



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VERMELHO 4B
UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS APÓS
COLONIZAÇÃO FÚNGICA**

Lianne Mayara Pezenti Crespão

Toledo – Paraná – Brasil

2017



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VERMELHO 4B UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS APÓS COLONIZAÇÃO FÚNGICA

Laianne Mayara Pezenti Crespão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientadora: Josiane Caetano Dragunski
Co-orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

MARÇO/2017

Toledo - PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

C921b	<p>Crespão, Lianne Mayara Pezenti Biossorção do corante têxtil vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica / Lianne Mayara Pezenti Crespão. -- Toledo, PR : [s. n.], 2017. 86 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.</p> <p>Orientador: Profa. Dra. Josiane Caetano Dragunski Coorientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.</p> <p>1. Ciências ambientais - Dissertações 2. Corantes - Absorção e adsorção 3. Adsorção 4. Biomassa 5. Indústria têxtil – Aspectos ambientais 5. Resíduos industriais - Aspectos ambientais 6. Águas residuais - Purificação - Remoção de cor 7. Pleurotus ostreatus - Cultivo I. Dragunski, Josiane Caetano, orient. II. Bariccatti, Reinaldo Aparecido, coorient. III. T.</p> <p>CDD 20. ed. 363.728 660.28423</p>
-------	--

FOLHA DE APROVAÇÃO

Laianne Mayara Pezenti Crespão

“Biossorção do corante têxtil vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica.”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Josiane Caetano
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof^a. Dr^a. Giani Andrea Linde Colauto
Universidade Paranaense

Aprovada em: 02 de março de 2017.

Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/*campus* de Toledo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Gracia e Leonir, à minha irmã Merielle, e ao meu namorado Guilherme, por me apoiarem em todas as minhas escolhas e por me fazerem companhia durante esta jornada, Agradeço principalmente a Deus, por me dar força e coragem para seguir em frente, buscando novos desafios e conhecimentos.

À minha querida amiga Andressa, pelas horas de estudo, pelas muitas risadas e conversas, companhia no laboratório, e por me ajudar em todos os momentos que precisei.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Josiane Caetano pela orientação, dedicação e incentivo. Ao meu co-orientador Reinaldo Bariccatti e ao Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski, pelo auxílio dado durante este período.

Ao Professor César Ricardo Teixeira Tarley e toda sua equipe, pelas análises de caracterização realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. À equipe da Central analítica da UNIOESTE- Toledo, pelas análises de TGA realizadas. À equipe do GERPEL, pelas análises de DQO e ao Laboratório de Biologia Molecular da Universidade Paranaense, Umuarama – PR, pelos biossorventes cedidos.

Ao laboratório e aos colegas do GIPeFEA pela companhia e por oferecer a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À Krindges Industrial pela doação do corante Vermelho 4B, e ao representante da TEXPAL (empresa fabricante do corante), Paulo Bossone, pelo efluente industrial concedido.

A todos os professores e colegas do mestrado em Ciências Ambientais pela convivência e conhecimentos compartilhados.

À CAPES e UNIOESTE pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	10
ABSTRACT.....	11
INTRODUÇÃO GERAL.....	12
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
REFERÊNCIAS.....	76
ANEXOS.....	78

CAPÍTULO I

Biossorção do corante têxtil Vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica.

Resumo.....	15
Abstract	16
1. Introdução	17
2. Materiais e métodos.....	19
2.1 Preparo dos biossorventes.....	19
2.2 Caracterização dos biossorventes	20
2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourir – FTIR.....	20
2.2.2 Titulação de Boehm.....	21
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.....	22
2.2.4 Ponto de Carga Zero – PCZ.....	22
2.2.5 Termogravimetria.....	23
2.3 Experimentos de biossorção.....	23
2.4 Biossorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial.....	24
3. Resultados E Discussão.....	25
3.1. Caracterização dos adsorventes.....	25
3.2. Experimentos de biossorção.....	30
3.3 Biossorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial.....	39
4. Conclusão.....	41
5. Referências.....	42

CAPÍTULO II

Aplicação de biomassa de palmito pupunha colonizado por *Pleurotus ostreatus* na bioissorção do corante têxtil vermelho 4B em efluente real.

