UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS – RIO CLARO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA)

ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*, QUITOSANA E CORANTES TÊXTEIS

GUILHERME DILARRI

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências do Câmpus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Fevereiro – 2017

GUILHERME DILARRI

ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*, QUITOSANA E CORANTES TÊXTEIS

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências do Câmpus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. Carlos Renato Corso

RIO CLARO

Estado de São Paulo-Brasil

Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Rio Claro

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE SACCHAROMYCES CEREVISIAE, QUITOSANA E CORANTES TÊXTEIS

AUTOR: GUILHERME DILARRI
ORIENTADOR: CARLOS RENATO CORSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CARLOS RENATO CORSO
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro

Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. SILVANA PERISSATTO MENEGHIN
Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Educação / Universidade Federal de São Carlos

Rio Claro, 23 de fevereiro de 2017

604.6 Dilarri, Guilherme
D576e Estudo da interação adsortiva entre Saccharomyces cerevisiae, quitosana e corantes têxteis / Guilherme Dilarri. - Rio Claro, 2017
42 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro
Orientador: Carlos Renato Corso

1. Resíduos. 2. Tratamento de efluente têxtil. 3. Cinética. 4. Fisissorção. 5. Levedura. 6. Quimiossorção. 7. Termodinâmica. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho com muito amor á minha mulher Carolina Rosai Mendes, que me apoiou em todos os momentos da minha jornada acadêmica. Muito obrigado por confiar em mim, e mesmo sabendo o quão difícil é o caminho que escolhi trilhar você ainda assim quis me acompanhar.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a minha mulher Carolina Rosai Mendes, por estar sempre ao meu lado.

- Aos meus avós, país e sógros, que me apoiaram e incentivaram á todo momento.

- Aos meus amigos e técnicos do Departamento de Bioquímica e Microbiologia da Unesp de Rio Claro, por me ajudar diversas vezes em experimentos ou solucionando problemas que surgiram ao longo do trabalho.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento fornecido através da bolsa de estudos.

- E finalmente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Renato Corso, por confiar em mim, e abrir as portas da Unesp para minha entrada.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

(Isaac Newton).

RESUMO

Os corantes têxteis são um dos principais poluentes descartados em corpos hídricos, e devido a sua toxicidade, são responsáveis por diversos impactos ambientais no ecossistema aquático. A quitosana é um biopolímero derivado da desacetilação da quitina derivada da casca de camarão, que é originária de um resíduo pesqueiro. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um micro-organismo muito importante para a indústria brasileira, sendo utilizada em vários processos industriais, além de sua biomassa ser produzida em larga escala no Brasil. Desta forma o trabalho teve como objetivo analisar a aplicação do pó de quitosana e da biomassa de *S. cerevisiae* na adsorção do corante têxtil Acid Blue 161. Foram feitos testes variando o pH da solução, e utilizou-se os estudos cinéticos, isotermas e termodinâmica para se analisar os resultados e avaliar a interação adsorbato/adsorvente. Realizou-se analises em espectrofotômetro FT-IR para se confirmar os resultados obtidos nos modelos matemáticos. Os resultados mostraram que ambos os adsorventes respeitaram o modelo de pseudo-segunda ordem, porém pode-se constatar também a ocorrência de difusão intrapartícula em ambos materiais. A adsorção melhor se ajustou ao modelo de Freundlich em todos os pH testados para ambos os adsorventes, indicando a formação de múltiplas-camadas. Os estudos termodinâmicos confirmaram que a adsorção é uma reação endotérmica e espontânea, além de confirmar que a adsorção é influenciada pela temperatura. As analises em espectrômetro FT-IR confirmaram que para ambos os adsorventes está ocorrendo quimiossorção em pH ácido devido a protonação do meio, já nos pH alcalino estava ocorrendo uma fisissorção. Com isso pode-se concluir que o pH da solução influencia diretamente no processo de adsorção. Comprovou-se também neste trabalho a eficiência do uso do pó de quitosana e da *S. cerevisiae* como um possível material adsorvente de corantes têxteis, indicando que a protonação do meio influencia os seus principais sítios de interação, aumentando a adsorção. O pó de quitosana mostrou-se ser mais eficiente e consequentemente mais aplicável em tratamentos têxteis industriais que a biomassa de *S. cerevisiae*.

Palavra-chave: Cinética. Fisissorção. Levedura. Quimiossorção. Termodinâmica.

ABSTRACT

Textile dyes are one of the main pollutants discarded in water bodies, and due to their toxicity, are responsible for several environmental impacts on the aquatic ecosystem. Chitosan is a biopolymer derived from the deacetylation of chitin derived from shrimp bark, which originates from a fishery residue. The yeast *Saccharomyces cerevisiae* is a very important microorganism for the Brazilian industry, being used in several industrial processes, besides its biomass being produced in large scale in Brazil. The aim of this work was to analyze the application of chitosan powder and *S. cerevisiae* biomass in adsorption of Acid Blue 161 dye. Tests were performed by varying the pH of the solution, and kinetic, isothermal and thermodynamic studies were used to analyze the results and evaluate the adsorbate/adsorbent interaction. FT-IR spectrophotometer analyzes were performed to confirm the results obtained in mathematical models. The results showed that both adsorbents respected the pseudo-second order model, but also the occurrence of intraparticle diffusion in both materials. The adsorption best fit the Freundlich model at all pH tested for both adsorbents, indicating the formation of multiple layers. The thermodynamic studies confirmed that the adsorption is an endothermic and spontaneous reaction, besides confirming that the adsorption is influenced by the temperature. The FT-IR spectrometer analyzes confirmed that for both adsorbents is occurring chemisorption at acidic pH due to the protonation of the medium, already at the alkaline pH was occurring a physisorption. With this it can be concluded that the pH of the solution directly influences the adsorption process. The efficiency of the use of chitosan powder and *S. cerevisiae* as a possible adsorbent material of textile dyes was also verified, indicating that the protonation of the medium influences its main interaction sites, increasing the adsorption. Chitosan powder proved to be more efficient and consequently more applicable in industrial textile treatments than *S. cerevisiae* biomass.

Keywords: Kinetic. Physisorption. Yeast. Chemisorption. Thermodynamic.

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos principais problemas da atualidade, sendo em grande parte de responsabilidade das atividades industriais, gerando grande quantidade de resíduos, que geralmente são descartados no ambiente sem um tratamento eficiente. Neste contexto a poluição das águas superficiais e lençóis freáticos despertam uma maior preocupação, uma vez que são descartados diretamente neles efluentes industriais, domésticos e agropecuários.

O Brasil, assim como a Índia e a China, possui uma alta atividade têxtil, sendo um importante setor industrial para esses países. As atividades industriais têxteis consomem muita água em seus processos, gerando elevado volume de efluentes e consequentemente, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais (SALLES et al., 2006). Cerca de 10% de todo o corante produzido e utilizado na indústria têxtil acaba sendo descartado na água, podendo causar vários problemas ambientais (GHAZI MOKRI et al., 2015). Uma vez no meio ambiente corantes e seus derivados podem apresentar efeitos mutagênicos e carcinogênicos nos organismos (TOOR et al., 2006). Uma vez descartados no ambiente, os corantes impedem a penetração da luz solar na água, alterando a atividade fotossintética e diminuindo a solubilidade do oxigênio, prejudicando assim todo o ambiente aquático (LALNUNHLIMI & KRISHNASWAMY, 2016). Os corantes podem também afetar os alimentos e causar alergias e dermatites na pele (GHAZI MOKRI et al., 2015).

Desta forma muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de propor diferentes métodos de tratamento desses corantes têxteis, que são descartados como resíduos por essas indústrias. Dentre esses tratamentos podemos citar os métodos físico-químicos como a ozonização (SANTOS et al., 2011), fluxo subcrítico (HOSSEINI et al., 2010), floculação (FURLAN et al., 2010) e fotodegradação (BEHNAJADY et al., 2006). No entanto, os elevados custos destes tipos de tratamento enfatizam a necessidade de métodos alternativos (DILARRI et al., 2016a). O tratamento biológico envolvendo micro-organismos que degradam o corante tem sido estudado e proposto como uma alternativa (PRIYA et al., 2015). No entanto, a degradação, muitas vezes requer um longo período de tempo antes de alcançar resultados satisfatórios e pode gerar produtos que são mais tóxicos que o próprio corante inicial (ALMEIDA & CORSO 2014). Outro problema é que as bactérias e os fungos que degradam o corante são frequentemente agentes patogénicos oportunistas, tais como *Aspergillus niger* (ALMEIDA & CORSO

2014), *Candida albicans* (VITOR & CORSO 2008) e *Pseudomonas aeruginosa* (JADHAV et al., 2010).

Um método de tratamento desses corantes têxteis, que vem sendo estudado é a adsorção, que apresenta como principal característica seu baixo custo de aplicação, rápido tempo de contenção do resíduo e não apresenta a necessidade de uma grande área física para a aplicação do tratamento. Outra vantagem da adsorção é a possibilidade de utilizar um resíduo já existente como material adsorvente (MORÃO et al., 2016). Vários resíduos já foram testados como possíveis adsorventes, como por exemplo, cascas de alimentos, resíduos agrícolas, resíduos industriais como serragem, cinzas, entre outros (SHARMA et al., 2011). Porém, muitas vezes a disponibilidade do material adsorvente não é suficiente para suprir o volume de efluente que deverá ser tratado na indústria têxtil (DILARRI et al., 2016a). Outra problemática é que alguns materiais, como o carvão ativado, acabam tendo um custo maior, inviabilizando o tratamento destes efluentes (MORÃO et al., 2016).

