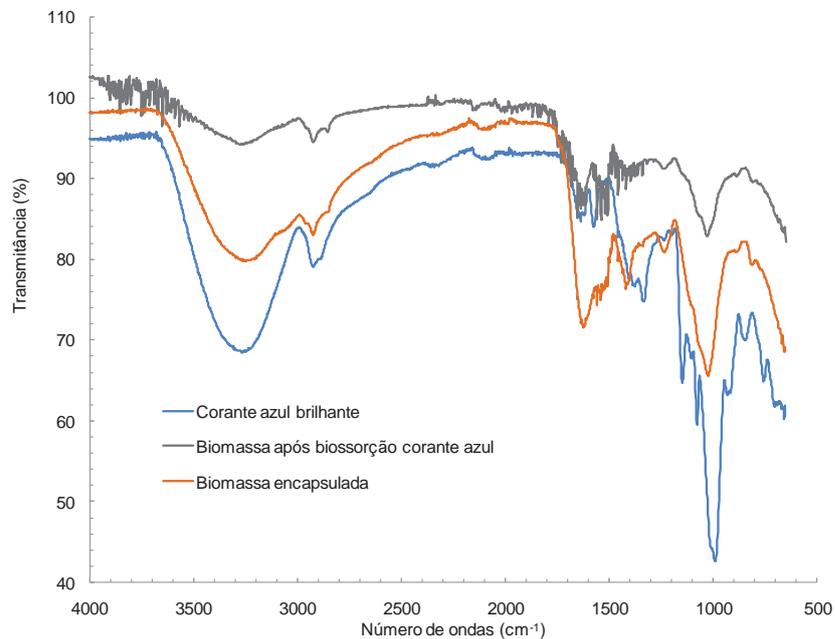
#### 4.5 ANÁLISE DO PROCESSO DE BIOADSORÇÃO POR FTIR

A análise de FT-IR da biomassa depois do processo de bioadsorção nos permite avaliar as interações que ocorreram e os grupamentos que interagiram entre si, proporcionando assim entender o mecanismo de bioadsorção que ocorre. As Figuras 18 e 19 ilustram a análise realizada do corante puro, da biomassa encapsulada pura e da biomassa após o processo de bioadsorção.

**Figura 18 - Análise FTIR da biomassa após a bioissorção do corante Amarelo Tartrazina**



**Figura 19 - Análise FTIR da biomassa após a bioissorção do corante Azul Brillhante.**



Percebe-se no gráfico do corante Amarelo Tartrazina uma diferença no pico 1492 cm<sup>-1</sup> da biomassa encapsulada, que após bioissorver o corante teve um grande deslocamento devido às ligações ocorridas com os grupos amida da levedura. O corante apresenta um pico em 1533 cm<sup>-1</sup> característico de compostos aromáticos, que não era visto na biomassa pura e após a bioissorção ainda apresentou em menor intensidade.

Uma característica importante do espectro da biomassa após a bioadsorção de ambos corantes é o pico em  $1343\text{ cm}^{-1}$  que também está presente no corante na faixa de  $1335\text{ cm}^{-1}$  e representa as ligações  $\text{SO}_3$ , características dos corantes. Também se pode observar uma banda característica das ligações  $\text{S}=\text{O}$  dos corantes em  $1168\text{ cm}^{-1}$ , que permaneceu na biomassa após a bioadsorção.

Principalmente no corante amarelo se observa picos característicos de ligações  $\text{N-H}$ , bem mais intensos do que no azul devido ao fato do amarelo possuir mais dessas ligações. Após a bioadsorção os picos ainda estão presentes no espectro da biomassa em  $1586$  e  $1537\text{ cm}^{-1}$ .

A interação dos corantes com a biomassa de levedura provocou alterações na intensidade das bandas de absorção das células fúngicas e o deslocamento de bandas características. As principais alterações no espectro de IR da biomassa encapsulada após o contato com os corantes foi o deslocamento do pico em  $3436\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a absorbância de  $-\text{NH}/\text{OH}$ , para diferentes picos em  $2998$  e  $3001\text{ cm}^{-1}$  no espectro de células de levedura depois da bioadsorção.

Também houve alteração nas ligações de proteínas nos picos  $1557$ ,  $1538$  e  $1507\text{ cm}^{-1}$  da biomassa pura, que após a bioadsorção continuaram presentes nessa faixa,  $1578$ ,  $1535$  e  $1494\text{ cm}^{-1}$ . No espectro do corante amarelo se observa um pico em  $2929\text{ cm}^{-1}$  bem mais intenso do que no espectro do azul que corresponde às ligações  $\text{N-H}$  e  $\text{O-H}$ , o que pode identificar que essas ligações não interferiram na bioadsorção do amarelo.

## 5 CONCLUSÕES

O encapsulamento da biomassa residual da fermentação da cerveja demonstrou-se ser um método eficiente para remoção de corantes de soluções, apresentando uma alta capacidade de bioadsorção e facilidade de separação do bioadsorvente e a solução após o processo.

Os ensaios de bioadsorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brillhante com a biomassa residual da indústria cervejeira encapsulada com variação de temperatura apresentaram diferentes resultados devido à diferença estrutural dos corantes. O corante Azul Brillhante não teve diferença significativa quando se aumentou a temperatura, já o Amarelo Tartrazina teve melhores resultados em 15 °C, diminuindo a capacidade de bioadsorção conforme se aumentou a temperatura.

As isotermas do corante Amarelo Tartrazina apresentaram o tipo L2, de acordo com Giles (1960), demonstrando a redução da afinidade do corante com o bioadsorvente com o aumento da temperatura. Já o corante Azul Brillhante apresentou uma isoterma do tipo C1 ou L1 caracterizando maior afinidade com o bioadsorvente do que com o soluto. As diferenças nos mecanismos de bioadsorção dos dois corantes estão relacionadas com as ligações presentes nos mesmos, sendo que o Amarelo Tartrazina possui maior número de ligações duplas e N=N, e o corante azul possui ligações C=C, o que afetou a solubilidade dos corantes, causando diferenças nos resultados obtidos.

As isotermas de bioadsorção do corante Amarelo Tartrazina foram representadas satisfatoriamente pelos modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich em todas as faixas de temperatura, sendo observadas capacidades de adsorção da monocamada de 181,1 a 298,4 mg.g<sup>-1</sup>. A termodinâmica de adsorção mostrou que esta é favorável, espontânea, exotérmica e que a desordem do sistema reduz com a adsorção, devido a ligações de hidrogênio entre a biomassa e o corante.

Os dados de bioadsorção do corante Azul Brillhante se ajustaram aos modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir em toda a faixa de temperatura. A máxima capacidade de adsorção da monocamada foi de 195,5 a 548,5 mg.g<sup>-1</sup>. A termodinâmica de adsorção comprovou uma provável mudança de mecanismos de adsorção com o aumento da temperatura, esta que, por sua vez, provoca uma acentuada redução na capacidade de adsorção.

As curvas de ruptura mostraram que o aumento da vazão provocou um incremento na transferência de massa para o bioadsorvente. Entretanto, os valores de capacidade de

bioissorção observados nos ensaios de ruptura sugerem que a saturação das partículas do leito se deu apenas na sua superfície. A baixa porosidade das partículas explica tal fenômeno, sendo esta uma das barreiras a serem estudadas para a aplicação de cápsulas de biomassa residual do processo de fabricação da cerveja como bioissorvente.

A análise de FT-IR demonstrou os grupamentos envolvidos no processo de bioissorção, percebeu-se diferenças importantes nos espectros da biomassa antes e após o processo, principalmente nas bandas do corante Azul Brilhante que corresponde às ligações dos grupos sulfônicos e de compostos aromáticos da estrutura dos corantes.

Desta forma, este trabalho demonstrou que a biomassa residual do processo de fabricação de cerveja quando encapsulada em alginato de cálcio é um adsorvente não convencional com características adequadas para a remoção de corantes alimentícios presentes em água e efluentes, contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais das indústrias de alimentos, seja pela redução e valorização dos resíduos sólidos ou pela redução de presença de compostos coloridos nos seus efluentes.

## REFERÊNCIAS

- ADOLFO, L. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Edição IV. 1º Edição, 2005.
- AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds. **Biosource technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.
- AKASH, B. A.; O'BRIEN, W. S. The production of activated carbon from a bituminous coal. **International Journal of Energy Research**, v. 20, n. 10, p. 913-922, 1996.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 997-1026, 2005.
- ALBERTINI, S. **Isotermas de biossorção de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae***. Piracicaba, 1999. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. 1999.
- ALBERTINI, S.; PRADO-FILHO, L. G. Isotermas de biossorção de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae*. **Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 134-138, 2001.
- ALENI, S.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175–192, 2005.
- AL-HOMAIDAN, A. A., ALABDULLATIF, J. A., AL-HAZZANI, A. A., AL-GHANAYEM, A. A., & ALABBAD, A. F. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. **Saudi journal of biological sciences**, v. 22, n. 6, p. 795-800, 2015.
- ALMEIDA, F. T. R. Biossorção de cátions metálicos e aniões em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana. Ouro Preto - 2014. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
- AMI, D., POSTERI, R., MEREGHETTI, P., PORRO, D., DOGLIA, S. M., & BRANDUARDI, P. Fourier transform infrared spectroscopy as a method to study lipid accumulation in oleaginous yeasts. **Biotechnology for biofuels**, v. 7, n. 1, p. 12, 2014.
- ANASTACIO, L. B.; OLIVEIRA, D. A.; DELMASCHIO, C. M.; ANTUNES, L. M. G. A.; DRUMOND, F. M. Corantes Alimentícios Amarantho, Eritrosina B e Tartrazina, e seus possíveis Efeitos Maléficos à Saúde Humana. **Journal of Applied pharmaceutical Sciences** v. 2, n. 3, p. 16-30, 2016.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J.; Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337-346, 2007.
- ANVISA. **Agência nacional de vigilância sanitária. Resolução CNNPA nº 44 de 1977.**

Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm) Acesso em: 02, mar,2017.

ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.Br/documents/33916/391619/RESOLUCAO\\_388\\_1999.pdf/ac1c03bc-17b8-46a1-b8e5-1003d3a930d8](http://portal.anvisa.gov.Br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_388_1999.pdf/ac1c03bc-17b8-46a1-b8e5-1003d3a930d8). Acesso em: 02, mar, 2017.

ASTM – INTERNATIONAL.Designation: D 792 – 08 - Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.

BASSAN, E. A. Handbook of industrial chemistry: organic chemicals. New York, **McGraw-Hill**, 2005.

BASSI, J., CUCATTI, M., LAGE, F., & MENDES, A. Biossorção física de lipase microbiana em matriz hidrofóbica: determinação de parâmetros bioquímicos e termodinâmicos dos biocatalisadores preparados. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 1897-1904, 2015.

BAYHAN, Y. K.; KESKINLER, B.; CAKICI, A.; LEVENT, M.; AKAV, G. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces Cerevisiae* using crossflow microfiltration. **Water Research**, v. 35, p.2191–2200, 2001.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E. A., VEIT, M. T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p.184- 191, 2006.

BORSAGLI, F. G. M., MANSUR, A. A., CHAGAS, P., OLIVEIRA, L. C., & MANSUR, H. S. O-carboxymethyl functionalization of chitosan: Complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 97, p. 37-47, 2015.

BRASIL. Decreto nº 55. 871/65 de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. (DOU de 28/10/97) Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. 2002<sup>a</sup>.

BRINQUES, G. B. **Biossorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. Porto Alegre, 2005, 148 p.Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do sul, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J.; Adsorption of gases in multimolecular layers. **American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALLADO, C. S.; SILVA, L, da; PASSAVANTE, O. de; ABREU, M. de; LIMA, E. S.; DUARTE, M. M. B.; DINIZ, V. G. S.; **Cinética e equilíbrio de biossorção de chumbo por macroalgas**. Pernambuco, 2003.Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, ITEP, 2003.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do Aroma de Café, Benzaldeído em Coluna de Biossorção Utilizando Carvão Ativado**. Curitiba, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Pós Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 2013.

CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., ROYER, B., BACH, M. V., DOTTO, G. L., PINTO, L. A., CALVETE, T. (2012). Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of hazardous materials**, v. 241, p. 146-153, 2012.