RESUMO	46
ABSTRACT	47
1. Introdução	48
2. Materiais E Métodos	50
2.1 Preparo dos bioissorventes.....	50
2.2 Caracterização dos bioissorventes	51
2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourir – FTIR.....	51
2.2.2 Titulação de Boehm.....	51
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.....	52
2.2.4 Ponto de Carga Zero – PCZ.....	53
2.2.5 Termogravimetria.....	53
2.3 Experimentos de bioissorção.....	53
2.4 Bioissorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial.....	54
3. Resultados E Discussão	55
3.1. Caracterização dos adsorventes.....	55
3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourir – FTIR.....	55
3.1.2 Termogravimetria.....	55
3.1.3 Titulação de Boehm.....	57
3.1.4 Ponto de Carga Zero – PCZ.....	58
3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.....	59
3.2. Experimentos de bioissorção.....	61
3.2.1 Influência do pH na bioissorção.....	61
3.2.2 Influência do tempo na bioissorção.....	62
3.2.3 Influência da concentração da solução n bioissorção.....	64
3.2.4 Parâmetros termodinâmicos.....	67
3.3 Bioissorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial.....	69
4. Conclusão	71
6. Referências	72

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 4B.....	17
Figura 2. Espectro de infravermelho para os bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	25
Figura 3. Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}) dos bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	27
Figura 4. Micrografias dos bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	28
Figura 5. Análise termogravimétrica dos bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	29
Figura 6. Influência do pH na bio sorção do corante vermelho 4B para os bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	30
Figura 7. Influência do tempo de contato na bio sorção do corante vermelho 4B utilizando para os bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	31
Figura 8. Isoterma de bio sorção do corante vermelho 4B utilizando os bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	33
Figura 09. Comparação das curvas analíticas do efluente bruto e sintético contendo corante vermelho 4B.....	39

CAPÍTULO II

Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 4B.....	48
Figura 2. Espectros de infravermelho dos biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	56
Figura 3. Análise termogravimétrica dos biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	58
Figura 4. Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}) dos biossorventes palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	59
Figura 5. Micrografias dos biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	60
Figura 6. Influência do pH na biossorção do corante vermelho 4B para os biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	61
Figura 7. Influência do tempo de contato na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	63
Figura 8. Isoterma de adsorção na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	65
Figura 9. Influência da temperatura na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	68

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Titulação de Boehm dos bio sorventes cana <i>in natura</i> e colonizada.....	26
Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-partícula.....	32
Tabela 3. Parâmetros Isotérmicos obtidos para o bio sorvente de Cana <i>in natura</i>	35
Tabela 4. Parâmetros Isotérmicos obtidos para o bio sorvente de Cana Colonizada...	37
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da bio sorção do corante vermelho 4B utilizando os bio sorventes de cana <i>in natura</i> e colonizada.....	38
Tabela 6. Porcentagem de bio sorção do corante vermelho 4B presente em efluente bruto.....	40
Tabela 7. Análise de DQO do efluente bruto antes e após a bio sorção do corante vermelho 4B.....	41

CAPÍTULO II

Tabela 1. Titulação de Boehm dos biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	58
Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-partícula.....	64
Tabela 3. Parâmetros Isotérmicos obtidos através da linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine (DER).....	66
Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito <i>in natura</i> e colonizado.....	69
Tabela 5. Porcentagem de biossorção do corante vermelho 4B presente em efluente bruto.....	70
Tabela 6. Análise de DQO do efluente bruto antes e após a biossorção do corante vermelho 4B.....	71

RESUMO

CRESPÃO, L.M.P. **Biossorção do corante têxtil Vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica.** 02 de março de 2017. 84f. Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais das Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo 02/03/2017.

A presença de corantes em corpos hídricos, mesmo em baixas concentrações, pode causar sérios problemas na biota aquática e na saúde humana. Desta forma, este trabalho visa o uso de resíduos agroindustriais como material adsorvente, visto que este material é encontrado em grandes quantidades e com menor custo do que outros adsorventes geralmente utilizados, entretanto, é necessário avaliar a interação entre o material adsorvente e o poluente de interesse, assim como verificar os parâmetros que exercem influência nesta interação. Sendo assim, este trabalho avaliou a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar e da bainha de palmito pupunha, nas formas *in natura* e após colonização fúngica, onde utilizou-se os resíduos como substrato para o cultivo do fungo comestível *Pleurotus ostreatus*, na biossorção do corante reativo Vermelho 4B. A caracterização dos materiais foi realizada utilizando MEV, FTIT, Titulação de Boehm, Ponto de Carga Zero e Termogravimetria. Os ensaios de biossorção avaliaram a influência do pH, tempo de contato, concentração e temperatura, onde obteve-se o pH 2,0 como sendo o mais favorável em todos os biossorventes testados. O tempo de contato necessário para que o sistema entre em equilíbrio foi de 260 minutos para os biossorventes de cana *in natura*, cana colonizada e palmito *in natura*, sendo que apenas o palmito colonizado necessitou de tempo de 400 minutos. Todos os biossorventes seguiram o modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem. Os dados experimentais obtidos no teste de equilíbrio (influência da concentração) foram ajustados ao modelo isotérmico de Langmuir para os biossorventes de Cana *in natura* e Freundlich para a colonizada, sendo a capacidade máxima de biossorção ($Q_{eq\text{máx}}$) encontrada de 37,13 mg.g^{-1} e de 10,63 mg.g^{-1} respectivamente. Já os biossorventes de palmito apresentaram $Q_{eq\text{máx}}$ de 6,98 e 10,68 para as formas *in natura* e colonizado respectivamente, sendo ambos melhor ajustados ao modelo de Langmuir, sugerindo que a remoção do corante ocorre em monocamada sobre a superfície de ambos os biossorventes. Verificou-se ainda a influência da temperatura no processo, onde para cana-de-açúcar, construiu-se curvas isotérmicas em 3 diferentes temperaturas, onde observou-se que em concentrações maiores, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na biossorção do corante, indicando se trata de um processo exotérmico. Os modelos termodinâmicos aplicados para os biossorventes de palmito *in natura* e colonizado, indicaram um processo endotérmico para ambos, com um pequeno aumento da capacidade de biossorção em função do aumento da temperatura, quando utilizada solução na concentração testada (50,0 mg.g^{-1}). Por fim, ao testar os biossorventes em efluente industrial, todos demonstraram boa eficiência na remoção do corante vermelho 4B presente em meio aquoso, seguindo o mesmo comportamento obtido nos testes com soluções sintéticas.