A levedura *Saccharomyces cerevisiae*, é o micro-organismo de maior importância na indústria brasileira, participando ativamente de diversos processos industriais (DILARRI et al., 2016a). Além disso, a *S. cerevisiae* é produzida em escala industrial no Brasil, sendo feito toneladas de fermentos anualmente desse micro-organismo, possuindo um baixo custo de mercado, além de ser um micro-organismo inofensivo á saúde humana. Outro fator interessante desse micro-organismo é a sua parede celular, apresentando possíveis sítios de ligações com metais e corantes, sendo um possível material adsorvente desses resíduos.

A quitosana é um biopolímero sintetizado a partir da casca de camarões, caranguejos, lagostas e lagostins, sendo estes uns dos principais resíduos pesqueiros do Brasil (DILARRI et al., 2016b). A quitosana possui um baixo custo no mercado, já que atualmente ela é produzida em escala industrial, com aplicação em diversas áreas. Um dos seus potencias de aplicação é como material adsorvente, sendo capaz de adsorver diversos contaminantes como metais, corantes e resíduos orgânicos.

Portanto este trabalho visou estudar esses dois materiais com a finalidade de analisar todos os mais variados aspectos físicos e químicos da adsorção de corantes por estes compostos, podendo confirmar qual dos compostos seria economicamente e eficientemente mais vantajoso para o uso em tratamentos de resíduos industriais têxteis, conseguindo assim aperfeiçoar a aplicação destes materiais como adsorventes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Adsorção de efluente simulado contendo um corante têxtil isolado, utilizando a *S. cerevisiae* e o pó de quitosana como material adsorvente, e comparar os dois tipos de adsorção, buscando analisar a relação adsorbato/adsorvente em ambos os materiais.

2.2 Objetivos específicos

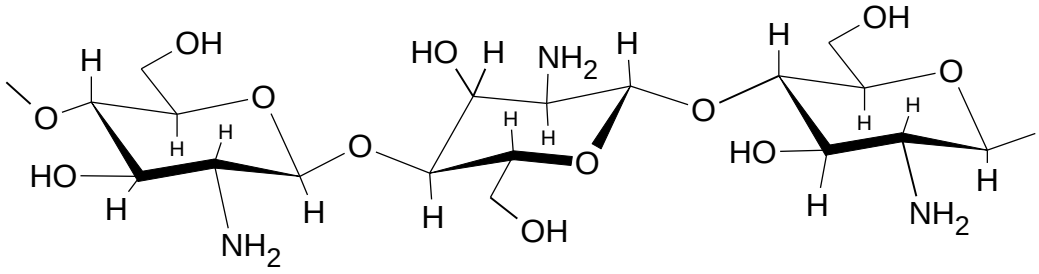
- Aperfeiçoar o processo de adsorção de maneira a aumentar a eficiência de sorção do corante pela *S. cerevisiae*, e pelo pó de quitosana;
- Determinar os possíveis sítios de ligação entre o corante, a *S. cerevisiae*, e o pó de quitosana, podendo confirmar o tipo de interação que estará ocorrendo durante o processo de adsorção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Quitosana

O pó de quitosana, Figura 1, utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Purifarma Química e Farmacêutica Ltda. Brasil-SP. Essa quitosana é derivada apenas de casca de camarão, possuindo 90% de grau de desacetilação, o que corresponde a 5,60 x 10^{-3} mols de grupo amino por grama de biopolímero. Esse pó de quitosana possui uma densidade de 0,38 g mL^{-1} e uma granulometria de 80 mesh.

Figura 1 - Estrutura química da quitosana.



Fonte: O autor.

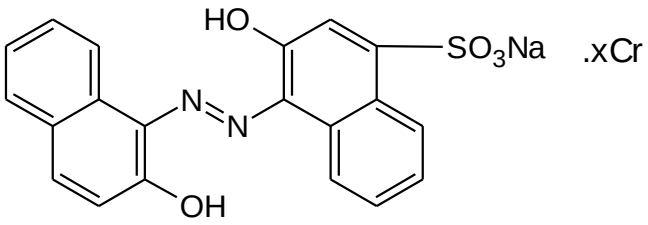
3.2 Levedura

Utilizou-se neste trabalho a cepa industrial liofilizada de *S. cerevisiae*, obtida da empresa Pak Gida Uretim ve Pazarlama A. S., número do lote: 357723-30.

3.3 Corante

O corante utilizado neste trabalho foi o azo corante Acid Blue 161 (AB 161), Figura 2, sendo um corante ácido solúvel, com pH natural de 4,50. Ele foi adquirido da empresa Aldrich Chemical Company Inc., com um Chemical Abstract Service (CAS) número: 12392-64-8, possuindo uma pureza de 40%, massa molecular de 416,39 g mol^{-1}.

Figura 2 - Estrutura química do corante Acid Blue 161.



Fonte: Aldrich Chemical Company Inc (Dyes Indicators & Intermediates 116 p. 1995).

Para os testes com o corante preparou-se uma solução estoque, diluindo-se 1 g do pó do corante em 1 L de água deionizada. Após ser homogeneizada, essa solução foi colocada em vidro âmbar e armazenada no escuro.

3.4 Teste de estabilidade do corante

A estabilidade do corante foi testada através de seu espectro visível conforme se variava o valor de pH da solução. Amostras de solução de corante com uma concentração de 100 µg mL^{-1} a diferentes valores de pH (2,50; 4,50; 6,50 e 8,50), foram analizadas em espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu Modelo 2401 - PC, com varreduras entre 200-800 nm, numa cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

3.5 Estudo da cinética de adsorção

Estudos cinéticos foram realizados utilizando 20 mL da solução de corante em pH 4,50 com uma concentração de 100 µg mL^{-1} em Erlenmeyer de 100 mL. Pesou-se 50 mg de massa seca dos materiais adsorventes testados, e em seguida colocou-se esses materiais em contato com a solução de corante durante 210 minutos a 293,15 K, com agitação constante de 40 rpm. Alíquotas da solução foram removidas a cada 30 minutos para análise em espectrofotómetro UV-Vis, fazendo varreduras de 200 até 800 nm. Antes de analisar as amostras no espectrofotometro, as soluções eram centrifugada durante 20 minutos a 4000 rpm para separar o material adsorvente do sobrenadante. Utilizou-se a Equação 1 para calcular a quantidade de corante adsorvido por cada material.

$$qe = \frac{V.(Co - Ce)}{W} \qquad (1)$$

onde *qe* é a quantidade de corante adsorvida pelo material adsorvente (µg mg^{-1}), *Co* é a concentração inicial do corante (µg mL^{-1}), *Ce* é a concentração final do corante remanescente (µg mL^{-1}), *V* é o volume da solução (mL) e *W* é a massa do adsorvente (mg).

Para uma melhor interpretação dos dados, utilizou-se os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem Lagergren (1898), Equação 2, e pseudo-segunda ordem Ho & McKay (1998) Equação 3.

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - kl.t \quad (2)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{ks.qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (3)$$

onde *t* é tempo (min), *qt* é a quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente em um determinado tempo *t* (µg mg^{-1}), *kl* é a constante da velocidade de adsorção da pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e *ks* é a taxa da constante da equação de pseudo-segunda ordem (mg μg^{-1} min^{-1}).

Muitas vezes os processos cinéticos são controlados pela difusão, onde ocorre a transferencia do adsorbato para a parte interna do adsorvente, ocorrendo assim uma penetração além da camada mais externa durante o processo de adsorção. Este processo é conhecido como difusão intrapartícula (ARAVINDHAN et al., 2007). Através da confirmação da ocorrencia da difusão é possível prever certas interações entre o adsorbato e o adsorvente. A equação proposta por Webber & Morris (1963), Equação 4, foi utilizado para determinar a ocorrência do processo de difusão.

$$qt = Kdi.t^{0,5} + C \quad (4)$$

onde *Kdi* é a taxa da constante de difusão intrapartícula (mg μg^{-1} $(min^{0,5})^{-1}$), e *C* é a constante da espessura da camada de difusão (µg mg^{-1}).

A difusão intrapartícula pode ocorrer simultaneamente com a adsorção de superfície, podendo não ser o fator controlador da sorção (SABER-SAMANDARI & HEYDARIPOUR 2015). Para conseguir estipular a ocorrencia desse fenomeno aplicou-se a Equação 5 desenvolvida por Boyd et al. (1947).

$$F = \frac{qt}{qe}$$

e (5)

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1 - F)$$

onde *F* é a fração do soluto adsorvido no tempo *t*, e *Bt* é uma função matemática de *F*.

Um gráfico de *Bt* vs *t* é feito, e se a regressão desse gráfico for linear com passagem pela origem, significa que a difusão intrapartícula é o processo dominante da adsorção (ARAVINDHAN et al., 2007). Desta forma, utilizou-se o segundo modelo matemático de Boyd, Equação 6, para se calcular os coeficientes da difusão intraparticula.

$$Di = \frac{r^2 . Bb}{\pi^2} \quad (6)$$

onde *Bb* é calculado do gráfico de *Bt* como uma função de *t*, *Di* é o coeficiente de difusão efetiva (cm^2 s^{-1}) do corante nos adsorventes, e *r* é o raio dos materiais adsorventes.