CARVALHO, B. M.; BENTO, C. V.; SILVA, J. B. A. Elementos biotecnológicos fundamentais no processo cervejeiro: 1ª parte – as leveduras. **Revista Analytica**, n. 25, 2006.

CAZZETA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v.174, p. 117–125, 2016.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G.; Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1143–1148, 2009.

CHU, K. H. Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 233-239, 2004.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393–399, 2002.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim da CEPPA**, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publisher, **New York**, USA, 1999.

COSTA, P. D., FURMANSKI, L. M., & DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Biossorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

CRINI, G. ; BADOT, P. M. ; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; Resíduos de Curtumes como biossorbentes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, 433-437, 2005.

DAS, N. ; VIMALA, R. ; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals: An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T. ; RODRIGUES, C. A. Biossorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DEL RIO, D. T. Biossorção de cádmio por leveduras *saccharomyces cerevisiae*. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo. Estado de São Paulo. 2004.

DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., ESQUERDO, V. M., PINTO, L. A. A. (2013). Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 13-21, 2013.

DOTTO, G. L. ; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011a.

DOTTO, G. L. ; SALAU, N. P. G. ; PICCIN, J.S. ; CADAVAL JR., T. R. S. ; PINTO, LUIZ A. A. . Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: Bonilla-Petriciolet, Adrián, Mendoza-Castillo, Didilia Ileana, Reynel-Avila, Hilda Elizabeth (Eds.). (Org.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. 1ed.: , 2017, v. 1, p. 100.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231-238, 2011b.

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

EBADI, A., SOLTAN MOHAMMADZADEH, J. S., & KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. **Adsorption**, v. 15, n. 1, p. 65-73, 2009.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 383–392, 2009.

ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S67–S76, 2016.

FARIAS, Y. M. M. F. **Biossorção de metais pesados pelo fungo *Penicillium corylophilum***. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

FERREIRA, J. M., SILVA, F. L. H. D., ALSINA, O. L. S., OLIVEIRA, L. D. S. C., CAVALCANTI, E. B., & GOMES, W. C. Equilibrium and kinetic study of Pb<sup>2+</sup> biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

FIGUEIREDO, R. dos S. **Estudo da biossorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Ouro Preto, 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

FOUST, A. S. ; WENZEL, L. A. ; CLUMP, C. W. ; MAUS, L. ; ANDERSEN, L. B. ; **Principles of unit operations**, 2<sup>o</sup> ed. , John Wiley & Sons: New York, 1980.

FRACCA, M. P. **Acoplamento das micro-ondas ao processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação de corantes ácidos**. (Catálogo USP) São Carlos, 2014.

FREUNDLICH, H., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Z Phys. Chem.* v. 57, n. 38, p. 471.

GAO, J. F. ; ZHANG, Q. ; WANG, J. H. ; WU, X. L. ; WANG, S. Y. ; PENG, Y. Z. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 805- 813, 2011.

GARBA, Z.; UGBAGA, N.; ABDULLANI, A. Evaluation of optimum adsorption conditions for Ni (II) and Cd (II) removal from aqueous solution by modified plantain peels (MPP). **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 2, p. 170–179, 2016.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de transporte y operaciones unitarias**. Ciudad Del México. **Compañía editorial continental**, 1993.

GIANNAKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84,p. 295–306, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N. ; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GOHARI, M. ; HOSSEINI, S. N. ; SHARIFNIA, S. ; KHATAMI, M. 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, p. 637–645, 2013.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98-106, 2016.

GONÇALVES, L. O.; MARCELINO, R. B. P.; EMRICH, A. L.; AMORIM, C.; LEÃO, M. M. D.; Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel por processo oxidativo avançado: reagente de fenton, p. 9393-9400 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2**. São Paulo: Blucher, 2015.

GUERASIMOV, Y. A.; DREVING, V. ; ERIOMININ, E.; KISELIOV, A.; LEBEDEV, V.; PANCHENKOV, G. E.; SHILIGUIN, A. **Curso de Físico-Química**, Moscou, Editora Mir, 1977.

GULER, U. A. ; ERSAN, M.; TUNCEL, E.; DUGENCI, F. Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina sp.* **Process Safety and Environmental Protection**. v. 99, p. 194–206, 2016.

GUPTA, A.; BALOMAJUMBER, C. Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea

waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 785–796, 2015.

IBÁÑEZ, J. P., & UMETSU, Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. **Hydrometallurgy**, v. 64, n. 2, p. 89-99, 2002.

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

KHAKPOUR, H.; YOUNESI, H. ; MOHAMMADHOSSEINI, M. Two-stage biosorption of selenium from aqueous solution using dried biomass of the baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 532–542, 2014.

KONIKKARA, N.; KENNEDY, L. J.; VIJAVA, J. J. Preparation and characterization of hierarchical porous carbons derived from solid leather waste for supercapacitor applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p 173-185, 2016.

KWAK, H. W.; KIM, M. K.; LEE, J. Y.; YUN, H.; KIM, M. H.; Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. **Algal Research**, v. 7, p. 92–99, 2015.

LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* v. 40, n. 9, p. 1361e1403.

LEVAN, M. DOUGLAS; CARTA, GIORGIO; YON, CARMEN M. Adsorption and ion exchange. **Energy**, v. 16, p. 17, 1997.

LIANG, S. ; GUO, X. ; FENG, N. ; TIAN, Q. ; Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions by  $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$  type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 756–762, 2010.

LIN, S.; WEI, W.; WU, X.; ZHOU, T.; MAO, J.; YUN, Y.; Selective recovery of Pd(II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: Adsorption performance and mechanisms **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 10–17, 2015.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. Florianópolis, 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MACHADO, C. R., SAGGIORO, E. M., LEITE, Y. G., DOS SANTOS PEREIRA, L. P., & CAMPOS, J. C. Avaliação da biossorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativadas comerciais de diferentes matrizes carbonáceas/Evaluation of Phenol and Bisphenol A (BPA) adsorption in commercial activated carbon from different carbonaceous matrices. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 4, p. 915, 2015.

MACHADO, M. D. ; SANTOS, M. S. F. ; GOUVEIA, C. ; SOARES, H. M. V. M. ; SOARES, E. V. Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: The flocculation as a separation process. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2107–2115, 2008.

MAGDALENA, C.P., Síntese de Zeólitas de Cinzas de Carvão Modificada por Surfactante e

Aplicação em Ácido Laranja 8 de Solução Aquosa: Estudo em Leito Móvel, Coluna de Leito Fixo e Avaliação Ecotoxicológica. São Paulo, 2015. Tese de Doutorado Ciências em Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2015.

MARTINS, A. F., BUENO, P. V., ALMEIDA, E. A., RODRIGUES, F. H., RUBIRA, A. F., & MUNIZ, E. C. Characterization of N-trimethyl chitosan/alginate complexes and curcumin release. **International journal of biological macromolecules**, v. 57, p. 174-184, 2013.

MAXWELL, I. E., W. H. I. STORK, “Hydrocarbon Processing with Zeolites”, Introduction to Zeolite **Science and Practice**, v. 58, p. 571-628, 1991.

MCCABE, W. L. ; SMITH, J. C. ; HARRIOTT, P. Operaciones unitarias en ingeniería química. **McGraw-Hill, Inc.** , Madrid, Espanha. 1991.

MELLIS, E. V., CRUZ, M. C. P. D., & CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

MENDE, M.; SHWARZ, D.; STEINBACH. C.; BOLDT, R.; SCHWARZ, S. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,v. 510, p. 275-282, 2016.

MENEZES, J. da S.; CAMPOS, V. P.; COSTA, T. A. C. Desenvolvimento de dispositivo caseiro para dessalinização de água salobra a partir de sementes de umbu (*Spondias tuberosa* Arruda Câmara). Salvador, 2012. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, 2012.

MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F. P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões biossorbentes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2012. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na biossorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MUHAMAD, H.; DOAN H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . **Chemical Engineering Journal**,v. 158, n. 3, p. 369–377, 2010.

MUZZARELLI, C. ; STANIC, V. ; GOBBI, L. ; TOSI, G. ; MUZZARELLI, R. A. A. Spraydrying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 73-82, 2004.

NAGEL-HASSEMER, M. E., CORAL, L. A., LAPOLLI, F. R., & AMORIM, M. T. S. P. D. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process as post-treatment for removal of color and polishing end in textile

wastewater. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NASHINE, A. L.; TEMBHURKAR, A. R. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on coconut (*Cocos nucifera* L.) fiber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.3267–3273, 2016.

PALLU, A. P. S. **Biossorção de cádmio por linhagens de Aspergillus SP** . Piracicaba, 2006. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, 2006.

PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **Aiche Journal**, v. 38, p. 660, 1992.

PICCIN, J. S. ; VIEIRA, M. L. G. ; GONÇALVES, J. ; DOTTO, G. L. ; PINTO, L. A. A. ; Adsorption of FD&C Red n° 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16-20, 2009.

PICCIN, J. S. ; DOTTO, G. L. ; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n°40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 295-304, 2011a.

PICCIN, J. S. ; DOTTO, G. L. ; VIEIRA, M. L. G. ; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan. **Journal of Chemical Engineering and Data**, v. 56, p. 3759-3765, 2011b.

PICCIN, J. S. ; FERIS, L. A. ; COOPER, M. ; GUTTERREZ, M. ; Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **Journal Chemical Engineering**, p. 873–882, 2013.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de mestrado Programa de PósGraduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, 2005.

PRADELLA, J. G. C. Reatores com células imobilizadas: biotecnologia industrial. São Paulo: **Editora Blücher**, 372p, 2001.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268–273, 2003.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T.; Corantes artificiais em alimentos; **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2007.

REDLICH, O., PETERSON, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* v. 63, n. 6, p. 1024.

REZAEI, H.; Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 6, p.846–853, 2016.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, K., SILVA, K. M. L., SILVA, G. M. M., LIMA, P. C. C., WANDERLEY, C. R. P., SILVA, G. M. (2011). Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. **Química nova**, v. 34, n. 7, p. 1119-1123, 2011.

ROSSI, A. **Biossorção de metais tóxicos por *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de Mestrado (Pós graduação em Engenharia civil e ambiental), Universidade de Passo Fundo, 2015.

ROYER, B. ; CARDOSO, N. F. ; LIMA, E. C. ; RUIZ, V. S. O. ; MACEDO, T. R. ; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 398-405, 2008.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. **John Wiley& Sons**, U.S.A, 1984.

SANTOS, E. M. da SILVA. **Modificação e caracterização da quitosana para uso como suporte em processos biotecnológicos**. Rio de Janeiro, 2009. Tese de doutorado do Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2009.

SANTOS, G. H. F.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P.; TASCHIN, A. R.; BRAGIÃO, M. E.; BEZERRA, I. G. O.; Aplicação da fibra de bambu in natura e carvão ativado ósseo como biossorvente na remoção de corante azul de metileno, p. 7222-7228 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014** , Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015.

SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., and ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 95, p. 221-235, 1997.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STULP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro , v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.

SOARES, M. R., ALLEONI, L. R. F., & CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de biossorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1014, 2015.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, 2005. v. 28, p. 226–228, 2005.

SOUZA, D. R. Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using fenton-like reactions. **Journal of Photochemistry and PhotobiologyA: Chemistry**, v. 179, p. 269–275, 2007.

SRINIVASAN, A., & VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, 2010.