Palavras-chave: adsorção; cana-de-açúcar; palmito pupunha; indústria têxtil.

ABSTRACT

Biosorption of the textile dye Red 4B using agroindustrial residues after fungal modification.

The presence of dyes in water bodies, even at low concentrations, can cause serious problems in aquatic biota and human health. In this way, this work aims at the use of agroindustrial residues as adsorbent material, since this material is found in large quantities and at a lower cost than other adsorbents generally used, however, it is necessary to evaluate the interaction between the adsorbent material and the pollutant of Interest, as well as to verify the parameters that exert influence in this interaction. Therefore, this work evaluated the capacity of the sugarcane bagasse and pupunha palm heart, in the in natura forms and after fungal colonization, where the residues were used as substrate for the cultivation of the edible fungus *Pleurotus ostreatus*, in the Biosorption of the reactive dye Red 4B. The characterization of the materials was performed using MEV, FTIT, Boehm titration, Zero Load Point and Thermogravimetry. The biosorption assays evaluated the influence of pH, contact time, concentration and temperature, where pH 2.0 was obtained as the most favorable in all biosorbents tested. The contact time required for the system to equilibrate was 260 minutes for the biosorbents of cane in natura, colonized cane and in natura palmito, where only the colonized palmito required a time of 400 minutes. All biosorbents followed the kinetic model of Pseudo-Second Order. The experimental data obtained in the equilibrium test (influence of concentration) were adjusted to the Langmuir isothermal model for the biosorbents of Cana in natura and Freundlich for the colonized, with the maximum biosorption capacity (Q_{eqmax}) found of 37.13 mg.g⁻¹ and 10.63 mg.g⁻¹ respectively. The palmito biosorbents presented Q_{eqmax} of 6.98 and 10.68 for the in natura and colonized forms respectively, both of which were better adjusted to the Langmuir model, suggesting that the dye removal occurs in a monolayer on the surface of both biosorbents. It was also verified the influence of the temperature in the process, where for sugarcane, isothermal curves were constructed at 3 different temperatures, where it was observed that in higher concentrations, the increase of the temperature causes a decrease in the biosorption of the dye, Indicating that it is an exothermic process. The thermodynamic models applied to the inorganic and colonized palmito biosorbents indicated an endothermic process for both, with a small increase in biosorption capacity as a function of temperature increase, when the solution at the tested concentration (50.0 mg.g⁻¹). Finally, when testing the biosorbents in industrial effluent, all demonstrated good efficiency in the removal of the red dye 4B present in aqueous medium, following the same behavior obtained in the tests with synthetic solutions.

Key words: Adsorption; sugar cane; palmito pupunha; textile industry.

INTRODUÇÃO GERAL

Os corantes fazem parte do processo produtivo de diversas indústrias como as de impressão, cosméticos, alimentos, couro, fabricação de papel, entre outras. Nas indústrias têxteis, eles são utilizados para colorir fibras celulósicas (SHIRZAD-SIBONI et al., 2014; ZHOU et al., 2014). Entretanto, uma parte do corante utilizado é incorporado ao efluente industrial, devido as perdas durante o processo de tingimento, sendo a sua remoção antes do lançamento no corpo receptor, uma das grandes preocupações deste setor (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Alguns corantes são considerados extremamente perigosos devido aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Além disso, à presença destes compostos, leva a um aumento na demanda química de oxigênio (DQO), diminuição da passagem da radiação solar, prejudicando a realização da fotossíntese e colocando em risco toda flora e fauna aquática, bem como o ser humano que de algum modo utiliza este corpo hídrico (SILVA et al., 2010; ZANONI e CARNEIRO, 2001). Dentre os corantes incorporados no efluente têxtil, encontram-se os corantes pertencentes a classe dos reativos, a qual caracteriza-se pela presença do grupo $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos, e pela sua alta reatividade com as fibras e estabilidade da cor. O Corante Vermelho 4B (Figura 01) é um exemplo de corante reativo bastante utilizado na indústria têxtil (CATANHO et al., 2006; DURSUN e TEPE, 2011).