3.6 Estudo das isotermas

Para analisar os diferentes mecanismos de sorção realizou-se testes utilizando Erlenmeyer de 100 mL, com uma solução de corante com volume de 20 mL e concentração de 100 µg mL^{-1}. Variou-se o pH dessa solução (2,50; 4,50; 6,50 e 8,50), e também a massa dos adsorventes de 10 á 60 mg. Os frascos foram mantidos á temperatura constante de 293,15 K, com agitação de 40 rpm. Os materiais adsorventes ficaram em contato com a solução de corante por um período de 4 horas antes das analises em espectrofotometro UV-Vis. Todas as amostras foram centrifugadas á 4000 rpm por 20 minutos antes de cada analise no espectrofotometro.

Para uma melhor interpretação dos dados obtidos aplicou-se os modelos de Langmuir e Freundlich. O uso das isotermas de Langmuir e Freundlich ajuda a determinar se os mecanismos de adsorção são químicos ou físicos, além de indicar a existencia de uma interação forte ou fraca entre os sítios de ligação do adsorvente com o adsorbato (PEARCE et al., 2003).

O modelo de Langmuir baseia-se que a adsorção ocorre na superfície do adsorvente, onde apenas sítios específicos irão interagir com o adsorbato, ocupando assim um número finito de sítios, ocorrendo à formação de monocamadas (PODKOSCIELNY & NIESZPOREK, 2011). A Equação 7 mostra o modelo matemático de Langmuir (1918).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{l.qm} + \frac{Ce}{qm} \quad (7)$$

onde *l* é a afinidade entre o adsorbente e o adsorbato (mL mg^{-1}), e *qm* é a quantidade máxima de corante adsorvido (µg mg^{-1}).

Através do gráfico de *Ce*/*qe* vs. *Ce* é possivel encontrar os valores de *l* e *qm*. Com a Equação 8, proposta por McKay et al. (1982), é possivel calcular a constante de separação da adsorção, definido como *Rl*. Nesse modelo matemático se *Rl* = 0 a adsorção é irreversivel, *Rl* = 1 a adsorção é linear, *Rl* > 1 é uma adsorção desfavorável, e quando 0 < *Rl* < 1 indica que a adsorção é favoravel.

$$Rl = \frac{1}{1 + l.Co} \quad (8)$$

O modelo de Freundlich (1906), mostrado na Equação 9, propõe que os sítios de ligação do adsorvente são ocupados exponencialmente, formando multiplas camadas (SABER-SAMANDARI & HEYDARIPOUR, 2015). Isso indica também a heterogenicidade da superfície do material adsorvente, onde mais de um sítio de ligação irá interagir com o adsorbato, ocupando esses sítios de ligação de forma decrescente conforme a intensidade de interação entre adsorbato e adsorvente.

$$\ln qe = \ln Kf + \frac{1}{nf}.\ln Ce \quad (9)$$

onde *nf* é a constante de adsorção de Freundlich, e *Kf* é a constante da capacidade de sorção do sólido (mL mg^{-1}). Ao fazer o gráfico da regreção linear de ln*qe* vs. ln*Ce*, é possivel determinar os valores de *nf* e *Kf*.

3.7 Estudos termodinâmicos

Para avaliar se a adsorção é influenciada pela temperatura realizou-se os estudo termodinâmicos. Outra vantagem dos estudos termodinamicos é poder avaliar se a adsorção é uma reação espontanea, e se é um processo endotermico ou exotermico.

Os estudos termodinâmicos foram conduzidos variando a temperatura de 283,15 á 323,15 K. Utilizou-se uma solução de corante com concentração de 100 µg mL^{-1} em pH 4,50 utilizando uma quantidade fixa de massa de adsorvente de 50 mg. A Equação 10, proposta por van't Hoff foi utilizada para conseguir encontrar os valores das constantes termodinâmicas.

$$\ln Kts = \frac{\Delta s}{Rg} - \frac{\Delta H}{Rg}.\frac{1}{T}$$

e (10)

$$Kts = \frac{qe}{Ce}$$

onde *Rg* é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), *T* é a temperatura (K), *Kts* é a constante de equilibrio durante a variação de temperatura (mol g^{-1}), Δs é a entropia e ΔH é a entalpia.

Através do gráfico ln*Kts* vs. (1/*T*) é possível determinar os valores de entropia e entalpia, e consequentemente utilizando a Equação 11, é possível determinar os valores da energia livre de Gibbs ΔG.

$$\Delta G = \Delta H - (\Delta S.T) \quad (11)$$

Todos os testes de adsorção foram feitos em triplicatas, e para uma melhor confirmação dos dados obtidos utilizou-se o modelo matemático do desvio padrão (*DP*), Equação 12, para as analises obtidas na cinética, isoterma e termodinâmica. Quanto menores os valores de *DP* maior será a estimativa precisa dos dados, como é descrito por Gholizadeh et al. (2013).

$$DP = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{Qie - Qic}{Qie}\right)^2} \quad (12)$$

Qie e *Qic* são os valores experimentais calculados apartir do corante adsorvido por massa de material adsorvente (µg mg^{-1}), e *N* é o número de amostras experimentais realizadas.

3.8 Analises em espectrofotômetro FT-IR

Os materiais adsorventes e o corante foram analisados em espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) (modelo Shimadzu 8300) antes e após a adsorção, com o objetivo de confirmar as possíveis interações adsorbato/adsorvente, identificando os principais sítios de ligações, bem como podendo confirmar se a adsorção ocorre por um processo físico ou químico.

Para a realização dessas analise foram preparados sais de pellets usando 1 mg da amostra seca e 149 mg de KBr. As amostras foram então secadas á 378,15 K por 24 horas e em seguida foram prenssadas á 40 kN por 5 minutos, formando assim os pellets para analise. Realizou-se trinta e dois escaneamentos em cada pellets através do espectrofotometro FT-IR, com um alcance de 400 á 4000 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1}.

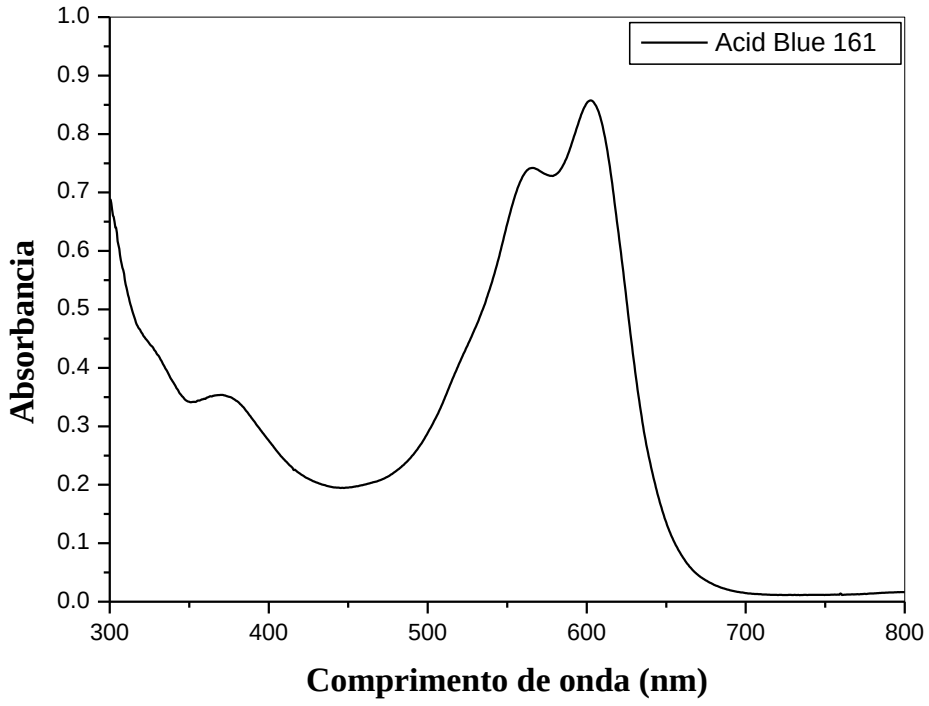
Todos os gráficos, figuras químicas e calculos realizados neste trabalho foram feitos utilizando os softwares Origin 6.10, ACD/ChemSketch e SciDAVis 1.D005.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes de estabilidade do corante

O corante não apresentou mudança em seu espectro conforme se alterava o pH, podendo ser considerado um corante estável, não apresentando ponto isobéstico ou efeito batocrômico e hipsocrômico. No entanto, o corante mostrou três grupos cromóforos, uma na gama de 563,55 nm, um menor na gama de 373,92 nm e a um máximo na gama de 603,82 nm, como é mostrado na Figura 3. Assim, a análise dos dados de espectrofotometria de UV-vis pode ser interpretado por um desses três pontos cromóforos. Certos grupos funcionais reativos podem absorver comprimentos de onda diferentes no espectro visível, por consequência, eles têm mais do que um ponto de cromóforo (MITTER & CORSO, 2013).

Figura 3 - Espectro visível do corante Acid Blue 161, com concentração de 100 µg mL^{-1}.