- STAFUSSA, A. P. **Antocianinas do bagaço de uva: extração e bioadsorção em *Saccharomyces Cerevisiae***. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Paraná, 2014.
- SULAYMON, A. H., and AHMED, K. W. Competitive Adsorption of Fulful and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 392-397, 2008.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha. Tokyo, 1990.
- TAKASHIMA, K., TAKATA, N. H., & NAKAMURA, W. M. Separação e identificação de corantes sintéticos para fins alimentícios solúveis em água. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 9, n. 4, p. 171-174, 2004.
- TEIXEIRA, ARRAUJO, K. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética**. São Paulo, 1996. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 1996.
- TEMKIN M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. USSR*, v. 12, p. 217-222, 1940.
- TIEN, C. **Adsorption Calculations and Modeling**, Butterworths, Boston, 1994.
- VASQUES, É. D. C. **Bioadsorção do corante amarelo crepúsculo (Sunset yellow ins 110) presente em efluente da indústria de refrigerante**. Curitiba, 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2014.
- VEIT, M. T., DA SILVA, E. A., FAGUNDES-KLEN, M. M., TAVARES, C. R. G., & DA CUNHA GONÇALVES, G. Bioadsorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 175-183, 2009.
- VIANNA, V. B.; TORRES, A. R. ; AZEVEDO, E. B.; Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p. 1353-1358, 2009.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. **Química Nova** , v. 29, n. 2, p.230-233, 2006.
- VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column, *J. Ind. Engering Chemistry*., v. 20, p. 3387 – 3393, 2014.
- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. CRC press, 1990.
- VOSS, M. THOMAS, R. W. S. P. Sorção de cobre e manganês por bactérias rizosféricas do trigo copper and manganese sorption by wheat rhizospheric bacteria . **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 6, p. 947-951, 2011.
- WANG J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427, 2006.

WANG, L., LI, J., WANG, Y., ZHAO, L., & JIANG, Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline  $MFe_2O_4$  (M= Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. **Chemical Engineering Journal**, v. 181, p. 72-79, 2012.

WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W., & MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.

YAMAMURA, A. P. G. ; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isothermas de biossorção de u pelo bagaço de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, Campinas, Jan. /Mar. 2005.

ZHANG, C.; WEN, H.; HUANG, Y.; SHI, W. Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 635–641, 2017.

ZHANG, H. ; NEAU, S. H. ; In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 5, p. 1653–1658, 2001.

ZHANG, J., XIA, W., LIU, P., CHENG, Q., TAHI, T., GU, W., & LI, B. Chitosan modification and pharmaceutical/biomedical applications. **Marine drugs**, v. 8, n.7, p. 1962-1987, 2010.



## APÊNDICE A – Artigo científico

### **Biossorção de corantes alimentícios utilizando um subproduto da indústria cervejeira**

Sartori, L; Piccin, J. S.

O crescimento industrial, aliado à demanda pela produção de alimentos, gera uma considerável quantidade de resíduos, os quais precisam de tratamentos para ser passíveis de descarte sem que haja poluição ambiental. Um exemplo desse tipo de resíduo são os corantes alimentícios, usados em diversas indústrias visando melhorar o aspecto de seus produtos e que acabam permanecendo nos efluentes gerados por essas indústrias.

A maioria dos corantes utilizados nas indústrias são resistentes a processos de biodegradação utilizados no tratamento dos efluentes, sendo considerados como compostos orgânicos perigosos para o ambiente (ALENI e KOUMANOVA, 2005). Esses aditivos por vezes permanecem no efluente gerado por elas, causando problemas estéticos e tóxicos aos corpos hídricos que recebem estes efluentes (ANASTACIO et al., 2016). A exemplo, os corantes alimentícios que possuem certa carga orgânica e mesmo após o tratamento dos efluentes, permanecem presentes nas águas residuárias.

Os processos convencionais usados para tratar esse tipo de efluente, como por exemplo a coagulação, floculação e os processos biológicos, apesar da eficiência comprovada para a remoção de carga orgânica e de alguns nutrientes, possuem limitações para a remoção de compostos recalcitrantes, especialmente em concentrações mais reduzidas. Desta forma, vários métodos de tratamentos não convencionais têm sido estudados a fim de remover substâncias solúveis, como os corantes. Como por exemplo, pode-se citar a oxidação (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; GIANNAKIS, 2014), oxidação com micro-ondas (FRACCA, 2014), fenton (GONÇALVES et al., 2014), a adsorção (ROCHA et al, 2012; SANTOS et al., 2015; MACHADO et al., 2015), e a biossorção (MUHAMAD et al., 2010; PICCIN et al., 2011<sup>a</sup> e 2011<sup>b</sup>; DOTTO, 2011<sup>a</sup> e 2011<sup>b</sup>; VIEIRA, 2014).

Neste contexto, a biossorção figura como uma técnica promissora para o tratamento destes efluentes coloridos, uma vez que utiliza materiais de origem biológica, normalmente sendo estes subprodutos industriais, como adsorventes não convencional. Exemplos de materiais usados como biossorventes podem ser citados, como quitosana (BORSAGLI et al., 2015; LIN et al., 2015; ZHANG et al., 2017; MENDE et al., 2016), microalgas (DOTTO et al,

2013; KWAK, 2015; AL-HOMAIDAN et al., 2015; REZAEI, 2016; GULER et al., 2016), leveduras (BAYHAN et al, 2001; ALBERTINI et al., 2001; FERREIRA et al., 2007; De ROSSI, 2015; BASSI et al., 2015), resíduos de couro (PICCIN et al., 2011<sup>a</sup>; GUPTA et al., 2015; GOMES et al., 2016) cascas de frutas (COSTA et al., 2015; GARBA et al., 2016; ETIM et al., 2016). Entretanto, a maioria dos biossorbentes são utilizados de forma *in natura*, sem nenhum tratamento prévio, o que limita a aplicação em processos reais, devido à instabilidade química e à biodegradabilidade dos mesmos.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um dos microorganismos de interesse industrial, sendo aplicada principalmente em processos de panificação e fermentação alcoólica. Na produção da cerveja, após o processo fermentativo, o excesso da biomassa de levedura é utilizada como componente nutritivo para alimentação animal (MACHADO et al., 2008; KHAKPOUR et al., 2014). Nesta cadeia produtiva, a biomassa residual é o segundo maior subproduto da indústria, sendo que o uso para fins mais nobres que a alimentação animal pode representar uma opção promissora.

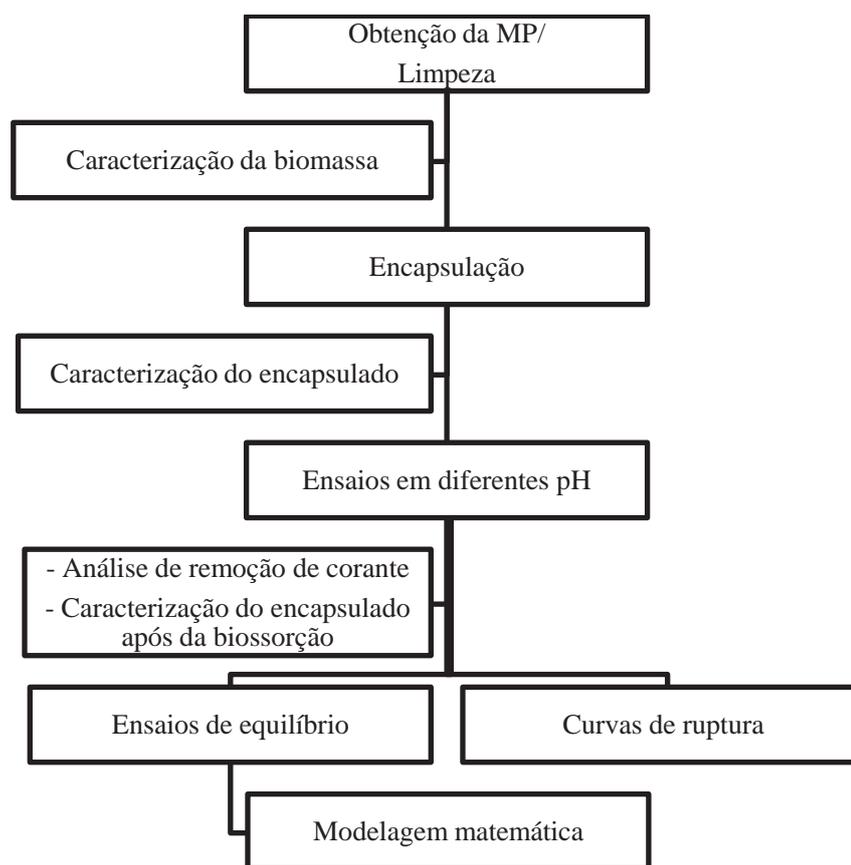
Neste contexto, este trabalho tem por objetivo apresentar uma opção viável de uso da biomassa residual do processo de fabricação de cerveja, como biossorbente de corantes alimentícios solúveis em água, através de processos de encapsulação, agregando assim valor ao mesmo e tornando-o uma opção para o pós-tratamento de efluentes. Este trabalho está inserido na linha de pesquisa de desenvolvimento de processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos e ingredientes, inserindo-se assim na sustentabilidade ambiental da indústria de alimentos e os objetivos específicos do trabalho são:

- a) encapsular a biomassa residual da industria cervejeira;
- b) caracterizar a biomassa antes e após a encapsulação;
- c) verificar as condições ideais de biossorção dos corantes alimentícios Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante;
- d) obter as curvas de equilíbrio de biossorção em diferentes temperaturas e correlacionar os dados com modelos de isotermas de biossorção;
- e) obter as curvas de ruptura de biossorção em coluna de leito fixo e correlacionar os dados com modelos de curvas de ruptura;
- f) compreender os mecanismos de biossorção dos corantes alimentícios.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia usada neste trabalho está resumida na Figura 1. A biomassa foi obtida em uma cervejaria local, foi submetida a lavagens e posterior encapsulação. Os ensaios de bioadsorção foram realizados em três etapas. Na primeira, avaliou-se o pH em que a bioadsorção ocorria mais satisfatoriamente. Posteriormente, foram realizados ensaios de equilíbrio de bioadsorção e ensaios cinéticos em leito fixo, obtendo-se as curvas de ruptura. Nas duas últimas etapas os processos foram avaliados através de modelos de isothermas de bioadsorção e curvas de ruptura. Além disso, a biomassa e o encapsulado, antes e após a bioadsorção, foram caracterizados quanto à composição química e características físicas.

Figura 1- Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho



### **Preparação do biosorvente**

A biomassa residual foi obtida de uma cervejaria da cidade de Passo Fundo após o processo de fermentação. A coleta foi realizada em frascos plásticos de 5 litros e mantida em refrigeração a 4°C.

A biomassa foi purificada por um processo prévio de centrifugação à 2500 rpm (Eppendorf, 5810) por 15 minutos para eliminação de material em suspensão, seguido de lavagens antes de ser encapsulada. Para tanto, foram realizadas 3 lavagens com água na proporção 1:3 (levedura:água), intercalando com uma centrifugação com uma rotação de 2500 rpm por 15 min. Após a última centrifugação, a biomassa foi caracterizada e a umidade ajustada, adicionando água destilada, para 87%. Para evitar a reprodução da levedura nos ensaios de biosorção o encapsulado foi esterilizado em autoclave (121°C, por 30 min) para depois ser utilizado.

O processo de encapsulamento em alginato foi realizado seguindo o método sugerido por Rossi (2015). Para tanto, foi preparado 500 mL de solução de alginato de sódio 2% (m/v) solubilizado em solução de pH 7,0 á 90°C. Após a solubilização completa, a solução foi resfriada a 40°C e adicionado 500 g de biomassa purificada.

A mistura foi homogeneizada e gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica (EXATA;1Bar) em solução de CaCl<sub>2</sub> 2% (m/v). Após o gotejamento as cápsulas ficaram em repouso nesta solução por 12 horas. Posteriormente, foram lavadas com água corrente abundante e secas em estufa com circulação de ar (TECNAL; TE 394/2) a 80°C por 5 horas.