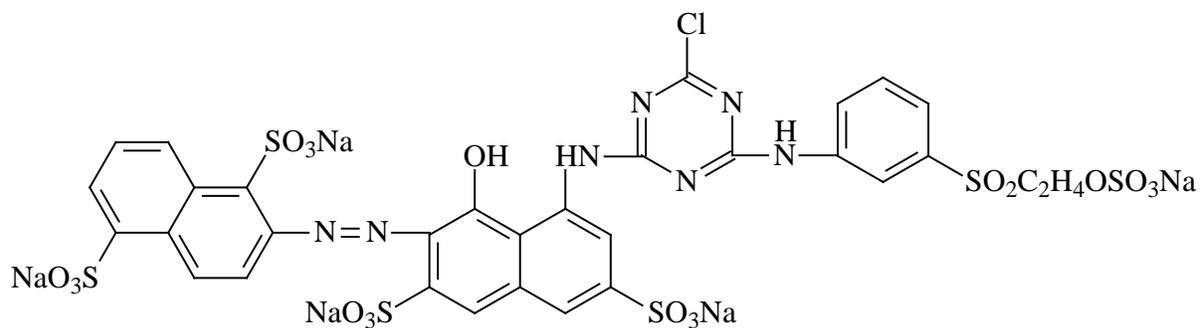


Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 4B

A legislação brasileira não apresenta valores de concentração máxima permitida para o lançamento de corantes em corpos hídricos, entretanto, a resolução CONAMA nº

357 de 2005 ressalta que o lançamento de efluente no corpo receptor não deve provocar alteração da cor do mesmo, sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento dos efluentes têxteis tem sido cada vez mais estudadas.

Para a descoloração desses efluentes, são empregadas técnicas como a adsorção, a qual baseia-se na remoção dos contaminantes pela interação dos mesmos com algum material adsorvente, sendo considerado de fácil aplicação; Coagulação e precipitação, que usam como tecnologia a transferência de fase, porém o lodo gerado no final do tratamento deve ser descartado em local adequado, evitando assim a contaminação de lençóis freáticos, rios e lagos, através da percolação e lixiviação da água da chuva; Degradação química, eletroquímica (corrente elétrica), fotoquímica (irradiação) e biodegradação (microrganismos). Porém, deve-se levar em conta que alguns processos, degradam apenas parcialmente o corante, podendo até mesmo gerar substâncias com potencial tóxico ou carcinogênico maior do que o composto original. (GUARATINI e ZANONI, 2000; CARNEIRO e ZANONI, 2001).

No processo de adsorção, um dos materiais adsorventes mais utilizados e considerado um dos mais eficientes é o carvão ativado, entretanto, seu alto custo restringe o seu uso (GONÇALVES et al., 2007; COELHO et al., 2014). Assim, a busca por materiais adsorventes mais baratos levou à estudos envolvendo materiais biológicos e resíduos agroindustriais, também conhecidos como biossorventes, os quais são encontrados em abundância, com baixo valor econômico, e dependendo do volume gerado, pode se tornar um problema ambiental (MIMURA et al., 2010; DA SILVA; OLIVEIRA, 2012). Estes materiais são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, capazes de promover adsorção de contaminantes (VALDMAN et al., 2001).

Uma opção de material biossorvente é o bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto da produção do álcool e açúcar, considerado o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Embora seja utilizado na produção de energia das próprias caldeiras das destilarias, há um excedente de bagaço que poderia ser utilizados para outros fins, como por exemplo, na remoção de corantes de efluentes industriais (DA SILVA e OLIVEIRA, 2012). Já a utilização de resíduos do palmito

pupunha pode ser outra opção de bioissorvente uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores de palmito do mundo. Somente a produção legal brasileira representa mais de 50% de todo o palmito comercializado legalmente no mundo, estimado em torno de 80.000 toneladas por ano (RESENDE et al., 2004). A produção do palmito pupunha gera grande quantidade de biomassa (bainha, folhas, nervuras) propícia à utilização nos processos de adsorção (CHAIMSOHN, 2000; SALVADO et al., 2012).