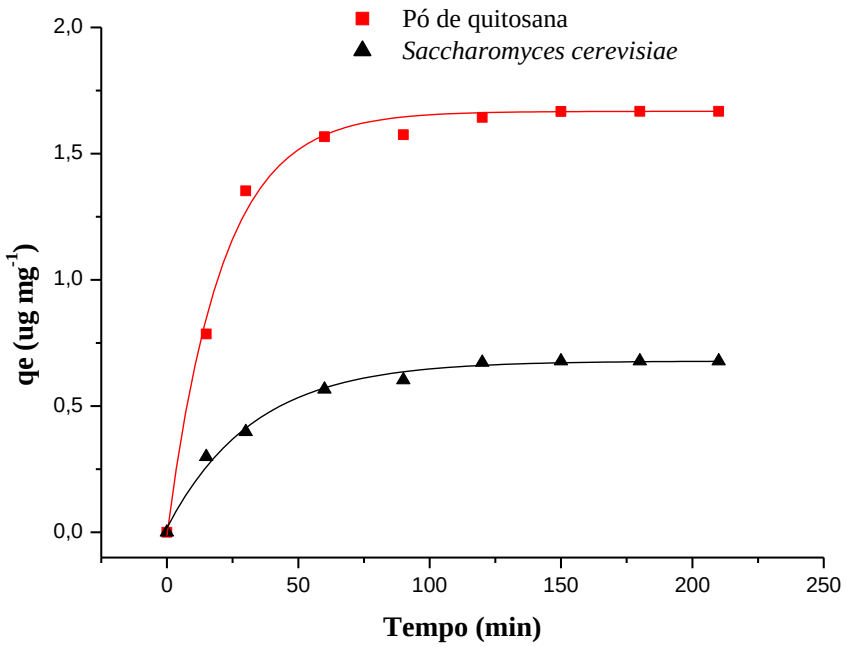


Fonte: O autor.

4.2 Estudo da cinética de adsorção

Os estudos cinéticos mostraram que o $qe_{(exp)}$ do pó de quitosana atingiu o equilíbrio em 180 minutos, mostrado na Figura 4, já as células de levedura alcançaram o equilíbrio em 150 minutos, apresentando um equilíbrio de sorção mais rápido que o pó de quitosana. Em um processo industrial, o tempo de retenção do efluente é uma propriedade importante, sendo que quanto menor o período de retenção mais eficiente é a aplicação da técnica (KUAI et al., 1999).

Figura 4 - Gráfico da cinética de adsorção do corante pela levedura e o pó de quitosana (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).

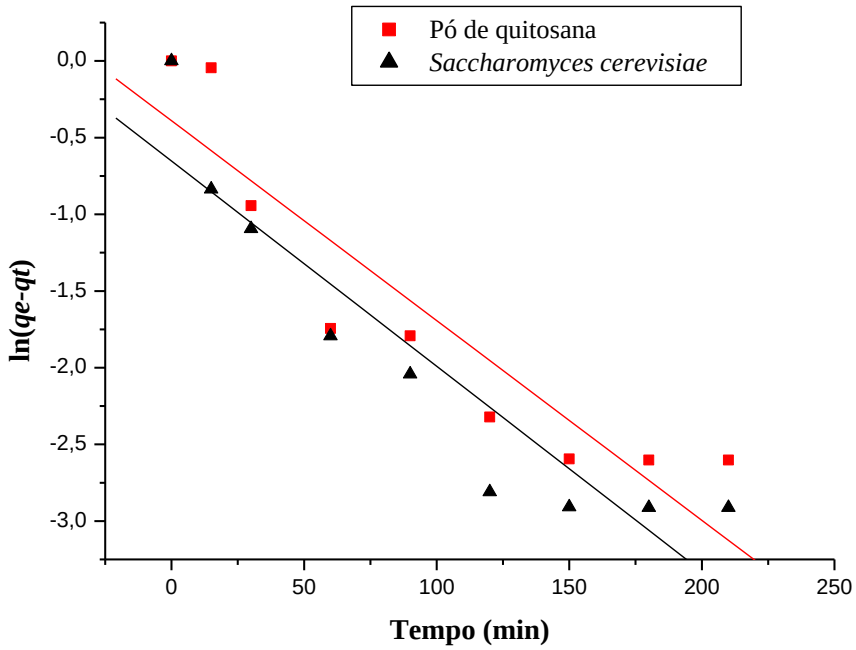


Fonte: O autor.

Apesar do menor tempo de equilíbrio da *S. cerevisiae*, o valor de $qe_{(exp)}$ do pó de quitosana foi muito superior ao da levedura, indicando que o pó de quitosana tem uma maior capacidade em adsorver o corante. Ao fazer a regressão linear dos gráficos de Pseudo-primeira ordem (*ln(qe-qt)* vs *t*) mostrado na Figura 5, e Pseudo-segunda ordem (*(t/qt)* vs *t*) na Figura 6, é possível encontrar os valores das constantes de ambos os

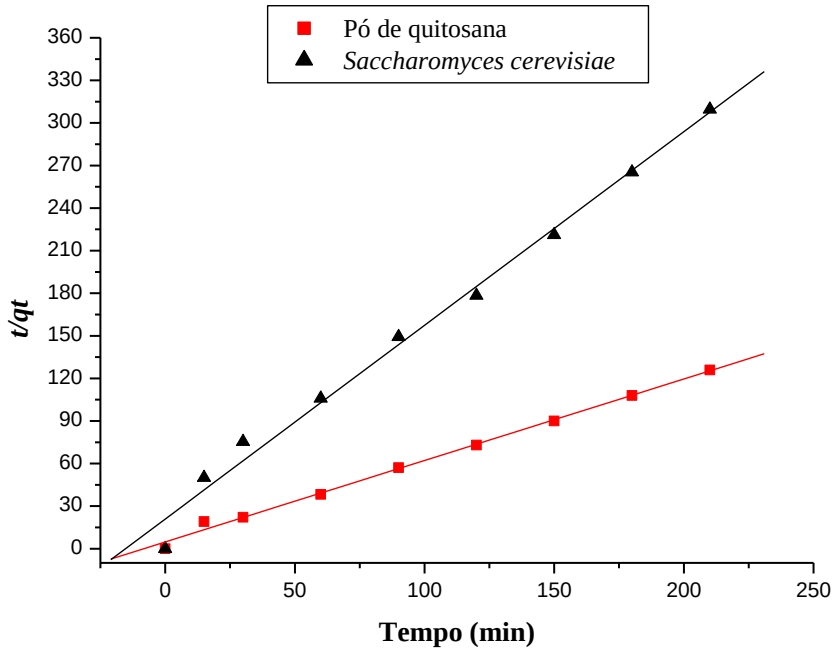
modelos matemáticos, podendo estabelecer qual dos dois modelos cinéticos a adsorção está seguindo.

Figura 5 - Gráfico da regressão linear do modelo de Pseudo-primeira ordem (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).



Fonte: O autor.

Figura 6 - Gráfico da regressão linear do modelo de Pseudo-segunda ordem (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).



Fonte: O autor.

Apesar da diferença na capacidade de corante adsorvido, ambos os materiais adsorventes melhor se ajustaram ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem. Isso é possível de ser confirmado pelos valores do coeficiente de correlação, sendo maiores no modelo de Pseudo-segunda ordem, e pelos valores do $qe_{(exp)}$ serem mais próximos com os valores do $qe_{(cal)}$ no modelo de Pseudo-segunda ordem, como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados dos estudos cinéticos

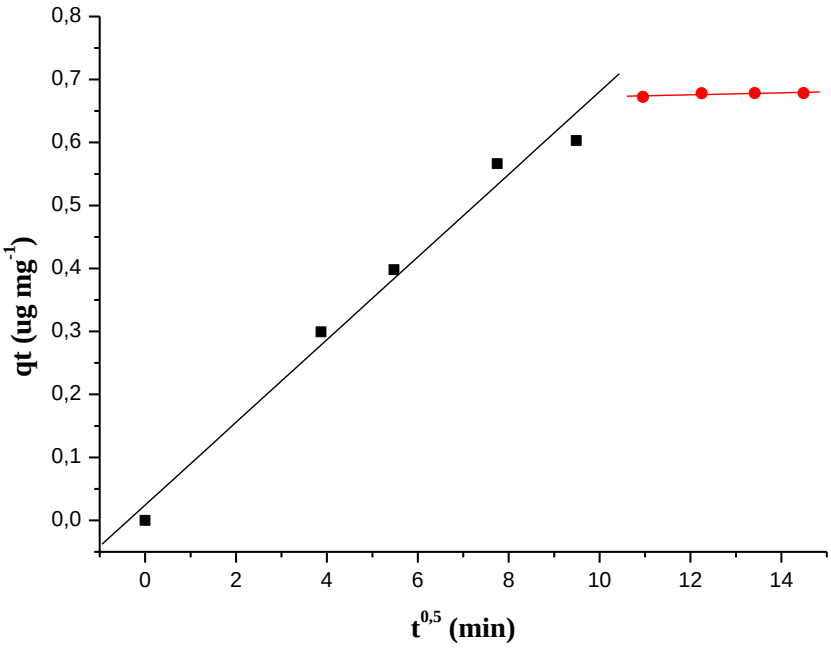
Pseudo-primeira ordem	$qe_{(exp)}$ (µg mg^{-1})	*kl* (min^{-1})	$qe_{(cal)}$ (µg mg^{-1})	R^2	*DP*
S. cerevisiae	1,248	0,010	0,820	0,827	0,570
Pó de quitosana	1,667	0,013	0,677	0,922	0,437
Pseudo-segunda ordem	$qe_{(exp)}$ (µg mg^{-1})	*ks* (mg μg^{-1} min^{-1})	$qe_{(cal)}$ (µg mg^{-1})	R^2	*DP*
S. cerevisiae	1,248	0,034	1,407	0,982	5,722
Pó de quitosana	1,667	0,069	1,741	0,998	2,886

Fonte: O autor

O processo de adsorção quando segue o modelo de Pseudo-segunda ordem, indica que a adsorção ocorre por um processo de interação química por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorbato e adsorvente (NANDI et al., 2009).