## Caracterização do bioissorvente

O Quadro 1 demonstra os métodos utilizados para caracterização do bioissorvente:

**Quadro 2- Métodos utilizados na caracterização do bioissorvente**

Material caracterizado	Análise realizada	Método utilizado	Referência
Biomassa residual	Umidade	Método da perda de peso em aquecimento	Adolfo Lutz, 2005
	Lipídeos	Método gravimétrico extração aparelho Soxhlet	Adolfo Lutz, 2005
	Proteínas	Método Kjeldahl	Adolfo Lutz, 2005
	Ponto de carga zero	Experimento de 11 pontos	Dotto (2012b)
Biomassa encapsulada	Umidade	Método da perda de peso em aquecimento	Adolfo Lutz, 2005
	Lipídeos	Método Gravimétrico	Adolfo Lutz, 2005
	Proteínas	Método Kjeldahl	Adolfo Lutz, 2005
	Ponto de carga zero	Experimento de 11 pontos	Dotto(2012b)
	Massa específica	Picnometria	ASTM D 792-8
	Diâmetro de partícula	Picnometria	Cálculo realizado seguindo o modelo de massa específica

Fonte: Autor, 2017

O ponto de carga zero foi realizado seguindo o método descrito por Dotto (2012b), realizando-se ensaios utilizando diferentes pHs, variando de 1 a 12. Para tanto 25 mg de encapsulado foram colocados em um erlenmeyer e conseguinte adicionado a solução com o pH ajustado. As soluções foram ajustadas com NaOH (0,1M) e HCl (0,1M). O pH foi lido antes do experimento e depois de 24 horas em agitação em temperatura ambiente. A partir disso foi plotado um gráfico para avaliação do ponto. O ponto de carga zero é no pH em que se obteve menor variação em 24 horas, ou seja, no qual o mesmo se manteve constante.

## Ensaio de bioissorção

Os ensaios de bioissorção foram realizados usando soluções aquosas dos corantes alimentícios utilizados, o Azul Brillhante e Amarelo Tartrazina. Os corantes possuíam grau alimentício e pureza mínima de 85%, conforme informações de suas fichas técnicas. As

especificações dos corantes estão apresentadas na Tabela 1. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Tabela 1- Características dos corantes

Corante	Índice de cor (C. I.)	Classe química	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Azul brilhante	42090	Triarilmetano	792,84	85	627
Amarelo tartrazina	19140	Azocorante	534,40	85	425

Fonte: Dotto et al. , 2011.

Antes e após cada ensaio a concentração dos corantes foram obtidas através de método espectrofotométrico (Femto; 600S). As curvas padrões foram determinadas nos comprimentos de onda característicos de cada corante e são apresentadas no Apêndice A.

### Determinação do pH de estudo

Para definir qual o melhor pH para realizar os ensaios utilizando os corantes, foram feitos experimentos utilizando diferentes pHs. Inicialmente, 0,1g de biossorvente foram adicionados em erlenmeyers com capacidade útil de 250 mL e tamponados com tampão McVile no pH de estudo. Posteriormente, 50 ml de solução de corante com concentração inicial de 100 mg. L<sup>-1</sup> teve o seu pH corrigido com HCl 0,1 mol.L e NaOH 0,1 mol.L para a mesma condição do biossorvente. Os experimentos foram variados entre pH 2 e 9. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital tipo shaker (TECNAL; TE 421) à temperatura de 25°C e rotação de 100 rpm, por 24 h. Após, a remoção do corante foi determinada e expressa em termos percentuais em relação à concentração inicial.

### Construção das curvas de equilíbrio

As isotermas foram construídas na condição de pH que apresentou melhor capacidade de biossorção, tendo em vista que a partir delas podemos avaliar a capacidade de biossorção do biossorvente em estudo e descrever o mecanismo de biossorção que ocorre. Foram realizados ensaios com diferentes concentrações de corante, avaliando também a temperatura de biossorção, onde as temperaturas usadas foram: 15°C, 25°C, 35°C e 45°C.

Os ensaios foram realizados em erlenmeyers utilizando 50 ml de solução de concentração previamente conhecida e 0,05 g de biossorvente. O ajuste do pH da mistura de biossorvente com a solução foi realizada da mesma forma que nos testes de biossorção em

diferentes pHs. As concentrações das soluções usadas variaram de 100 mg/L até 900 mg/L para ambos corantes. Os frascos foram agitados em shaker termostativado (TECNAL; TE 421) ajustando-se a temperatura necessária. A cada 24 h uma alíquota de sobrenadante era retirada e submetida à determinação de concentração. O equilíbrio foi estabelecido quando o coeficiente de variação da concentração, entre três medidas consecutivas, foi inferior a 5% (PICCIN et al., 2011).

### **Obtenção das curvas de Ruptura**

Para realização das curvas de ruptura de bioadsorção foi utilizada uma coluna em vidro com encamisamento de água para controle da temperatura com 30 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. O corante ( $100\text{mg/L}^{-1}$ ) foi vertido na direção ascendente pela coluna através de uma bomba peristáltica (EXATA; 1 Bar). O tamanho do leito utilizado foi 10 cm e a vazão de saída do efluente foi aferida a cada 30 min por cubagem, sendo ajustada sempre que necessário. A concentração de corante na saída da coluna ( $C_t$ ) foi verificada em intervalos de 5 e 15 minutos, conforme a necessidade, sendo expressa em relação à concentração inicial ( $C_0$ ).

As curvas de ruptura foram obtidas a partir dos dados de concentração do corante, coletados na saída da coluna de bioadsorção em leito fixo em função do tempo. O ensaio foi concluído quando a concentração de saída tendia ao valor de entrada, caracterizando a saturação do bioadsorvente. Nesta etapa do estudo foi avaliado o efeito da taxa de alimentação da coluna, sendo avaliadas as curvas de ruptura para vazões entre 5 e 15  $\text{ml min}^{-1}$ , correspondendo a taxas de aplicação de 1  $\text{cm min}^{-1}$  a 3  $\text{cm min}^{-1}$ .

### **Ajuste e estimação das isotermas de bioadsorção e das curvas de ruptura**

Para ajuste dos modelos de isotermas e das curvas de ruptura foi utilizado o método de otimização não linear "lsqnonlin" do software Matlab 5.3® (Mathworksinc, USA). Esta função é um algoritmo baseado no método de Levenberg-Marquadt, sendo minimizada a função objetivo ( $F_{\text{obj}}$ ) da soma dos quadrados da diferença entre o valor modelado ( $y_{\text{mod}}$ ) e o valor observado ( $y_{\text{exp}}$ ), de acordo com a Equação 1.

$$F_{obj}(\emptyset) = \sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2 \quad (1)$$

A precisão dos modelos em relação aos dados experimentais foi analisada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e/ou coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajustado}$ ), conforme as Equações 2 e 3.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \overline{y_{exp}})^2} \quad (2)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{n-1}{n-n_p-1} \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \overline{y_{exp}})^2} \quad (3)$$

Sendo  $\overline{y_{exp}}$  a média do valor experimental observado nos  $n$  dados experimentais e  $n_p$  o número de parâmetros do modelo. As rotinas computacionais utilizadas estão disponíveis em: <https://www.dropbox.com/sh/poclurhzcgltedq/AADhtxZ-H-Sj1loOks3HJoeda?dl=0>

### **Investigação dos mecanismos de bioadsorção por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)**

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nas partículas de bioadsorvente, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando a técnica de refletância total atenuada (ATR) (Agilent, Cary 630) sobre as partículas submetidas à moagem antes e após a bioadsorção (obtidas após o equilíbrio). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho (4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ) (MUZZARELLI et al. , 2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do bioissorvente

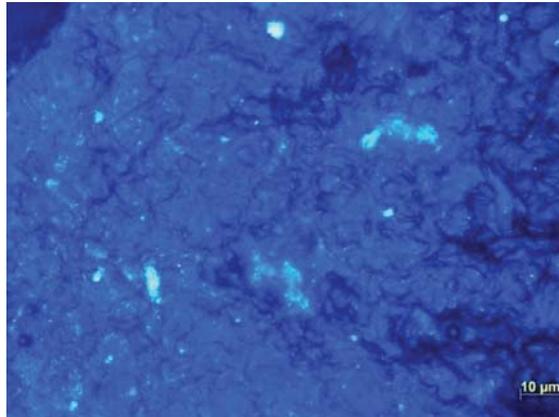
A Tabela 2 apresenta a caracterização química e a caracterização de partículas da biomassa residual e da biomassa encapsulada utilizada como bioissorvente. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam a imagem microscópica óptica da superfície de uma cápsula de biomassa, a análise de ponto de carga zero (pH<sub>cz</sub>) e o espectro de infravermelho da biomassa encapsulada, respectivamente.

**Tabela 2- Caracterização física do subproduto puro e após o encapsulamento**

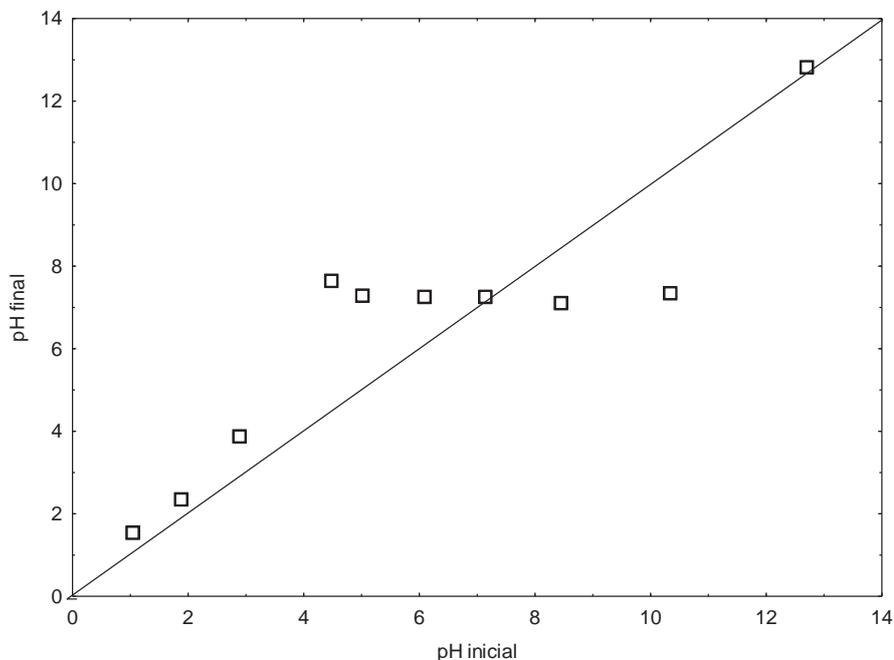
Propriedade	Biomassa residual	Biomassa encapsulada
Composição química		
Umidade (% , b.u.)	87,41±0,01	7,27±0,002
Proteína (% , b.s.)	49,8±0,03	34,17±0,01
Cinzas (% , b.s.)	7,23±0,12	17,27±1,11
Lipídeos (% , b.s.)	29,86±5,19	6,01±0,90
Carboidrato (% , b.s.)	13,11±9,63	42,55±4,18
Caracterização de partículas		
Diâmetro de partícula (mm)	ND	1,97±0,003
Massa específica g/cm <sup>3</sup>	ND	1,45±0,04

média±desvio padrão, n=3; b.u.: base úmida; b.s.: base seca; ND: não determinado

A caracterização química da biomassa residual mostra que a mesma é composta majoritariamente por material de origem proteica, demonstrando que a etapa de lavagem da biomassa foi satisfatória para eliminar resíduos de cereais de fermentação e resíduos de mosto fermentado. Após o encapsulamento observa-se que, em termos relativos, a fração de carboidratos e cinzas aumenta em relação à biomassa residual. O aumento do teor de carboidratos deve-se à presença de alginato nas cápsulas, enquanto que o aumento do teor de cinzas é devido à presença de cálcio e potássio utilizados no processo e que não sofrem degradação na queima da matéria orgânica. A Figura 7 apresenta uma imagem de microscopia óptica da superfície da biomassa encapsulada com aumento de 1000 x, na qual se pode observar a heterogeneidade da superfície bem como a ausência de poros do material.