A utilização da cana-de-açúcar e do palmito pupunha como materiais bioissorventes vem se mostrando como uma opção viável e eficiente, como mostram os estudos de Honorato et al. (2015), Massocatto et al. (2015) e Santos et al. (2012). Ambos os bioissorventes são constituídos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, entretanto esta composição pode variar em termos de porcentagem. A cana-de-açúcar por exemplo apresenta cerca de 45% de celulose, 28% de hemicelulose e 18% de lignina, já o palmito pupunha, os valores encontrados são de aproximadamente 30%, 16% e 10% respectivamente, o que leva a uma diferenciação na capacidade adsortiva de cada bioissorvente (GARG et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011).

Estes resíduos podem ter sua capacidade de bioissorção alterada ao servirem de substrato para o cultivo de fungos basidiomicetos. Ao utilizarem os resíduos como fonte de nutriente, pode promover modificações químicas e/ou físicas nos mesmos (MASSOCATO et al, 2015). Dessa forma, além de ser utilizado como adsorvente, é utilizado para produção de cogumelos, tendo em vista o grande apreço dos fungos na culinária mundial.

Dessa forma, este estudo visa avaliar a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar e da bainha de palmito pupunha na bioissorção do corante têxtil Vermelho 4B, antes e após colonização fúngica.

CAPÍTULO I

Tratamento de efluente têxtil utilizando biomassa de cana-de-açúcar *in natura* e colonizado por *Pleurotus ostreatus* como material bioissorvente. [Preparado de acordo com as normas das revista Water Science and Technology]

Laianne Mayara Pezenti Crespão¹; Josiane Caetano¹

¹ Centro de Engenharia e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Rua da Faculdade, 2550, Toledo-PR, Brasil, CEP: 85903-000. E-mail: laiannemayara@hotmail.com.

RESUMO

O presente trabalho avaliou a capacidade de bioissorção do corante Vermelho 4B utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e após colonização fúngica com *Pleurotus ostreatus*. Foram verificadas a influência do pH, tempo de contato, concentração e temperatura, sendo em seguida aplicados estes parâmetros em efluente real. A caracterização dos bioissorventes foi realizada por meio de MEV, FTIR, TGA, Titulação de Boehm e pH_{pcz}. Os ensaios revelaram que em solução sintética do corante, para ambos os bioissorventes, o melhor pH foi de 2,0 e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 260 minutos, obedecendo uma cinética descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem. Entretanto a capacidade máxima de bioissorção para cana *in natura* foi superior à colonizada, sendo de 37,13 mg g⁻¹ e 10,63 para cana *in natura* e colonizada, respectivamente, em temperatura de 25°C. Ao avaliar as 3 curvas isotérmicas em 25, 40 e 50 °C, verificou-se que conforme a concentração da solução sintética aumenta, o aumento da temperatura passa a diminuir a capacidade de bioissorção, indicando um processo exotérmico para os dois bioissorventes. Para os estudos de concentração, o modelo isotérmico que melhor descreveu a isoterma de bioissorção foi Langmuir para o bioissorvente *in natura* e Freundlich para o colonizado. A aplicação em efluente bruto demonstrou que ambos os bioissorventes apresentam capacidade de remoção do corante vermelho 4B, sendo o *in natura* o mais eficiente, assim como nos testes utilizando efluente sintético. Mediante a estes resultados, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar pode ser considerada uma alternativa para a remoção do corante vermelho 4B presente em efluentes aquosos, sendo que, apesar do bioissorvente colonizado apresentar capacidade inferior quando comparado ao *in natura*, este ainda é uma opção viável tendo em vista que pode servir inicialmente para a produção de cogumelos e em seguida o tratamento de efluentes coloridos.

Palavras- Chave: indústria têxtil; corante; resíduo agroindustrial; adsorção

Treatment of textile effluent using sugarcane biomass in natura and colonized by *Pleurotus ostreatus* as a biosorbent material.

ABSTRACT

The present work evaluated the biosorption capacity of Red 4B dye using sugarcane bagasse in natura and after fungus colonization with *Pleurotus ostreatus*. The influence of pH, contact time, concentration and temperature were verified, and these parameters were then applied in real effluent. The characterization of biosorbents was performed using MEV, FTIR, TGA, Boehm Titration and pH_{pcz}. The tests showed that in the dye solution, for both biosorbents, the best pH was 2.0 and the time required for the system to reach equilibrium was 260 minutes, according to a kinetic model described by the pseudo second order model. However, the maximum biosorption capacity for cane in natura was higher than the colonized, being 37.13 mg g⁻¹ and 10.63 for cane in natura and colonized, respectively, at a temperature of 25°C. When evaluating the three isothermal curves at 25, 40 and 50 °C, it was verified that as the concentration of the synthetic solution increases, the increase in temperature will decrease the biosorption capacity, indicating an exothermic process for the two biosorbents. For the concentration studies, the isothermal model that best described the biosorption isotherm was Langmuir for the in natura biosorbent and Freundlich for the colonized. The application in crude effluent showed that both biosorbents have the ability to remove red dye 4B, being in natura the most efficient, as well as in the tests using synthetic effluent. Using these results, the use of sugarcane bagasse can be considered an alternative for the removal of the red dye 4B present in aqueous effluents, although, despite the fact that the colonized biosorbent presents inferior capacity when compared to in natura, is a viable option in view that can initially serve for the production of mushrooms and then the treatment of colored effluents.