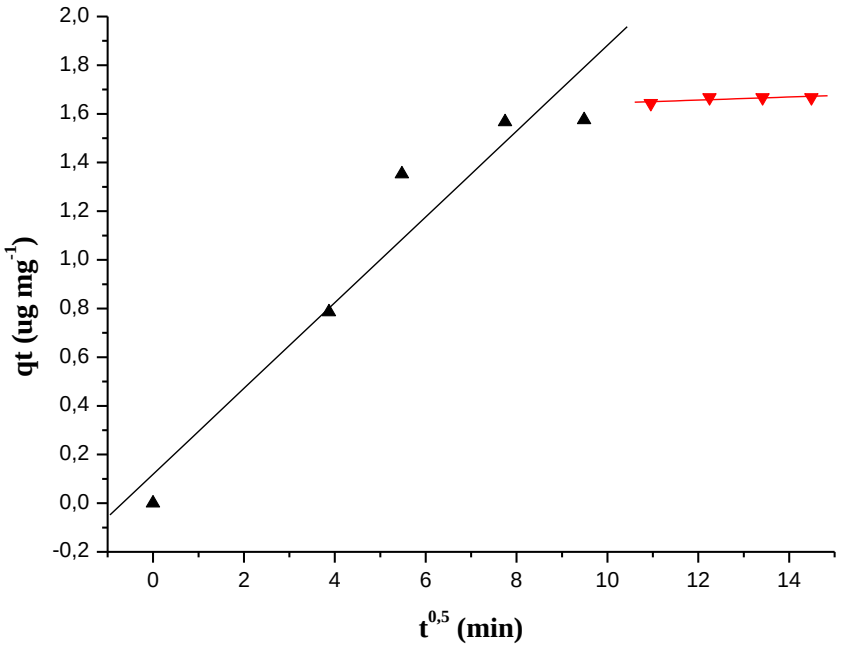
Ao fazer o gráfico de *qt* vs. $t^{0,5}$ é possível ver duas regiões lineares em ambos os materiais adsorventes, essas regiões representam a penetração do corante no adsorvente. Sendo que a primeira camada é a superfície do material e a segunda camada já ocorre uma difusão, como é mostrado na Figura 7 e 8.

Figura 7 - Gráfico da difusão intrapartícula na *S. cerevisiae* (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).



Fonte: O autor.

Figura 8 - Gráfico da difusão intrapartícula no pó de quitosana (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).

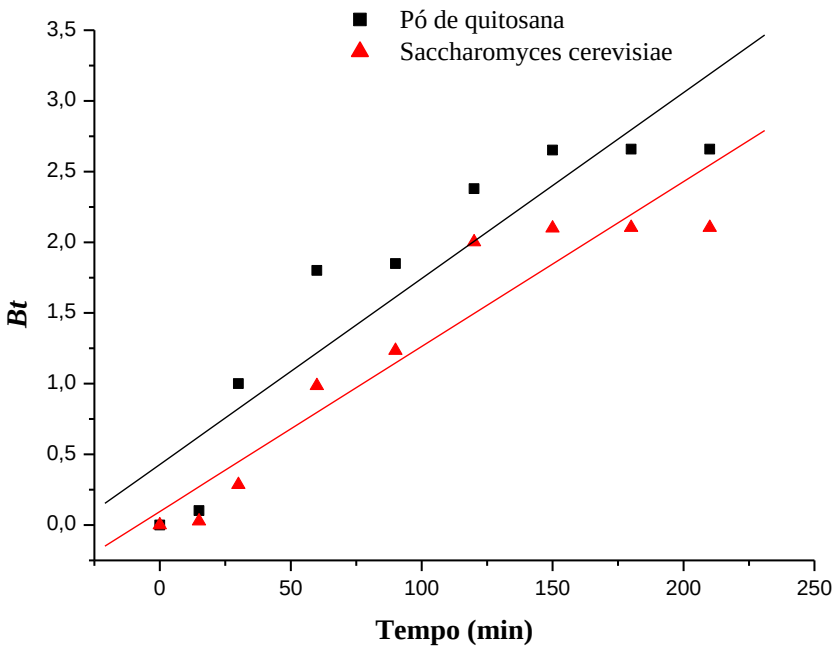


Fonte: O autor.

Desta forma é possível confirmar a ocorrência da difusão intrapartícula, ou seja, o corante penetra no interior do material adsorvente. É possível constatar também que por formar apenas uma segunda reta de adsorção a difusão ocorre na camada de macro poro para ambos os materiais. As regiões da difusão intrapartícula começam na camada limite inicial, seguida pelas camadas de macro, meso e micro poro (HO & MCKAY, 1998).

O gráfico da equação de Boyd, Figura 9, mostrou que a reta da regressão linear não atravessa a origem na adsorção da levedura e do pó de quitosana, logo a difusão não é o processo controlador da sorção nesses materiais. Provavelmente os principais sítios de ligação com o corante estão presentes nas superfícies dos materiais, logo a sorção de superfície é o processo controlador da adsorção.

Figura 9 - Gráfico da função de Boyd (Acid Blue 161 com concentração de 100 µg mL^{-1}, 50 mg de massa do adsorvente, 293,15 K de temperatura, 40 rpm de agitação, volume total da solução de 20 mL e com tempo de contato máximo de 210 minutos).



Fonte: O autor.

Esse resultado é confirmado com os valores de *Di* obtidos, onde o pó de quitosana obteve valores de 1,043 x 10^{-7} cm^2 s^{-1}, e a levedura 7,383 x 10^{-10} cm^2 s^{-1}, indicando que a maior parte da interação entre o corante e os adsorventes ocorre em suas superfícies. Quando os valores de *Di* permanecem na ordem de 10^{-11} cm^2 s^{-1} isso mostra que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula, porém quando os valores de *Di* são superiores á 10^{-11} cm^2 s^{-1} significa que provavelmente a adsorção esteja ocorrendo em maior parte apenas na superfície do adsorvente (SINGH et al., 2003).

4.3 Estudo das isotermas

Os resultados das isotermas mostraram que independente do valor de pH da solução a adsorção utilizando os materiais testados se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 Resultados das isotermas variando os valores de pH da solução de corante

pH	*S. cerevisiae*	Isoterma de Langmuir					Isoterma de Freundlich			
		Rl	*qm*	*l*	R^2	*SD*	*Kf*	*nf*	R^2	*DP*
2,5		0,171	1,299	0,044	0,932	0,639	$3,3 \times 10^{-4}$	0,301	0,982	0,186
4,5		0,444	0,161	0,011	0,979	5,082	$8,3 \times 10^{-5}$	0,534	0,981	0,143
6,5		0,540	0,106	0,007	0,858	2,530	$7,9 \times 10^{-12}$	0,171	0,923	0,138
8,5		0,400	0,059	0,013	0,981	6,705	$1,3 \times 10^{-7}$	0,284	0,992	0,148
pH	Pó de quitosana	Isoterma de Langmuir					Isoterma de Freundlich			
		Rl	*qm*	*l*	R^2	*SD*	*Kf*	*nf*	R^2	*DP*
2,5		0,395	10,30	0,013	0,800	0,380	0,187	1,022	0,996	0,128
4,5		0,206	3,525	0,035	0,955	0,534	0,219	1,589	0,978	0,149
6,5		0,378	1,909	0,015	0,950	1,074	$9,1 \times 10^{-4}$	0,457	0,974	0,189
8,5		0,412	0,806	0,013	0,917	3,398	$1,1 \times 10^{-5}$	0,330	0,957	0,113

Fonte: O autor

A isoterma de Freundlich indica que durante o processo de adsorção mais de um sítio do adsorvente pode estar interagindo com o corante, não acontecendo uma ligação entre sítios específicos. Esse resultado é corroborado pela composição heterogênea da parede celular da levedura e do pó de quitosana. A parede celular da *S. cerevisiae* é composta por quitina, manoproteínas e glucanos (LIPKE & OVALLE, 1998). O pó de quitosana apresenta uma grande quantidade de monômeros, possuindo diversos pontos de ligação como grupos OH e NH_2 (DILARRI et al., 2016b).

A isoterma de Freundlich confirma também que a adsorção nesses dois adsorventes ocorre formando múltiplas camadas, ocorrendo interações laterais durante a adsorção. O pH ácido provavelmente influencia no aumento das camadas de ligação, já que é neles que os valores obtidos de *Kf* e *nf* foram maiores.

Apesar da adsorção não seguir o modelo de Langmuir é possível observar que os valores de *qm* do pó de quitosana e da levedura são maiores nos pH mais ácidos, que são o 2,50 e 4,50. Esse resultado confirma que a adsorção é mais eficiente em um pH ácido, aumentando a interação entre o corante e o material adsorvente. O pH ácido da solução de corante pode acarretar em uma protonação dos sítios de ligação do material adsorvente, além de aumentar a interação por pontes de hidrogênio na solução, facilitando a adsorção (MENDES et al., 2015).

Os valores de *qm* do pó de quitosana foram superiores aos da levedura em todos os experimentos, confirmando assim sua maior capacidade em adsorver o corante da solução.