**Figura 2- Imagem microscópica superfície da cápsula de biomassa. Aumento de 1000x**

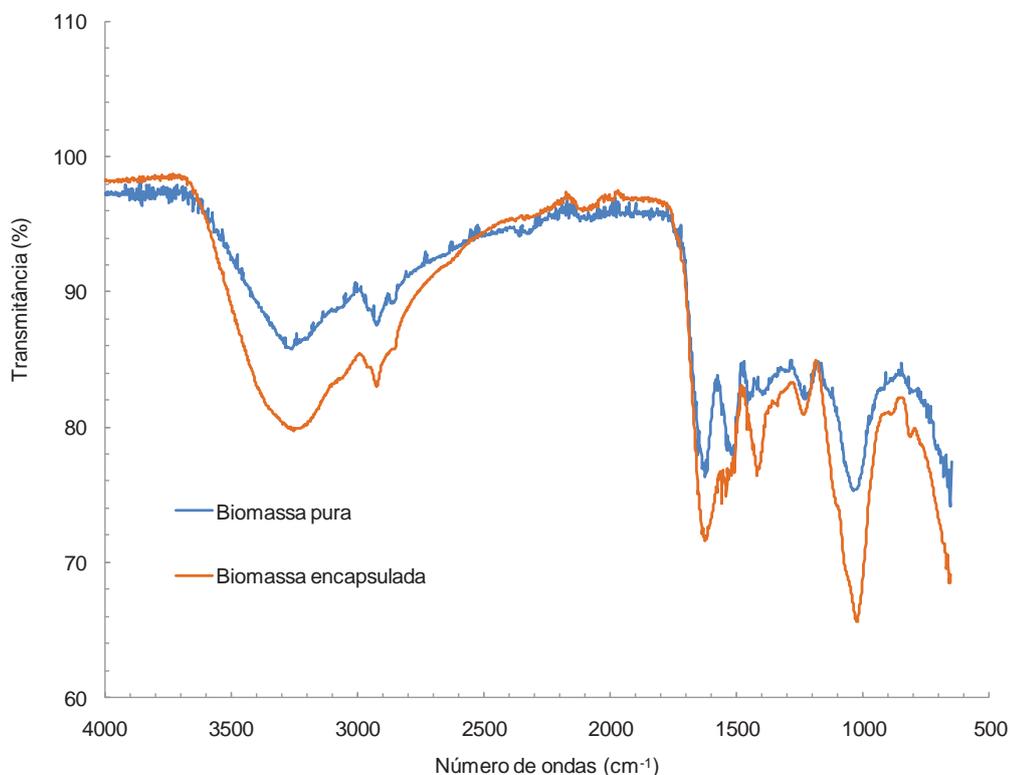
Na Figura 3 observamos os pontos de carga zero (PCZ) do biossorvente obtido. Em pH próximo a 7,1 os valores de pH inicial e final são iguais. Isso indica que neste valor é encontrado o ponto de carga zero do biossorvente e que para valores maiores que este, o material possui íons negativos  $\text{OH}^-$  em sua superfície, devido à redução de íons  $\text{H}^+$  que são liberados com a diminuição do pH.

**Figura 3- Ponto de carga zero (pH<sub>cz</sub>) da biomassa encapsulada**

Já em pHs inferiores ao ponto de carga zero a superfície do biossorvente fica carregada positivamente, aumentando o pH da solução pela interação entre os íons de hidrogênio com o biossorvente. Neste caso, a biossorção de compostos aniônicos, como os

corantes estudados, pode ser favorecido, devido à interação com grupamentos catiônicos, como os grupos sulfonados presentes nos corantes (MIMURA et al., 2010).

**Figura 4- Análise FTIR da biomassa antes e após o encapsulamento.**



A análise de FTIR foi usada para observar os grupos presentes na superfície e identificar os grupos responsáveis pela bioadsorção. Na Figura 4 podemos observar o espectro da biomassa encapsulada antes da bioadsorção dos corantes e da biomassa seca antes do processo de encapsulação.

A biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*, antes do processo de encapsulação apresentou uma banda em 3011 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à 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>) e ligações OH da água. As bandas em 2974, 2886 e 2812 cm<sup>-1</sup> estão na região da absorção de cadeias lipídicas acil (3050-2800 cm<sup>-1</sup>) e correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metil e metileno nos fosfolipídeos de membrana (AMI et al. , 2014).

As bandas detectados na região entre 1700 e 1500 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de bandas de amida I e II, principalmente a partir de ligações peptídicas de proteínas (estiramento C=O e deformação (N-H)) (ZHANG et al. , 2010). A banda observada em 1559 cm<sup>-1</sup> na biomassa de levedura é característica do grupo funcional amida II. A absorção de infravermelho no

intervalo espectral entre 1500 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  contêm vibrações de ácidos graxos e proteínas. Os picos a 1449  $\text{cm}^{-1}$  e 1385  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas observadas entre 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas essencialmente com as vibrações complexas dos carboidratos que compõem a biomassa fúngica, como as bandas de absorção das beta-glicanas presentes nesta faixa espectral. No entanto, os grupos fosfodiéster dos ácidos nucleicos e os fosfolipídeos também podem apresentar picos de absorção nesta região espectral (ZHANG et al. , 2010).

Muitas absorções em bandas dessa região resultam de vibrações de diversas ligações diferentes (por exemplo, 1335 $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligações C-H, C-O e O-H) o que torna essa parte extremamente difícil de interpretar, mas como se trata de biomassa de uma levedura, estima-se que esse tipo de ligação provém das proteínas, aminoácidos e ácidos graxos presentes na mesma. Na faixa de 2900  $\text{cm}^{-1}$  há uma leve vibração indicando a presença de ligações C-O e C-H.

Após o processo de encapsulamento ouve uma diminuição na intensidade destas bandas que caracterizam a levedura. Foram mantidas as bandas que correspondem as proteínas (entre 1700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e as bandas que representam a biomassa fúngica entre 1000 e 1250 $\text{cm}^{-1}$ .

### **Efeito do pH na biossorção de corantes alimentícios**

A Figura 5 apresenta as curvas de remoção dos corantes estudados em função do pH inicial da solução.

De acordo com a Figura 5 pode-se observar que para ambos os corantes houve um aumento na capacidade de biossorção com a redução do pH. Isso é explicado pelo aumento do número de sítios de biossorção em pHs ácidos. Como comentado anteriormente, abaixo do ponto de carga zero a superfície de biossorvente torna-se carregada positivamente, devido à protonação de grupamentos amina e amida do material proteico. Os corantes aniônicos, por sua vez, estão dissociados na forma de ânions, com carga negativa e, então, são atraídos pelo caráter positivo do biossorvente, facilitando a biossorção. Este mecanismo de biossorção é ilustrado na Figura 6.

Figura 5 - Relação do pH com a porcentagem de remoção do corante Amarelo Tartrazina e do corante Azul Brilhante

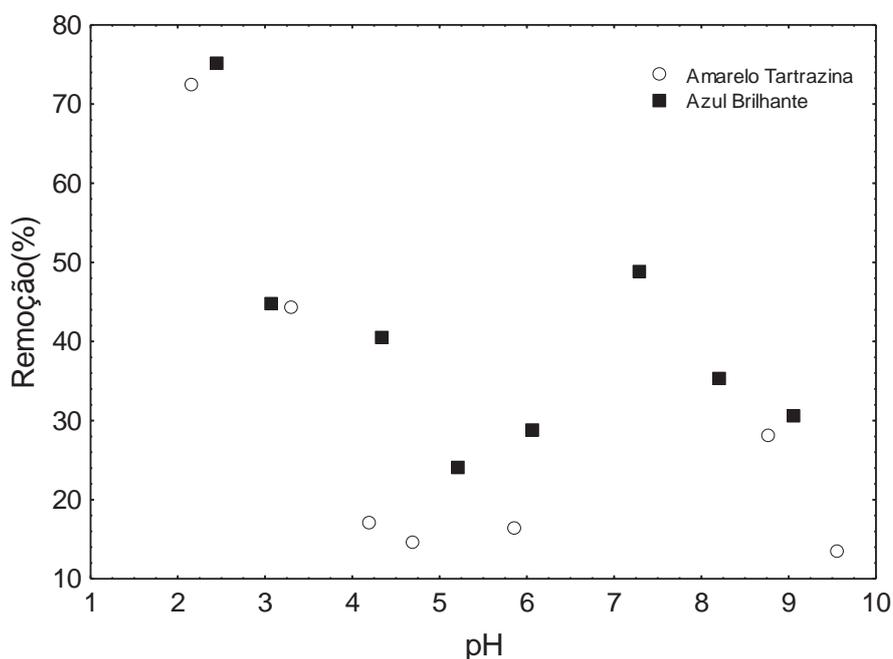
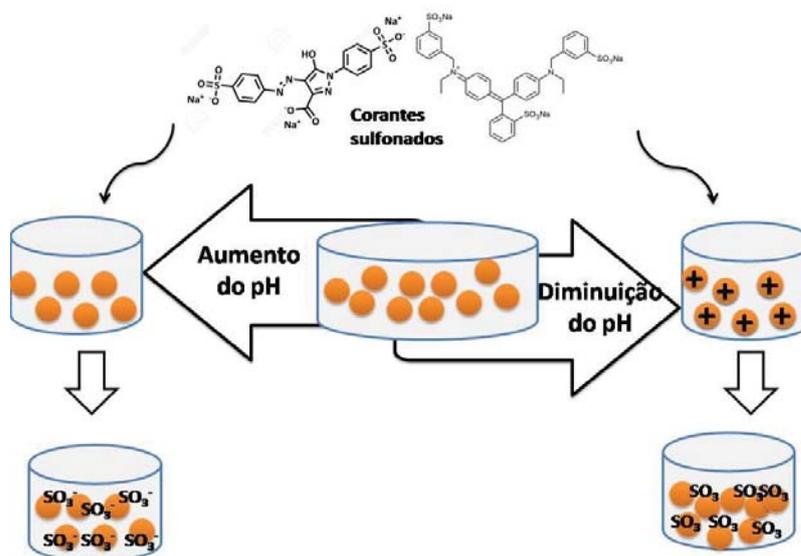


Figura 6- Mecanismo de protonação com aumento e diminuição do pH



O que pode ser observado é que valores de pH menores ao ponto de carga zero levam a um aumento significativo do caráter catiônico do biossorvente mediante a protonação dos grupos amino ( $\text{NH}_3^+$ ), favorecendo assim a biossorção de corantes aniônicos pela interação com seu grupos  $\text{SO}_3^-$  (DALLAGO et al., 2005). A biossorção de cátions é sempre favorecida em um  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , enquanto que a biossorção de ânions é favorecida em um  $\text{pH} < \text{PCZ}$ .

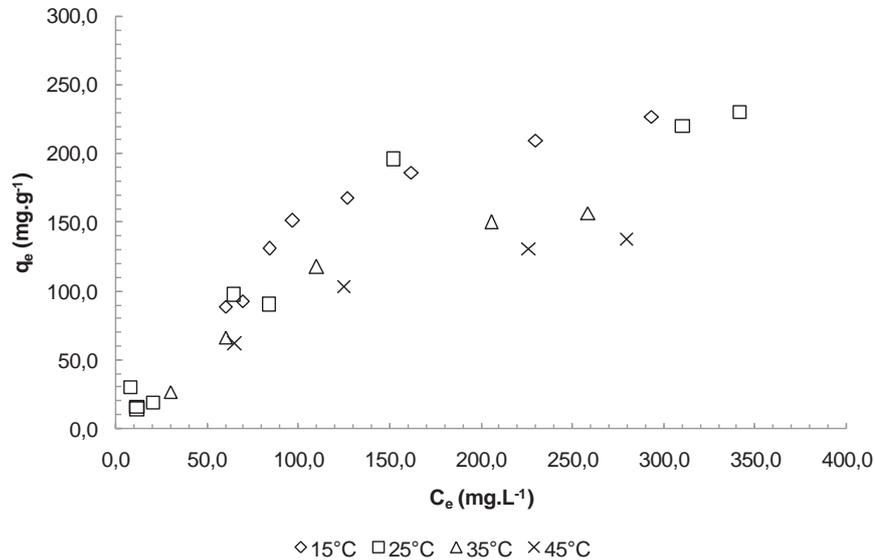
Resultados semelhantes a esses foram vistos por Piccin et al. (2009), quando utilizou quitosana para adsorver o corante alimentício Vermelho n° 40, e observou que em pHs menores houve um aumento da capacidade de adsorção, devido a protonação dos grupos amino, atraindo mais o adsorvato.

Desta forma, observa-se que a biossorção dos corantes é facilitada em pH igual a 2,0, sendo esta condição utilizada para a obtenção de curvas de equilíbrio e ensaios de biossorção em coluna.

### Isotermas de biossorção

As Figuras 7 e 8 apresentam as isotermas de biossorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante por biomassa residual de fermentação de cerveja encapsulada em alginato, respectivamente, em diferentes condições de temperatura.