Keywords: textile industry; Dye; Agroindustrial waste; Adsorption

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental em decorrência dos processos industriais, é um dos principais problemas nas últimas décadas. As indústrias, responsáveis por suprir as necessidades e a demanda da população, podem gerar impactos durante os seus processos, os quais podem se estender ao solo, ao ar e à água.

Os efluentes líquidos são considerados um dos principais responsáveis pela poluição das águas. Neste cenário, o setor têxtil pode ser considerado um dos principais contribuintes, uma vez que gera um grande volume de efluente contendo corantes. Isto ocorre pois cerca de 5 a 20% do corante utilizado é perdido no processo de tingimento, principalmente na etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante, sendo posteriormente incorporado ao efluente industrial (Paschoal e Tremiliosi-Filho, 2005; Mahmoodi et al. 2011). Um exemplo de corante muito utilizado por estas indústrias é o vermelho 4B (Figura 1), o qual pertence à classe dos corantes reativos, apresentando um grupo $-N=N-$ ligado a um sistema aromático e garantindo uma alta reatividade com a fibra e estabilidade de cor (Catanho et al. 2006; Dursun e Pete 2011).

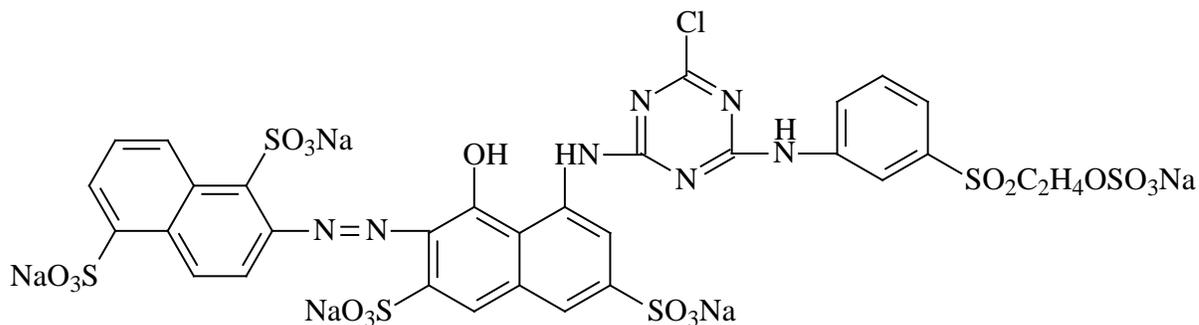


Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 4B

O lançamento de efluentes coloridos no corpo receptor pode causar sérios problemas como poluição visual, diminuição de oxigênio dissolvido, interferência na realização da fotossíntese, além dos efeitos carcinogênicos e mutagênicos para os animais e seres humanos que direta ou indiretamente utilizam deste corpo hídrico. Sendo assim, é necessário um tratamento adequado a fim de remover o corante

presente no efluente industrial antes de sua disposição (Kamida et al. 2005; Zanoni e Carneiro 2001).

Dentre os processos utilizados no tratamento de efluentes têxteis, a biossorção tem se tornado foco de diversas pesquisas, por utilizar materiais biológicos e resíduos agroindustriais para promover a remoção de contaminantes, reduzindo assim o custo do processo. Há uma grande quantidade de resíduos nos pátios das agroindústrias, com boas propriedades adsorptivas, que podem ser aproveitados. Além disso, esta técnica se trata de um processo rápido, de fácil operação, e alta eficiência dependendo do contaminante à ser removido e do biossorvente utilizado (Dos Santos et al. 2007; Honorato et al. 2015).

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos resíduos agroindustriais que vem sendo amplamente estudado no processo de biossorção, tendo em vista que este resíduo é um dos obtidos em maior quantidade no país. A produção de cana-de-açúcar para a safra 2015/16 está estimada em 658,7 milhões de toneladas, sendo esta utilizada na produção aproximadamente 29 bilhões de litros de etanol e 34,6 milhões de toneladas de açúcar (CONAB 2015). Embora o bagaço seja utilizado na produção de energia nas próprias caldeiras das destilarias, há um excedente que pode ser utilizado como biossorvente (Da Silva e Oliveira 2012).

Além da sua utilização na forma *in natura* os biossorventes podem ser utilizados após uma modificação, sendo esta realizada por meio do tratamento com algum produto químico ou ainda, por meio do uso do material como substrato para cultivo de fungos os quais são aplicados na indústria alimentícia, médica ou cosmética (Honorato et al. 2015; Palin et al. 2016).