Todos os valores de *Rl* obtidos mostraram que a adsorção é favorável, mesmo alterando o pH da solução. Apesar de a sorção ser menor nos pH 6,50 e 8,50, é possível afirmar que ambos os adsorventes apresentavam afinidade com o corante mesmo nestes valores de pH.

4.4 Estudos termodinâmicos

Os estudos termodinâmicos mostraram que ambos os adsorventes são influenciados pela temperatura, ou seja, quanto maior for à temperatura da solução mais eficiente será a adsorção. O pó de quitosana e a *S. cerevisiae* não apresentaram nenhuma mudança ou deformação durante o aumento de temperatura, porém é relatado por Suteu et al. (2013), a biomassa de *S. cerevisiae* tende a se deteriorar á 318,15 K, diminuindo muito sua capacidade de sorção. No entanto não foi observado esse fenômeno neste estudo. Está divergência deve-se provavelmente devido ao uso de diferentes cepas em cada um dos trabalhos, apresentando consequentemente resultados diferentes (DILARRI et al., 2016a).

Os valores positivos de entalpia, como são mostrados na Tabela 3, confirmam que a adsorção é um processo endotérmico para ambos os materiais adsorventes testados. Os valores positivos de entropia indicam uma aleatoriedade nas ligações da interface sólido-solução, mostrando que mais de um local de ligação está atuando no adsorvente (DILARRI et al., 2016a). Isso também é um indicativo de interação com sítios heterogêneos, corroborando com os dados obtidos nas isotermas.

Tabela 3 Valores das constantes termodinâmicas dos adsorventes testados

	ΔS	ΔH	ΔG			
	(kJ mol^{-1} K^{-1})	(kJ mol^{-1})	(kJ mol^{-1})			
			283,15 K	293,15 K	303,15 K	323,15 K
Pó de quitosana	0,0015	7,461	7,036	7,021	7,006	6,976
S. cerevisiae	0,065	31,360	12,955	12,305	11,655	10,355

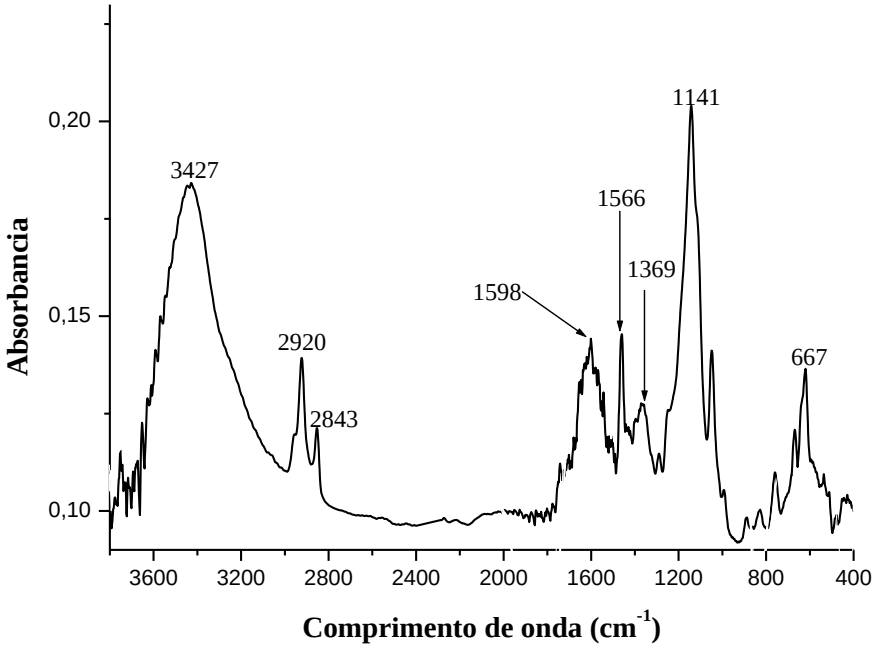
Fonte: O autor

Ao observar os valores da energia livre de Gibbs é possível ver que ela diminui conforme aumenta a temperatura, isso é uma confirmação que a adsorção entre o corante AB 161 e o pó de quitosana, e a *S. cerevisiae* é uma reação espontânea. Isso confirma também que o corante possui uma alta afinidade com o pó de quitosana e a *S. cerevisiae*.

4.5 Analises em espectrofotômetro FT-IR

O espectro FT-IR do corante, mostrado na Figura 10, apresentou picos intensos nas regiões 1369, 1141 e 667 cm^{-1}, que indicam vibrações de ligações –C–H, –C=C–, e =C–C em anéis aromáticos. A banda na região 1566 cm^{-1} indica a vibração da ligação azo –N=N– presente na molécula do corante. A banda 1598 cm^{-1} é o estiramento de ligação azo com um grupo –CH.

Figura 10 - Gráfico do espectro FT-IR do corante Acid Blue 161.

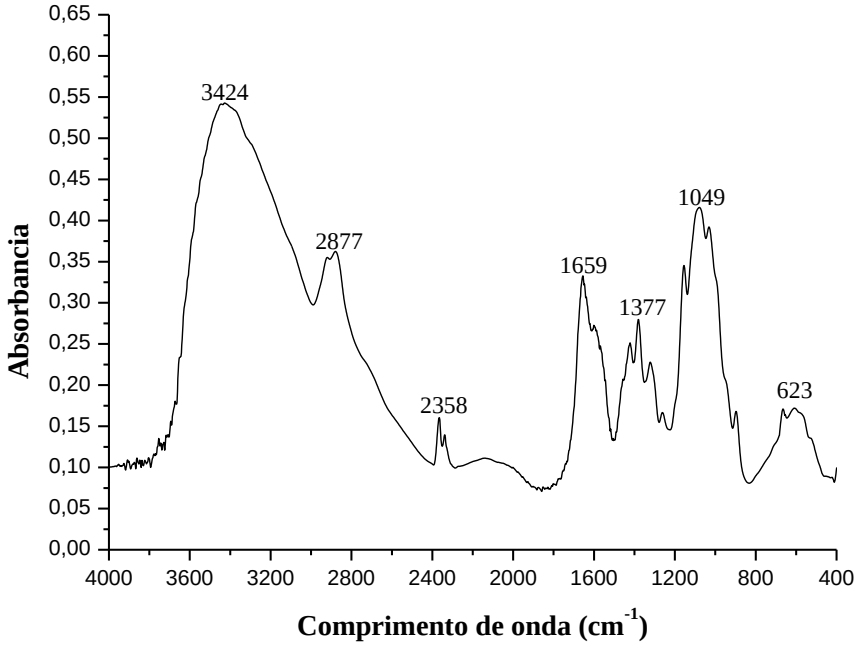


Fonte: O autor.

Esse espectro corrobora com a molécula química do corante. As bandas na região 3427, 2920 e 2843 cm^{-1} são vibrações de grupos aminas, e resíduos de carbono do ar.

Ao observar o espectro FT-IR do pó de quitosana, mostrado na Figura 11, é possível ver uma grande intensidade na banda 1049 cm^{-1}, que indica a vibração de grupos –C–O, presentes nos monômeros do biopolímero. Outras bandas intensas estão na região 1659 e 1377 cm^{-1}, que são ligações com grupos químicos $–NH_2$ e $–CH–NH_2$. Outra banda nesse espectro que se destaca é na região 623 cm^{-1}, sendo o estiramento da ligação –C–OOH.

Figura 11 - Gráfico do espectro FT-IR do pó de quitosana.

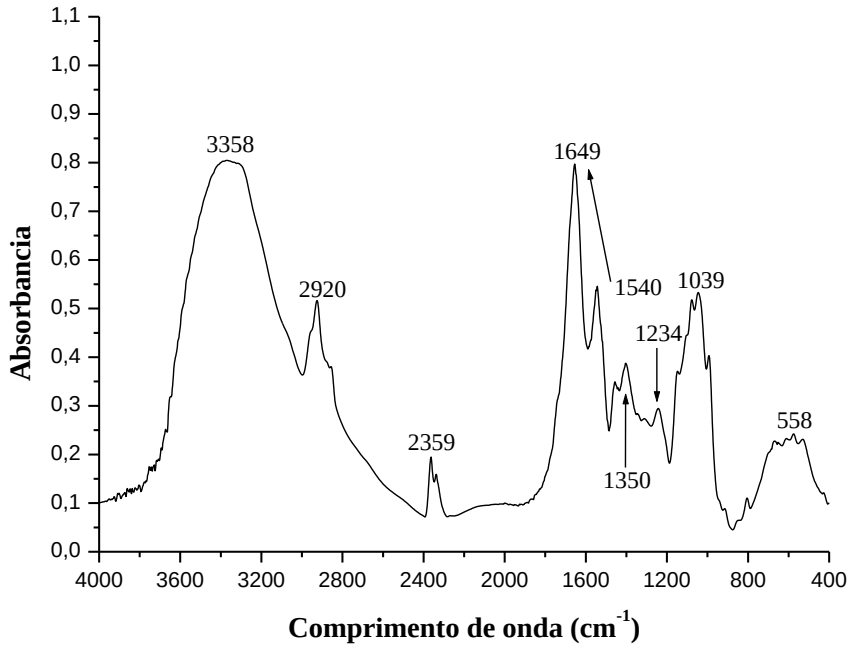


Fonte: O autor.