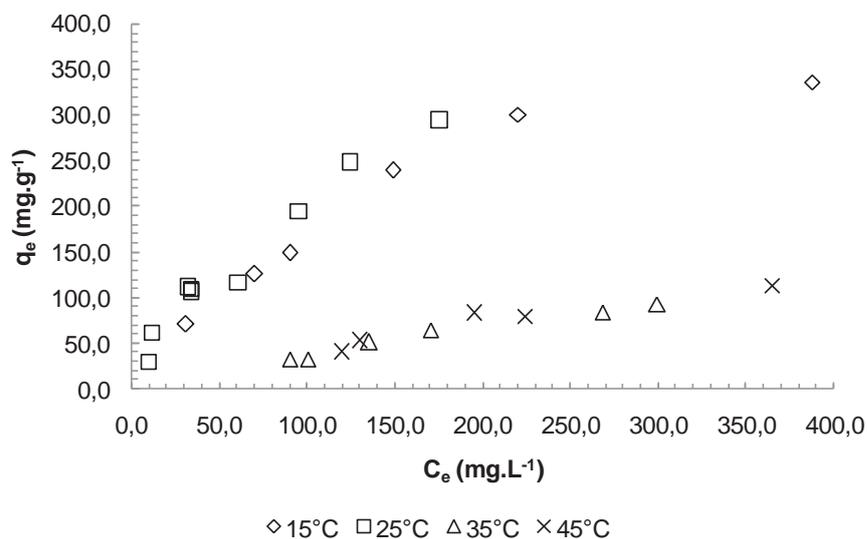
**Figura 7- Efeito da temperatura na biossorção do corante Amarelo Tartrazina (AT) utilizando biomassa de levedura encapsulada**



De acordo com a classificação sugerida por Giles (1960), a Figura 12 mostra que a isoterma de biossorção do corante Amarelo Tartrazina representa um isoterma do tipo L2, sendo que a biossorção aumenta gradualmente, mas não de forma linear, mostrando uma isoterma favorável. Enquanto que a 15°C e 25°C observa-se facilmente a formação de um patamar, com alta capacidade de biossorção com baixas concentrações de equilíbrio, para temperaturas de 35 e 45 °C não fica claro a formação deste patamar. Esta mudança de

comportamento demonstra uma redução da afinidade entre o corante com o biossorvente em relação ao aumento da temperatura.

**Figura 8- Efeito da temperatura na biossorção do corante Azul Brilhante (AB) utilizando biomassa de levedura encapsulada**



Já as isotermas de adsorção do corante Azul brilhante (Figura 8) não se observa claramente a formação de patamar no intervalo de concentrações estudadas, sendo caracterizadas como C1 ou L1. Isotermas do tipo C1 são características quando o soluto possui mais afinidade pelo biossorvente de que pelo solvente (TAKASHIMA, 2004). O fato de haver diferença na capacidade de biossorção nas isotermas dos dois corantes pode estar influenciado pelas diferenças em sua estrutura, levando em conta que o Amarelo Trartrazina é um corante do grupo dos azo corantes que possui ligações (N=N), possuindo alguns íons  $\text{SO}_3^-$ . Já o corante Azul Brilhante é classificado como um triaril-metanos, corantes que possuem ligações duplas entre carbonos (C=C) que representa a ligação aril, o que pode causar diferenças nas interações com o biossorvente, tornando o mecanismo de um completamente diferente do outro corante (MELLIS, 2004).

Em relação à redução da capacidade de adsorção em função do aumento da temperatura, tal comportamento foi observado por alguns autores como por exemplo, Wang e Li (2012) perceberam que temperaturas mais baixas são favoráveis para o processo de biossorção do corante Reativo Vermelho n° 228 por celulose modificada. Piccin et al. (2009), na biossorção do azo-corante Vermelho n° 40 por quitosana em pó e Dotto et al. (2011) na

bioissorção de corantes por filmes de quitosana, também verificaram que a capacidade de bioissorção era favorecida pela diminuição da temperatura.

De acordo com Crini e Badot (2008) a solubilidade dos corantes aumenta com o aumento da temperatura, o que explica a diminuição na capacidade de bioissorção, pois, o corante passa a ter uma afinidade maior com a água do que com as partículas do material bioissorvente. Considera-se também que em temperaturas muito elevadas ocorram modificações superficiais nos sítios de bioissorção, dificultando, assim, a aderência do corante e diminuindo a capacidade de bioissorção (AKSU, 2005).

Dotto et al., (2011), observou esse tipo de comportamento quando utilizou *S. platensis* para adsorver o corante Amarelo Tartrazina, percebendo uma diminuição significativa na capacidade de bioissorção com o aumento da temperatura.

### **Modelos de isotermas de bioissorção**

As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros das isotermas de bioissorção ajustados via otimização não linear aos dados de equilíbrios dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante adsorvidos em biomassa residual de fermentação de cerveja em diferentes temperaturas, bem como os valores dos respectivos coeficientes de correlação ajustado ( $R^2_{\text{ajustado}}$ ).

Como pode ser observado, os valores dos coeficientes de correlação sugerem que, para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina por biomassa encapsulada, a seguinte ordem de ajuste dos modelos:

- e) 15°C: Dubinin-Radushkevich > Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir > Temkin > Freundlich;
- f) 25°C: Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir  $\approx$  Dubinin-Radushkevich > Temkin > Freundlich;
- g) 35°C: Redlich-Peterson > Langmuir > Dubinin-Radushkevich  $\approx$  Temkin > Freundlich;
- h) 45°C: Dubinin-Radushkevich > Redlich-Peterson  $\approx$  Langmuir > Temkin > Freundlich.

Desta forma, pode-se concluir que os modelo de Freundlich, em todos os casos e o modelos de temkin a 15 e 45 °C não são adequados para representar as curvas de equilíbrio do corante Amarelo Trartrazina por biomassa encapsulada ( $R^2_{\text{ajustado}} < 0,9$ ).

**Tabela 3 - Parâmetros de isotermas de biossorção do corante Amarelo tartrazina em biomassa encapsulada**

Modelos	Parâmetros	15°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$k_L$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	0,0090	0,0079	0,0080	0,0094
	$q_m$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	291,8	298,4	223,7	181,6
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,915	0,960	0,953	0,944
Freundlich	$k_F$ ( $\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	30,4	17,8	13,5	19,6
	n	3,036	2,405	2,389	3,047
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,749	0,872	0,821	0,765
Temkin	$k_T$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	0,0917	0,1155	0,0740	0,0971
	b ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	11,23	13,11	11,51	12,38
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,854	0,933	0,941	0,876
Dubinin-Radushkevich	B ( $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ )	689,4	821,9	430,2	585,2
	$q_s$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	228,3	236,6	166,5	143,6
	E ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	0,0269	0,0247	0,0341	0,0292
Redlich-Peterson	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,970	0,961	0,942	0,960
	$k_R$ (L. $\text{mg}^{-1}$ )	2,461	1,994	1,581	1,533
	$a_R$ (L. $\text{mg}^{-1}$ ) $^{-\beta}$	0,0064	0,0025	0,0034	0,0057
	$\beta$	1,04	1,15	1,11	1,06
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,916	0,965	0,963	0,941

Tratando-se do modelo de Redlich-Peterson, os valores observados do expoente  $\beta$  próximos a 1 sugerem que este pode ser simplificado ao modelo de Langmuir sem perda na qualidade do ajuste aos dados. Por outro lado, comparando os dados da capacidade de adsorção da monocamada,  $q_m$  e  $q_s$ , preditos pelos modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, respectivamente, observa-se que para o segundo tais valores são inferiores aos preditos pelo primeiro, demonstrando que o modelo de Dubinin-Radushkevich pode predizer erroneamente os valores da capacidade de adsorção para altas concentrações de equilíbrio. Por fim, destaca-se que a capacidade de adsorção da monocamada ( $q_m$ ) decresce com o aumento da temperatura da isoterma, sugerindo uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorbato em baixas temperaturas

**Tabela 4- Parâmetros de isotermas de biossorção do corante Azul Brilhante em biomassa encapsulada**

Modelos	Parâmetros	15°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$k_L$ (L. $mg^{-1}$ )	0,0050	0,0059	0,0026	0,0012
	$q_m$ (mg. $g^{-1}$ )	535,2	548,5	195,5	366,0
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,944	0,971	0,964
Freundlich	$k_F$ (mg <sup>(n-1)/n</sup> . L <sup>1/n</sup> . $g^{-1}$ )	15,2	8,5	3,8	1,9
	n	1,879	1,464	1,868	1,447
	$R^2_{ajustado}$	0,920	0,961	0,909	0,971
Temkin	$k_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0492	0,1170	0,0230	0,0142
	b (kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,99	16,17	11,06	13,35
	$R^2_{ajustado}$	0,953	0,882	0,987	0,943
Dubinin-Radushkevich	B (mol <sup>2</sup> .J <sup>-2</sup> )	722,3	232,3	2139,1	3867,7
	$q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	311,5	256,2	117,4	162,7
	E (J.mol <sup>-1</sup> )	0,0263	0,0464	0,0153	0,0114
	$R^2_{ajustado}$	0,826	0,714	0,894	0,761
Redlich-Peterson	$k_R$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0145	43,7676	0,0030	0,0920
	$a_R$ (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	3,1419	359,7086	0,5201	0,8440
	β	0,86	0,31	0,98	0,50
	$R^2_{ajustado}$	0,916	0,965	0,963	0,941

Já em relação aos dados de biossorção do corante Azul Brilhante por biomassa encapsulada (Tabela 4), observa-se a seguinte ordem de qualidade no ajuste dos modelos aos dados experimentais:

- e) 15°C: Langmuir > Temkin > Freundlich > Redlich-Peterson > Dubinin-Radushkevich;
- f) 25°C: Freundlich > Redlich-Peterson > Langmuir > Temkin > Dubinin-Radushkevich;
- g) 35°C: Temkin ≈ Langmuir ≈ Redlich-Peterson > Freundlich > Dubinin-Radushkevich;
- h) 45°C: Freundlich > Langmuir > Temkin ≈ Redlich-Peterson > Dubinin-Radushkevich.

No caso da adsorção do corante Azul Brillhante por biomassa encapsulada, observa-se que os modelos de Dubinin-Radushkevich, em todas as temperaturas e o modelo de Temkin à 25°C não apresentam ajuste satisfatório ( $R^2_{ajustado} < 0,9$ ) aos dados experimentais.

### Termodinâmica de biossorção

Nas Figura 9 e 10 são apresentadas os gráfico de Van't Hoff dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul brilhante.