Na classe de fungo dos basidiomicetos por exemplo, encontram-se fungos como o champignon (*Agaricus bisporus*), orelha-de-pau (*Pycnoporus sanguineus*) e o cogumelo ostra (*Pleurotus ostreatus*), entre outros considerados venenosos e comestíveis. Segundo Poppe (2000) e Sapata et al. (2010), a produção do gênero *Pleurotus* tem aumentado nos últimos anos devido a possibilidade de cultivá-lo numa ampla variedade de substratos vegetais, como por exemplo em resíduos da agroindústria. O *Pleurotus ostreatus*, por exemplo, é considerado um fungo de podridão branca, capaz de degradar a celulose, hemicelulose e lignina em água e CO₂ (Abreu et

al. 2007). Neste processo, podem ocorrer alterações na estrutura química e/ou física no substrato, alterando assim a capacidade de bioadsorção do mesmo, se este for utilizado posteriormente como material bioadsorvente (Palin et al. 2016).

A bioadsorção de contaminantes utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica foi alvo dos estudos de Massocato et al. (2015) e Palin et al. (2016), onde ambos observaram uma melhora na capacidade de bioadsorção de íons metálicos ao utilizarem balsa de palmito pupunha e bagaço de cana-de-açúcar colonizados, respectivamente, quando comparados com os bioadsorventes *in natura*.

A bioadsorção do corante vermelho 4B já foi avaliada utilizando como bioadsorvente a macrófita *Eichhornia crassipes* (Módenes et al. 2013) e polpa de beterrada desidratada (Dursun e Tepe, 2011), entretanto, o bagaço de cana-de-açúcar ainda não foi estudado como bioadsorvente para este corante. Assim, tendo em vista que a interação entre adsorvente e adsorvato pode variar dependendo do contaminante e do material adsorvente utilizado, este estudo visa avaliar o uso de bagaço de cana-de-açúcar nas formas *in natura* e após colonização fúngica com *Pleurotus ostreatus*, para a bioadsorção do corante têxtil vermelho 4B.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos bioadsorventes

Os bioadsorventes utilizados nos experimentos foram biomassa de cana-de-açúcar *in natura*, obtida na região de Umuarama-PR-Brasil, e após colonização fúngica com *Pleurotus ostreatus*, sendo ambos triturados em moinho de facas e peneirados (35 mesh) visando obter uma granulometria mais homogênea.

Para o bioadsorvente de cana-de-açúcar *in natura*, o material foi inicialmente seco em estufa com temperatura controlada a 55°C por um período de 24 horas. Já para o bioadsorvente colonizado, a biomassa de cana-de-açúcar serviu primeiramente de substrato para o crescimento do fungo *Pleurotus ostreatus*, utilizando como inóculo a linhagem U6-9, proveniente da micoteca do Laboratório de Biologia Molecular da Universidade Paranaense, Umuarama – PR.

O processo de colonização, consistiu inicialmente na utilização de grãos de trigo como substrato do inóculo para o cultivo micelial de *Pleurotus ostreatus*. Os grãos foram lavados em água corrente e em água ultrapura por 1 min e imersos em água ultrapura a 90 °C por 45 min em recipiente fechado. Em seguida o excesso de água foi retirado, os grãos inseridos em tubos tipo Falcon de 50 mL e autoclavados a 121 °C por 90 min. Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, os grãos receberam um disco de meio de cultivo de ágar extrato de malte (2%) contendo micélio do fungo em cada tubo e incubado a 25 °C \pm 1 °C, no escuro, até total colonização do micélio. Em seguida, fibras de cana-de-açúcar foram adicionadas em sacos de polipropileno com filtro foram e autoclavadas a 121 °C por 120 min. Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, cada saco com substrato foi inoculado com dez grãos contendo micélio do fungo e incubado em sala de cultivo a 27 °C \pm 5 °C, com umidade de 70%, até total colonização do micélio. Por fim, o material foi seco em estufa a 55 °C por 24 h, passando assim a existir massa micelial do fungo misturada ao bioissorvente.

2.2 Caracterização dos bioissorventes

Após a obtenção dos bioissorventes, realizou-se a caracterização dos mesmos por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Titulação de Boehm, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Zero (PCZ) e Termogravimetria.

2.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelhos foram obtidos utilizando UM Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes em cada um dos resíduos. As análises foram realizadas usando uma proporção de biomassa e brometo de potássio (KBr) de 1:100 mg respectivamente. As amostras foram

maceradas, colocadas em um pastilhador e analisadas na faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} .