As bandas 3424 cm^{-1} são grupos aminas primárias livres. As bandas na região 2877 e 2358 cm^{-1} são resíduos de CO_2 presentes no ambiente. O espectro da quitosana obtido neste trabalho foi muito similar com outros já relatados por Ko et al. (2012) e Carneiro et al. (2014), corroborando assim com a caracterização realizada nesta analise.

O espectro FT-IR da *S. cerevisiae*, mostrado na Figura 12, apresentou duas bandas intensas na região 1540 á 1649 cm^{-1}, essa região é a vibração do grupo amido R–NH–C–O–CH_3, presente na quitina da parede celular da levedura. O pico na região 1350 cm^{-1} é o estiramento da ligação –C–NH, sendo este também um grupo químico pertencente á molécula de quitina da parede celular da levedura. A banda 1234 cm^{-1} representa a vibração da ligação –C=O. O pico na região 1039 cm^{-1} é a vibração de grupos –C–O, típico de açucares presentes na parede celular da levedura (DILARRI et al., 2016a). A banda na região 558 cm^{-1} são ressonância da presença de grupos –C–N–C encontrado nas proteínas da membrana e parede celular da levedura (DILARRI et al., 2016a).

Figura 12 - Gráfico do espectro FT-IR da levedura *S. cerevisiae*.



Fonte: O autor.

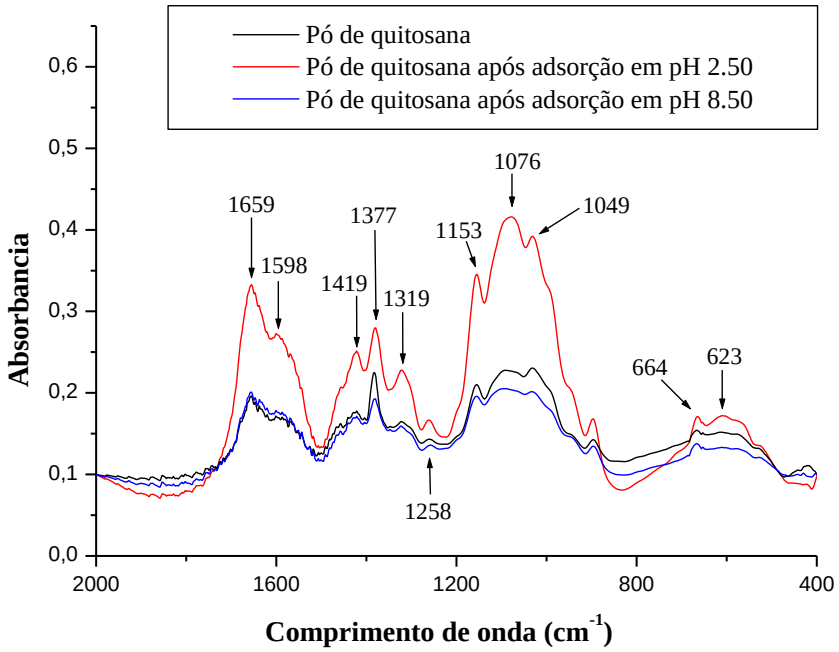
A banda 2359 e 2920 cm^{-1} são resíduos de gás carbônico atmosférico e grupos –CH livres. O pico na região 3358 cm^{-1} indica grupos aminas livres. Destaca-se nessa caracterização a grande presença de grupos químicos relacionados com a quitina da parede celular da levedura. Essa presença de grupos relacionados com a quitina, bem como grupos presentes em açucares e proteínas da parede e membrana celular são relatados também no trabalho realizado por Suteu et al. (2013).

Ao realizar as analises em espectrofotômetro FT-IR após a adsorção em pH 2,50 e 8,50, pode-se perceber certas alterações nos espectros. O espectrofotômetro FT-IR é uma ferramenta muito útil na identificação dos mecanismos de adsorção, podendo confirmar se a adsorção ocorre através de um processo químico ou físico (MONASH & PUGAZHENTI, 2009).

Ao observar os espectros do pó de quitosana após a adsorção em ambos os pH, como é mostrado na Figura 13, é possível ver que o espectro após a adsorção em pH 8,50 não apresenta nenhuma alteração quando comparado com o espectro antes da adsorção. Até a intensidade de suas bandas é muito similar com o espectro antes da adsorção, isso confirma a ocorrência de uma fisissorção. O espectro FT-IR é como uma impressão digital da molécula, sua alteração indica que uma nova interação química ou

quebra da molécula ocorreu (DILARRI et al., 2016a). Assim, essa não alteração da molécula do pó de quitosana após a adsorção em pH 8,50 confirma os resultados obtidos nas isotermas mostrando que nós pH alcalinos provavelmente esteja ocorrendo uma adsorção por forças de van der Waals.

Figura 13 - Gráfico do espectro FT-IR do pó de quitosana antes e após a adsorção do corante AB 161 em pH 2,50 e 8,50.



Fonte: O autor.

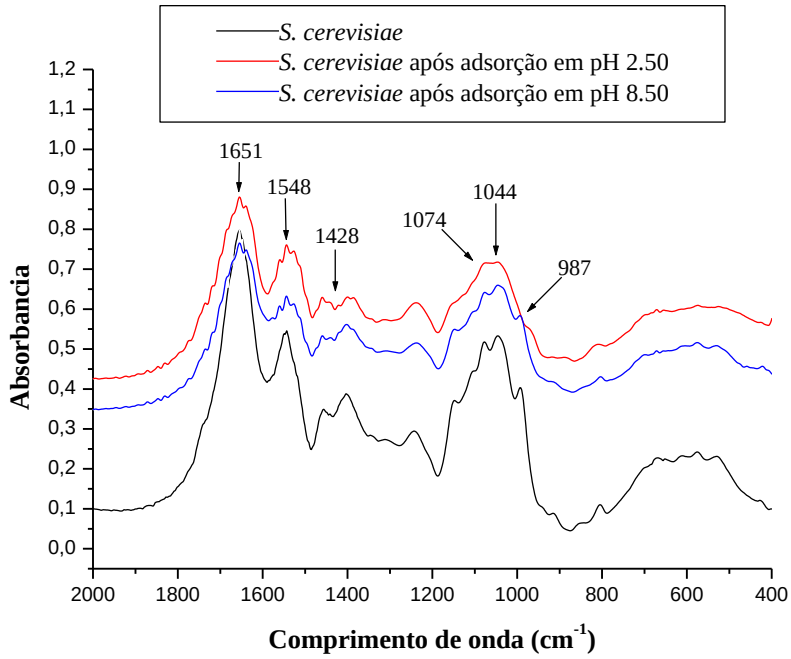
A adsorção física se caracteriza por apresentar baixa afinidade adsorbato/adsorvente, apresentando menor força de interação quando comparado com a adsorção química (MORÃO et al., 2016). Esse resultado explica porque os piores resultados da adsorção foram quando o pH do meio era 6,50 e 8,50.

Quando se observa o espectro do pó de quitosana após a adsorção em pH ácido é possível ver maior intensidade nos seus picos, além de apresentar novas bandas e algumas deformações em certas regiões. As bandas 1659 e 1377 cm^{-1} apresentaram uma maior intensidade, indicando que está ocorrendo alguma interação nessa região, que é a vibração do grupo químico –C–NH_2. O pico na região 1598 cm^{-1} é uma deformação, presente apenas no espectro do pó de quitosana após a adsorção no pH 2,50, que representa o estiramento da molécula –NH_3^+, sendo este um grupo protonado presente

nos monômeros da quitosana. Uma das vantagens da adsorção em pH ácido é a possível protonação de certos sítios de interação do adsorvente, aumentando a eficiência de sorção (MENDES et al., 2015). As bandas 1419 e 1319 cm^{-1} também apresentaram uma alta intensidade. Os picos 1153 e 1076 cm^{-1} são deformações singulares presentes apenas no espectro FT-IR do pó de quitosana após a adsorção em pH 2,50, sendo estas bandas a vibração de grupos sulfônicos presentes na molécula de corante, que provavelmente estão interagindo por ligações químicas com o pó de quitosana. A banda 1049 cm^{-1} corresponde a ligações de grupos –C–C em cadeias cíclicas ou anéis aromáticos, provavelmente pertencentes á molécula do corante. As bandas 1258, 664 e 623 cm^{-1} apresentaram também leves deformações e uma maior intensidade, indicando uma possível interação com o corante nessas regiões. Devido aos íons H^{+} presentes nas soluções ácidas é provável que esteja ocorrendo interações por pontes de hidrogênio, justificando as leves deformações e maiores intensidades nas bandas, como é relatado por Mendes et al. (2015). Desta forma é possível confirmar que está ocorrendo uma quimiossorção em pH ácido, corroborando com os dados obtidos nos estudos das isotermas.

Ao analisar o espectro FT-IR da levedura antes e após a adsorção nos pH 2,50 e 8,50, mostrados na Figura 14, é possível ver que assim como o pó de quitosana, em pH alcalino não houve nenhuma alteração no espectro. Pode se observar pequenos aumentos de intensidade, porém ainda assim o espectro manteve-se similar ao espectro antes da adsorção, podendo concluir que a adsorção em pH alcalino ocorre por um processo físico. Esse resultado é similar com o pó de quitosana e é corroborado pelos dados obtidos nos estudos das isotermas.

Figura 14 - Gráfico do espectro FT-IR da *S. cerevisiae* antes e após a adsorção do corante AB 161 em pH 2,50 e 8,50.



Fonte: O autor.