Figura 9 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Amarelo Tartrazina

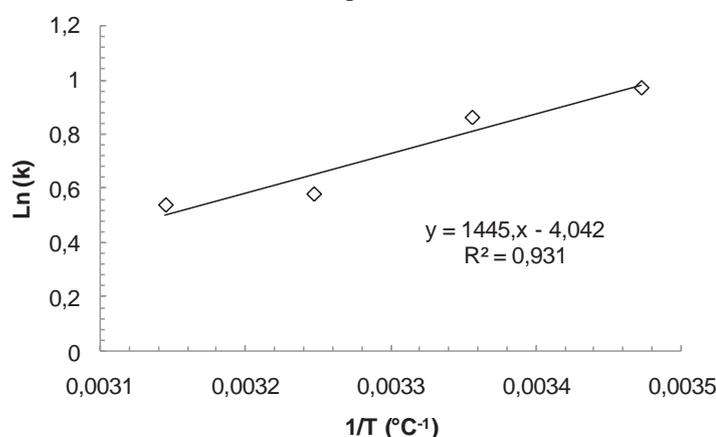
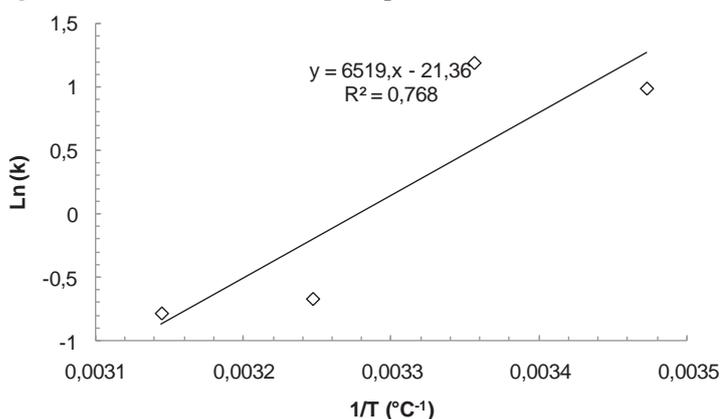


Figura 10 - Gráfico de Van't Hoff para o corante Azul Brillhante



O ajuste da equação de Van't Hoff aos dados termodinâmicos da adsorção dos corantes por biomassa encapsulada mostra-se satisfatório apenas para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina. Como visto anteriormente, para o corante Azul Brillhante, são observadas mudanças de comportamento nas isotermas de adsorção de diferentes temperaturas. Estas mudanças, por sua vez, são ocasionadas por alterações nos mecanismos de adsorção, afetando

diretamente os parâmetros termodinâmicos de adsorção, não sendo possível calcular os valores de entalpia e entropia padrão ( $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ). Já para o corante Amarelo Tartrazina, todos os parâmetros termodinâmicos foram calculados e são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5- Parâmetros termodinâmicos de biossorção do corante Amarelo Tartrazina por biomassa residual da fermentação da cerveja encapsulada**

Corante	Temperatura (°C)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
Amarelo Tartrazina	15	-2,317	-0,0336	-12,02
	25	-2,127		
	35	-1,477		
	45	-1,419		
Amarelo Tartrazina	15	-2,349	ND	ND
	25	-2,928		
	35	1,717		
	45	2,072		

ND: não determinado por falta de correlação nos dados

Como mencionado anteriormente, os dados de equilíbrio, aliado a resposta do ajuste dos modelos de isotermas de adsorção e os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) demonstram claramente a mudança de mecanismo de adsorção do corante Azul Brillhante por biomassa encapsulada. Para temperaturas inferiores a 25° C os valores negativos de  $\Delta G$  demonstram que a adsorção é espontânea e favorável. Já para temperaturas acima de 35°C a energia livre de Gibbs mostra que a adsorção ocorre a partir de uma fonte externa de energia, sendo menos favorável com o incremento da temperatura. Quanto maior variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), maior é a força motriz necessária para que a biossorção ocorra e, portanto, menor a afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Por outro lado, a diminuição de seu valor, pode significar que a força (ou energia) de interação com o biossorvente seja fraca e que reações de biossorção podem ser favorecidas a partir de seu aumento (SOARES, 2005). Desta forma, os valores negativos de  $\Delta G$  observados para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina indicam que a biossorção ocorre de forma espontânea e favorável, sendo facilitada a baixas temperaturas.

Já a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) indica a desordem na interface sólido-líquido. No caso do corante Amarelo Tartrazina, que apresentou variação negativa, demonstra que a desordem do sistema reduziu após a biossorção. Por outro lado, a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) com

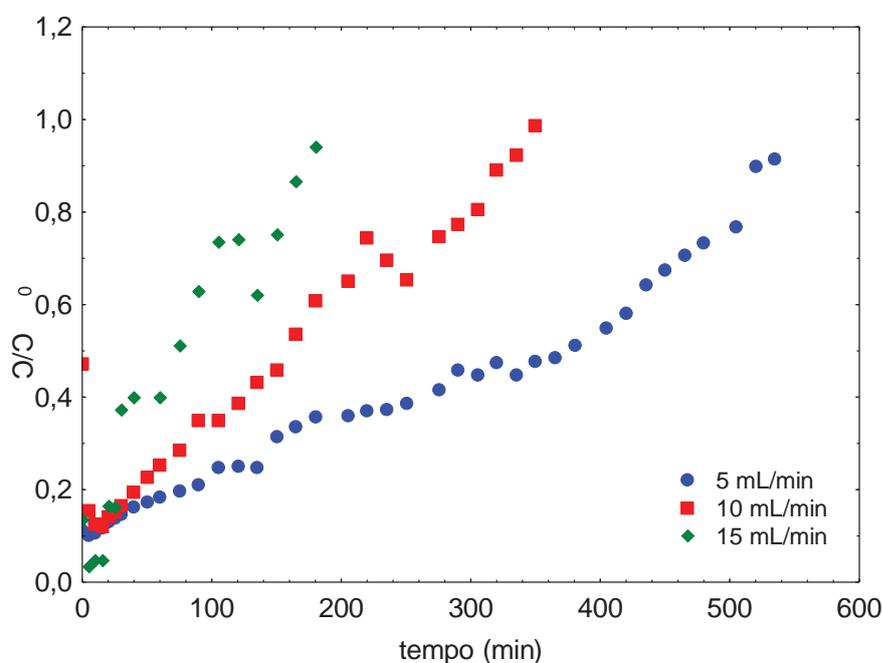
valores negativos, demonstra que a adsorção do corante Amarelo Tartrazina é exotérmica e, possivelmente, de natureza física por apresentar variações inferiores a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PICCIN et al., 2011<sup>a</sup>; DOTTO et al., 2011; PICCIN et al., 2013). Por fim, os valores negativos de  $\Delta G$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  indicam que a variação da entalpia contribuiu mais pronunciadamente que a variação da entropia sobre o processo de adsorção, demonstrando que somente um estado de organização mais adequada não é o suficiente para que a adsorção ocorra.

Tais considerações levam a conclusão que a interação por ligações de hidrogênio entre a molécula do corante e as proteínas da biomassa encapsulada é o mecanismo de adsorção mais aceitável, como sugerido anteriormente.

### Curvas de ruptura em leito fixo

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de ruptura dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brillante. Os experimentos foram conduzidos em pH solução inicial 2,00, temperatura de  $25^\circ \text{C}$  e a vazão foi variada em 5, 10 e 15 ml/min. O tamanho do leito utilizado foi de 10 cm de altura.

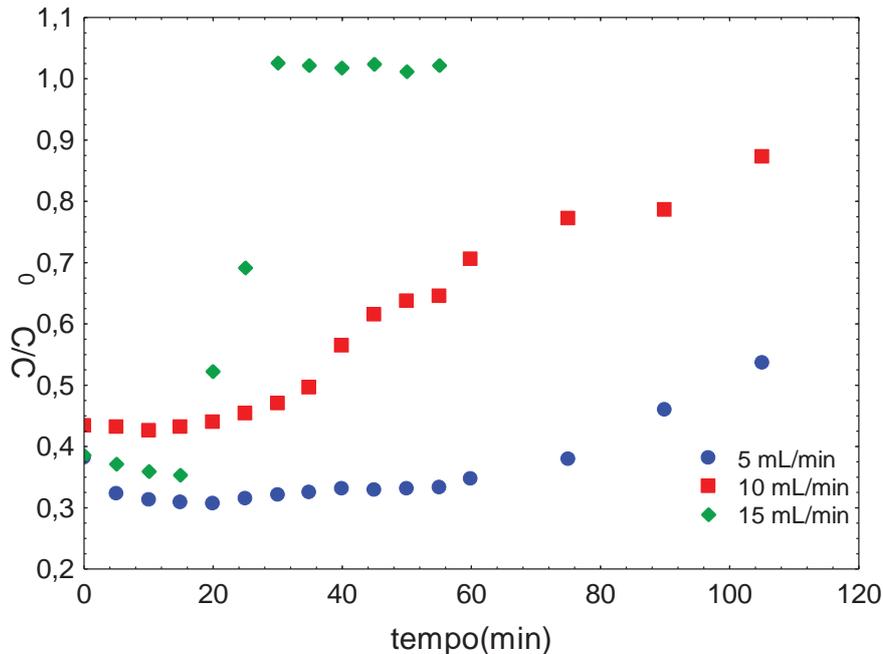
**Figura11- Curva de ruptura do corante Amarelo Tartrazina utilizando biomassa de levedura encapsulada**



Percebe-se que o aumento da vazão faz com que a saturação do leito ocorra mais rápido, diminuindo assim o tempo em que o corante fica na coluna (VEIT et al., 2009). Uma

curva de ruptura contém duas regiões que podem ser observadas neste estudo, a zona de saturação onde o bioissorvente se encontra em equilíbrio com a solução e a zona de troca onde ocorre a transferência de massa (MCCABE et al. , 1991).

**Figura 12- Curva de ruptura do corante Azul brilhante utilizando biomassa de levedura encapsulada**



A zona de transferência de massa é representada pela região curvilínea da curva de ruptura e demonstra a extensão do leito onde a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito.

Na curva do corante Azul Brilhante a transferência de massa ocorreu rapidamente quando se utilizou 15 mL/min, tendo diferença significativa para 5 mL/min. Já o corante Amarelo Tartrazina teve um comportamento parecido em 15 e 10 mL/min, apresentando diferença apenas em 5 mL/min quando a transferência de massa ocorreu mais lentamente. A saturação do leito ocorreu mais rapidamente na vazão de 15 mL/min, comparado com a vazão de 5 mL/ minuto.

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os parâmetros para os modelos de Yoon-Nelson, Wolkborska, Thomas e Bohart-Adams ajustados as curvas de ruptura de adsorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brilhante por biomassa encapsulada, respectivamente. Na última linha das tabelas são apresentados os valores preditos pelas isotermas de adsorção da capacidade estequiométrica do leito.

**Tabela 6 - Parâmetros do modelos de curvas de ruptura para o corante Amarelo Tartrazina**

Modelos	Parâmetros	5 mL/min	10 mL/min	15 mL/min
Bohart-Adams	$K_B$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	3,28	1,38	8,21
	$R^2$	0,974	0,929	0,903
Thomas	$K_T$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g)	10,51	2,92	8,21
	$R^2$	0,951	0,981	0,903
Wolkborska	$k_w$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$q_0$ (mg.g)	18,63	6,12	17,05
	$R^2$	0,974	0,929	0,811
Yoon-Nelson	$k_{YO}$ (min <sup>-1</sup> )	$2,86 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
	$\tau$ (min)	18,63	6,12	17,05
	$R^2$	0,951	0,981	0,903
	$q_e$ (isoterma)	139,81	71,52	155,93

Os coeficientes de correlação dos modelos de curva de ruptura demonstram que os quatro modelos avaliados possuem ajuste satisfatório aos dados de biossorção do corante Amarelo Tartrazina. Já o ajuste dos modelos aos dados de biossorção do corante Azul brilhante foram satisfatórios apenas para a vazão de 7 ml/min, para este corante, as concentrações de saída da coluna no início do experimento eram superiores a zero, indicando que o tamanho do leito foi insuficiente.

Para todos os casos, observa-se que os parâmetros cinéticos (K) de todos os modelos tiveram um aumento com a vazão, sugerindo um processo de transferência de massa mais rápido com o aumento da vazão. Este incremento da transferência de massa se dá devido a redução da resistência a transferência de massa na película de líquido estagnado ao entorno da partícula, resultante da redução da camada limite hidrodinâmica e aumento da turbulência do escoamento (VASQUÉS, 2014).

Resultados semelhantes a esses foram vistos por Magdalena (2015) para a biossorção de corante em zeólitas, por Figueiredo (2014), para biossorção de manganês por zeólita sintética e por Canteli (2013), para a recuperação de aroma de café em coluna de carvão ativado.

**Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de curvas de ruptura para o corante Azul Brillante**

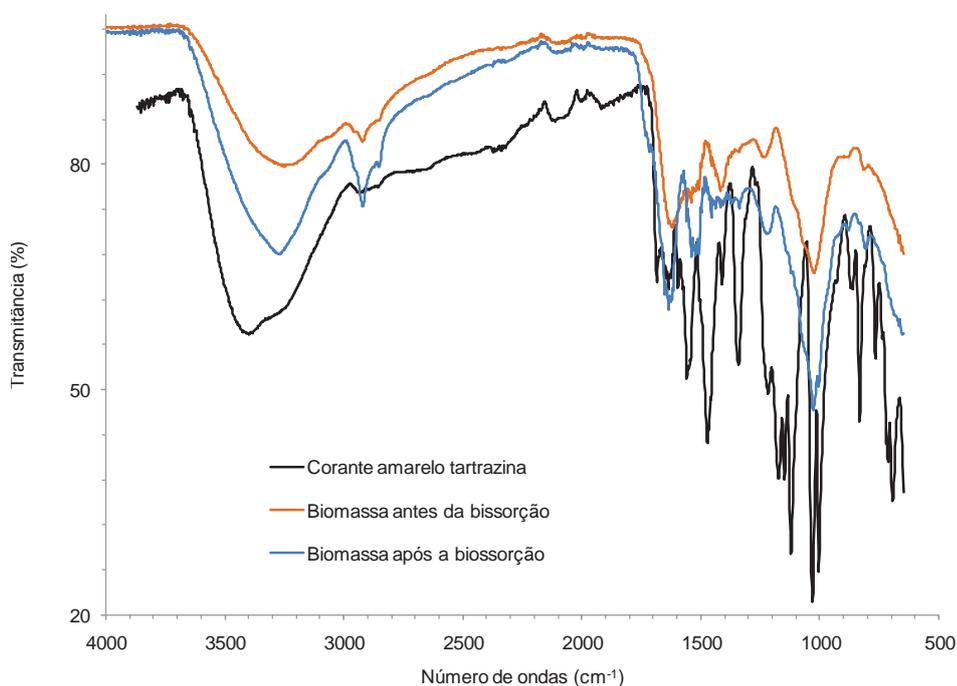
Modelos	Parâmetros	5 mL/min	10 mL/min	15 mL/min
Bohart-Adams	$K_B$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	1,28	0,97	0,63
	$R^2$	0,824	0,941	0,850
Thomas	$K_T$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g)	1,96	0,69	0,85
	$R^2$	0,783	0,944	0,678
Wolkborska	$k_W$ (L. (mg.min) <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$q_0$ (mg.g)	4,06	3,13	2,00
	$R^2$	0,824	0,941	0,850
Yoon-Nelson	$k_{YO}$ (min <sup>-1</sup> )	$5,25 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-4}$
	$\tau$ (min)	4,06	3,13	2,00
	$R^2$	0,783	0,944	0,678
	$q_e$ (isoterma)	213,14	222,50	252,48

Já em relação a capacidade de bioissorção do leito, observa-se que os valores são inferiores aos obtidos nas isotermas de bioissorção. Estes valores, aliados aos baixos coeficientes de transferência de massa, sugerem que a saturação das partículas no leito de bioissorção ocorra apenas de forma superficial, o que pode ser explicado a baixa porosidade das partículas.

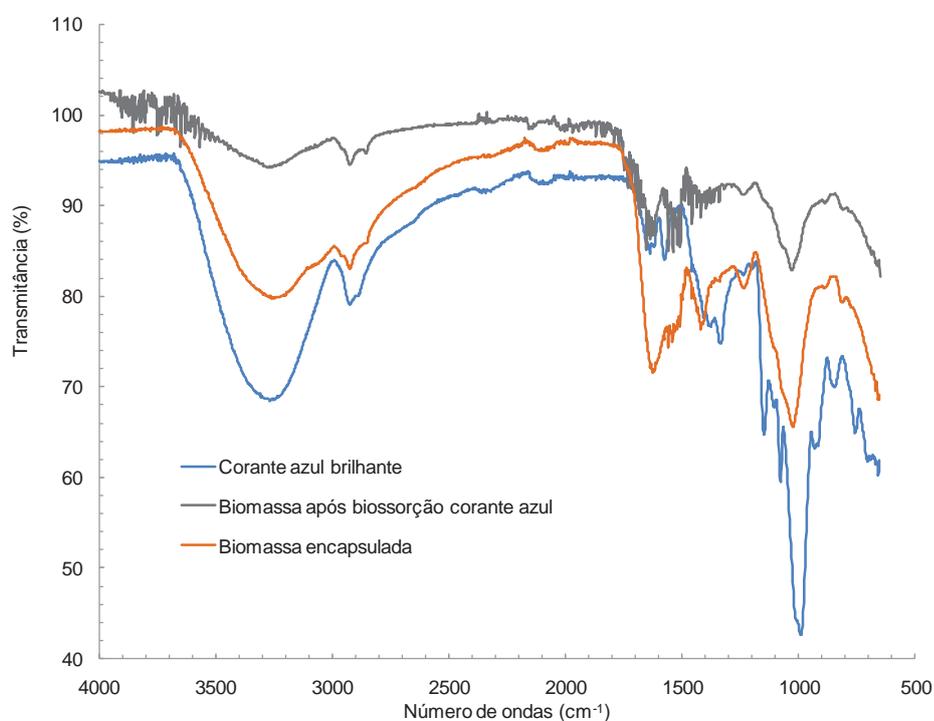
### **Análise do processo de bioissorção por FTIR**

A análise de FT-IR da biomassa depois do processo de bioissorção nos permite avaliar as interações que ocorreram e os grupamentos que interagiram entre si, proporcionando assim entender o mecanismo de bioissorção que ocorre. As Figuras 13 e 14 ilustram a análise realizada do corante puro, da biomassa encapsulada pura e da biomassa após o processo de bioissorção.

**Figura 13 - Análise FTIR da biomassa após a bioissorção do corante Amarelo Tartrazina**



**Figura 14 - Análise FTIR da biomassa após a bioissorção do corante Azul Brillante.**



Percebe-se no gráfico do corante Amarelo Tartrazina uma diferença no pico 1492 cm<sup>-1</sup> da biomassa encapsulada, que após bioissorver o corante teve um grande deslocamento devido às ligações ocorridas com os grupos amida da levedura. O corante apresenta um pico em 1533

$\text{cm}^{-1}$  característico de compostos aromáticos, que não era visto na biomassa pura e após a bioissorção ainda apresentou em menor intensidade.

Uma característica importante do espectro da biomassa após a bioissorção de ambos corantes é o pico em  $1343 \text{ cm}^{-1}$  que também está presente no corante na faixa de  $1335 \text{ cm}^{-1}$  e representa as ligações  $\text{SO}_3$ , características dos corantes. Também se pode observar uma banda característica das ligações  $\text{S}=\text{O}$  dos corantes em  $1168 \text{ cm}^{-1}$ , que permaneceu na biomassa após a bioissorção.

Principalmente no corante amarelo se observa picos característicos de ligações  $\text{N}-\text{H}$ , bem mais intensos do que no azul devido ao fato do amarelo possuir mais dessas ligações. Após a bioissorção os picos ainda estão presentes no espectro da biomassa em  $1586$  e  $1537 \text{ cm}^{-1}$ .

A interação dos corantes com a biomassa de levedura provocou alterações na intensidade das bandas de absorção das células fúngicas e o deslocamento de bandas características. As principais alterações no espectro de IR da biomassa encapsulada após o contato com os corantes foi o deslocamento do pico em  $3436 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído a absorbância de  $-\text{NH}/\text{OH}$ , para diferentes picos em  $2998$  e  $3001 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de células de levedura depois da bioissorção.

Também houve alteração nas ligações de proteínas nos picos  $1557$ ,  $1538$  e  $1507 \text{ cm}^{-1}$  da biomassa pura, que após a bioissorção continuaram presentes nessa faixa,  $1578$ ,  $1535$  e  $1494 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro do corante amarelo se observa um pico em  $2929 \text{ cm}^{-1}$  bem mais intenso do que no espectro do azul que corresponde às ligações  $\text{N}-\text{H}$  e  $\text{O}-\text{H}$ , o que pode identificar que essas ligações não interferiram na bioissorção do amarelo.

## CONCLUSÕES

O encapsulamento da biomassa residual da fermentação da cerveja demonstrou-se ser um método eficiente para remoção de corantes de soluções, apresentando uma alta capacidade de bioissorção e facilidade de separação do bioissorvente e a solução após o processo.

Os ensaios de bioissorção dos corantes Amarelo Tartrazina e Azul Brillhante com a biomassa residual da indústria cervejeira encapsulada com variação de temperatura apresentaram diferentes resultados devido à diferença estrutural dos corantes. O corante Azul Brillhante não teve diferença significativa quando se aumentou a temperatura, já o Amarelo Tartrazina teve melhores resultados em  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , diminuindo a capacidade de bioissorção conforme se aumentou a temperatura.

As isotermas do corante Amarelo Tartrazina apresentaram o tipo L2, de acordo com Giles (1960), demonstrando a redução da afinidade do corante com o bioissorvente com o aumento da temperatura. Já o corante Azul Brilhante apresentou uma isoterma do tipo C1 ou L1 caracterizando maior afinidade com o bioissorvente do que com o soluto. As diferenças nos mecanismos de bioissorção dos dois corantes estão relacionadas com as ligações presentes nos mesmos, sendo que o Amarelo Tartrazina possui maior número de ligações duplas e N=N, e o corante azul possui ligações C=C, o que afetou a solubilidade dos corantes, causando diferenças nos resultados obtidos.

As isotermas de bioissorção do corante Amarelo Tartrazina foram representadas satisfatoriamente pelos modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich em todas as faixas de temperatura, sendo observada capacidades de adsorção da monocamada de 181,1 a 298,4 mg.g<sup>-1</sup>. A termodinâmica de adsorção mostrou que esta é favorável, espontânea, exotérmica e que a desordem do sistema reduz com a adsorção, devido a ligações de hidrogênio entre a biomassa e o corante.

Os dados de bioissorção do corante Azul Brilhante se ajustaram aos modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir em toda a faixa de temperatura. A máxima capacidade de adsorção da monocamada foi de 195,5 a 548,5 mg.g<sup>-1</sup>. A termodinâmica de adsorção comprovou uma provável mudança de mecanismos de adsorção com o aumento da temperatura, esta que, por sua vez, provoca uma acentuada redução na capacidade de adsorção.

As curvas de ruptura mostraram que o aumento da vazão provocou um incremento na transferência de massa para o bioissorvente. Entretanto, os valores de capacidade de bioissorção observados nos ensaios de ruptura sugerem que a saturação das partículas do leito se deu apenas na sua superfície. A baixa porosidade das partículas explica tal fenômeno, sendo esta uma das barreiras a serem estudadas para a aplicação de cápsulas de biomassa residual do processo de fabricação da cerveja como bioissorvente.

A análise de FT-IR demonstrou os grupamentos envolvidos no processo de bioissorção, percebeu-se diferenças importantes nos espectros da biomassa antes e após o processo, principalmente nas bandas do corante Azul Brilhante que corresponde às ligações dos grupos sulfônicos e de compostos aromáticos da estrutura dos corantes.

Desta forma, este trabalho demonstrou que a biomassa residual do processo de fabricação de cerveja quando encapsulada em alginato de cálcio é um adsorvente não convencional com características adequadas para a remoção de corantes alimentícios presentes em água e efluentes, contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais das indústrias de

alimentos, seja pela redução e valorização dos resíduos sólidos ou pela redução de presença de compostos coloridos nos seus efluentes.

## APÊNDICE B – curvas de calibração dos corantes

Figura 01 - Curva padrão de calibração do corante Azul Brilhante

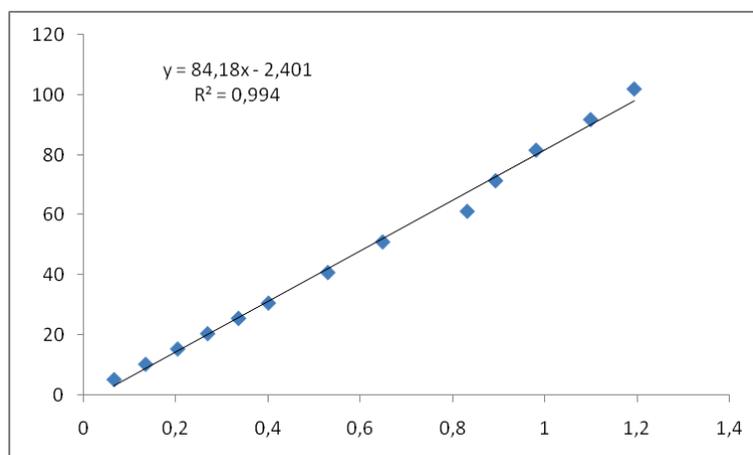


Figura 02 - Curva padrão de calibração do corante Amarelo Tartrazina