O espectro FT-IR da *S. cerevisiae* após a adsorção em pH 2,50 mostrou certas singularidades, além de apresentar bandas mais intensas. A banda na região 1651 cm^{-1} manteve o mesmo padrão, sendo um pouco mais intensa no pH 2,50. É possível ver algumas mudanças no pico 1548 cm^{-1}, bem como uma maior intensificação. Essa região representa o estiramento da ligação –N–H, indicando uma possível interação com o corante. A banda na região 1428 cm^{-1} mostra uma distinta diferença dos demais espectros. Essa região representa o estiramento da ligação –C–N, que é um provável sítio de ligação com o corante. Em pH ácido os grupos aminas e amidas tendem a ficar protonados, permitindo a interação química com outras moléculas presentes na solução (MENDES et al., 2015). Provavelmente esse é um sítio de interação entre a levedura e o corante AB 161.

Os picos nas regiões 1074 e 1044 cm^{-1} apresentaram também mudanças quando comparado com os outros dois espectros. Essa região é a vibração do grupo –R–C–NH_2, que pertence provavelmente à quitina parede celular da levedura, e provavelmente deve estar atuando como um sítio de ligação com o corante. Provavelmente a quitina é o principal sítio de interação adsorbato/adsorvente com o corante. Sharma et al. (2011)

relata o potencial de uso de biomassa de fungo na adsorção de corantes, sendo que sua parede celular constituída de quitina é o principal sítio de ligação com o corante. Desta forma é natural que a quitina se destaque como sítio de ligação.

Outra mudança no espectro é vista na região 987 cm^{-1}, está banda está associada com açucares presentes na membrana e parede celular da levedura, que podem estar interagindo com o corante, gerando essa deformação. Com esses resultados obtidos nas analises de espectrofotômetro FT-IR, juntamente com os dados alcançados nos estudos das isotermas, é possível afirmar que em pH ácido está ocorrendo uma quimiossorção entre a levedura *S. cerevisiae* e o corante AB 161.

5 CONCLUSÃO

O corante não sofreu alterações em seu espectro conforme mudava os valores de pH da solução, se mostrando assim estável. O corante também apresentou três pontos cromóforos em seu espectro, permitindo a analise de sua remoção com a quantificação de qualquer um desses três pontos, sendo que neste trabalho utilizou-se o comprimento de onda máximo em 603,82 nm.

Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção alcança o equilíbrio mais rapidamente na levedura *S. cerevisiae*, porém o pó de quitosana apresentou uma maior capacidade adsortiva que a levedura. Os estudos cinéticos confirmaram também que ambos os matérias alcançam o equilíbrio em menos de 180 minutos, sendo essa uma importante propriedade em um tratamento de efluente. Os estudos cinéticos mostraram também que as duas adsorções melhor se ajustam ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.

As analises da difusão intrapartícula provou que ocorre a penetração do corante na levedura e no pó de quitosana, porém esse não é o processo controlador da sorção, sendo assim a adsorção ocorre principalmente na superfície dos adsorventes.

Os estudos das isotermas mostraram que a adsorção teve um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, mesmo alterando o pH das soluções, para ambos os materiais adsorventes. Podendo concluir que a adsorção ocorre por formação de múltiplas camadas e interações laterais. Os resultados obtidos das constantes de Langmuir indicaram também que em todos os pH a adsorção é favorável, apresentando uma forte interação entre o corante e os dois materiais adsorventes. Foi possível comprovar também que o pó de quitosana apresenta uma maior capacidade adsortiva, conseguindo remover o corante mais eficientemente da solução que a levedura *S. cerevisiae*.

Os estudos termodinâmicos confirmaram que para ambos os materiais adsorventes a adsorção é uma reação espontânea e endotérmica. Os estudos termodinâmicos comprovaram também que a adsorção é influenciada pela temperatura, sendo que quanto maior for à temperatura mais eficiente será a adsorção para ambos os adsorventes.

A caracterização em espectrofotômetro FT-IR mostrou os principais grupos químicos do corante e dos dois adsorventes testados. Foi possível comprovar também através das analises em espectrofotômetro FT-IR que em pH ácido está ocorrendo uma quimiossorção do corante pelo pó de quitosana e pela *S. cerevisiae*, devido a mudança e deformações dos espectros. Porém em pH alcalino concluiu-se que está ocorrendo uma

interação mais fraca por fisissorção, entretanto não houve nenhuma alteração nos espectros do pó de quitosana e da *S. cerevisiae*. Essas analises ajudaram a também a confirmar os resultados obtidos nos estudos das isotermas. Pode-se concluir dessa forma que o pH influencia diretamente na adsorção, sendo mais eficiente em pH ácido.

Ambos os adsorvente provaram ser bons materiais adsorventes, porém devido a maior capacidade de sorção, praticidade de uso e rápida decantação, conclui-se que o pó de quitosana é um adsorvente muito mais eficiente e aplicável para se tratar efluentes contaminados por corantes têxteis, sendo uma possível alternativa na biorremediação e tratamento desses compostos.

6 BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317-322, 2014.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green algae *Caulerpa scalpelliformis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 68-76, 2007.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites, II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.

BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 553-557, 2006.

CARNEIRO, L. A. B. C.; COSTA-SILVA, T. A.; SOUZA, C. R. F.; BACHAMANN, L.; OLIVEIRA, W. P.; SAID, S. Immobilization of lipases produced by the endophytic fungus *Cercospora kikuchii*on chitosan microparticles. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, p. 578-586, 2014.

DILARRI, G.; ALMEIDA, E. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 269, 2016a.

DILARRI, G.; MENDES C. R.; MARTINS, A. O. Síntese de biofilmes de quitosana reticulados com tripolifosfato atuando como agente quelante na fixação de nanopartículas de prata. **Ciência & Engenharia**, v. 25, n. 1, p. 97-103, 2016b.

FREUNDLICH, H. (1906). Adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 40, p. 1361-1368, 1906.

FURLAN, F. R.; SILVA, L. G.; MORGADO, A. F.; SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M. Removal of reactive dyes from aqueous solution using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. **Resource, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 283-290, 2010.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GHOLIZADEH, A.; KERMANI, M.; GHOLAMI, M.; FARZADKIA, M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 11, p. 29, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HOSSEINI, S. D.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Decomposition and discoloration of synthetic dyes using hot/liquid (subcritical) water. **Water Research**, v. 44, p. 1900-1908, 2010.

JADHAV, J. P.; PHUGARE, S. S.; DHANVE, R. S.; JADHAV, S. B. Rapid biodegradation and decolorization of Direct Orange 39 (Orange TGLL) by an isolated bacterium *Pseudomonas aeruginosa* strain BCH. **Biodegradation**, v. 21, p. 453-463, 2010.

KO, Y. G.; LEE, H. J.; SHIN, S. S.; CHOI, U. S. Dipolar-molecule complexed chitosan carboxylate, phosphate and sulphate dispersed electrorheological suspensions. **Soft Matter**, v. 23, p. 6273-6279, 2012.

KUAI, L.; KERSTENS, W.; CUONG, N. P.; VERSTRAETE, W. Treatment of domestic wastewater by enhanced primary decantation and subsequent naturally ventilated trickling filtration. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 113, p. 43-62, 1999.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe. Kung-liga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1368, 1918.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LIPKE, P. N.; OVALLE, R. Cell wall architecture in yeast: New structure and new challenge. **Journal of Bacteriology**, v. 180, p. 3735-3740, 1998.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin: Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3043, 1982.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Application of biomass *Saccharomyces cerevisiae* as adsorption agent of dye Direct Orange 2GL and possible interactions mechanisms adsorbate/adsorbent. **Materia (Rio de Janeiro)**, v. 20, p. 898-908, 2015.

MITTER, E. K.; CORSO, C. R. Acid dye biodegradation using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized with polyethyleneimine-treated sugarcane bagasse. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, p. 1391-1398, 2013.

MONASH, P.; PUGAZHENTI, G. Adsorption of Crystal Violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. **Adsorption**, v. 15 p. 390-405, 2009.

MORÃO, L. G.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. An approach to textile dye removal using sawdust from *Aspidosperma polyneuron*. **International Journal of Environmental Studies**, v. 74, p. 75-85, 2016.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 387-395, 2009.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. **Dyes and Pigments**, v. 58, p. 179-196, 2003.

PODKOSCIELNY, P.; NIESZPOREK, K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 282-291, 2011.

PRIYA, E. S.; SELVAN, P. S.; UMAYAL A. N. Biodegradation studies on dye effluents and selective Remazol dyes by indigenous bacterial species through spectral characterization. **Desalination and Water treatment**, v. 55, p. 241-251, 2015.

SABER-SAMANDARI, S.; HEYDARIPOUR, J. Onion membrane: An efficient adsorbent for decoloring of wastewater. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 13, p. 16, 2015.

SALLES, P. T. F.; PELEGRINI, N. N. B.; PELEGRINI, R. T. Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151-195, 2011.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINHA, S.; TONDON, G. S.; GOSH, D. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1965–1976, 2003.

SUTEU, D.; BLAGA, A. C.; DIACONU, M.; MALUTAN, T. Biosorption of reactive dye from aqueous media using *Saccharomyces cerevisiae* biomass. Equilibrium and kinetic study. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, p. 2048-2057, 2013.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. Photocatalytic degradation of direct yellow 12 dye using UV/TiO, in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 53–60, 2006.

VITOR, V.; CORSO, C. R. Decolorization of textile dye by *Candida albicans* isolated from industrial effluents. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 1353-1357, 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.