2.2.2 Titulação de Boehm

Para determinar os grupos ácidos e básicos na superfície dos biossorventes, foi utilizado a técnica titulométrica de Boehm, desenvolvida em 1964 por Bohem, a qual usa os fundamentos da volumetria de neutralização ácido-base. De acordo com esta técnica, ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados por carbonato de sódio, já o hidróxido de sódio é capaz de neutralizar ácidos carboxílicos, fenólicos e lactonas. Para os grupos funcionais básicos, a neutralização é realizada utilizando ácido clorídrico (HCL) (Boehm 1994; Boehm 2002; Guillarduci et al. 2006).

Para a determinação dos grupos básicos, foram utilizados 0,25 g de cada biossorvente, colocados em erlenmeyer de 250 mL separadamente. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução padrão de HCL a $0,05 \text{ molL}^{-1}$ em cada uma das amostras sendo então os erlenmeyers fechados com filme plástico e agitados à temperatura ambiente por 24 horas com velocidade de 220 rpm. Por fim, as mistura foram então filtradas em papel filtro, e alíquotas de 10 mL de cada filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,05 \text{ molL}^{-1}$ separadamente, utilizando como indicador a fenolftaleína. O volume de NaOH gasto nas titulações de cada amostra foram anotados e em seguida determinou-se a quantidade de grupos básicos presentes nos resíduos.

Os grupos ácidos presentes na superfície dos biossorventes foram determinados seguindo a mesma metodologia anteriormente descrita, entretanto, os biossorventes foram adicionados à 25 mL das soluções padrão de hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), ambas em $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Após as 24 horas de agitação a 220 rpm em temperatura ambiente, as amostras foram filtradas e alíquotas de 10 mL foram tituladas com solução padrão de ácido clorídrico (HCl) $0,05 \text{ molL}^{-1}$, com o auxílio do indicador fenolftaleína para titulação do NaOH, e vermelho de metila para carbonato de sódio (Na_2CO_3). Vale ressaltar que o gás carbônico, presente na alíquota de carbonato, foi removido por aquecimento da amostra, sendo em seguida resfriadas à

temperatura ambiente antes da titulação com HCl. O volume de HCl gasto nas titulações de cada amostra foram anotados e posteriormente determinou-se a quantidade de grupos ácidos presentes nos resíduos, a partir do volume de HCl gasto para titular as soluções de NaOH, e a quantidade do grupos fenólicos, foi obtida a partir da diferença do volume de HCl gasto na titulação do NaOH e do Na_2CO_3 . Todos os ensaios foram realizados em triplicata e seguiram as recomendações de Guillarduci et al. (2006).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a caracterização morfológica da superfície dos biossorbentes. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), onde as amostras foram acondicionadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixadas em um suporte, sendo em seguida, metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. Para a análise utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEI Quanta 200 (Holanda) operando em voltagem de 30 kV.

2.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH em que a superfície do biossorbente apresenta carga neutra é determinado pelo ensaio do potencial de carga zero (PCZ) (Mimura 2010). Para o ensaio utilizou-se 0.4 g de cada biossorbente, adicionados separadamente à 40 mL de solução aquosa de Cloreto de Potássio ($\text{KCl } 0,5 \text{ molL}^{-1}$) sendo o pH da solução ajustado de 2,0 à 9,0. Após 24 horas de agitação constante (250 rpm) em temperatura ambiente (25°C), as amostras foram filtradas em papel filtro analítico e o pH final das soluções foram então verificados. Os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor onde o pH da solução se mantém constante ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = \text{zero}$).

2.2.5 Termogravimetria

O aumento da temperatura pode provocar a perda de massa dos bio sorventes, devido à evaporação da água presente nos mesmos e ainda avalia à decomposição dos componentes da amostra (celulose, hemicelulose e lignina). Desta forma, foram realizadas as análises termogravimétricas dos bio sorvente, podendo assim determinar as faixas limites de temperatura para o uso dos mesmos. As amostras foram aquecidas variando a temperatura de 30°C à 900°C sob taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 50 mL/min⁻¹, utilizando um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer.

2.3 Experimentos de bio sorção

Os ensaios de bio sorção foram realizados em função do pH, tempo de contato, concentração e temperatura, onde 40 mL de solução sintética de Vermelho 4B na concentração de 50 mgL⁻¹ (com exceção da isoterma), foram adicionados a 0,4 g de cada bio sorvente separadamente

Para avaliar a bio sorção do corante vermelho 4B em função do pH, a solução sintética teve seu pH ajustado variando de 2,0 a 9,0 sendo então as amostras submetidas a agitação constante (250 rpm) por 24 horas. A cinética de bio sorção foi realizada variando o tempo de contato de 10 a 700 minutos. No ensaio isotérmico, a concentração da solução sintética variou de 20 a 1600 mgL⁻¹, sendo este ensaio realizado variando as temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, em pH 2,0 e tempo de agitação de 260 min para ambos os bio sorventes, conforme determinado nos ensaios anteriores.

Todas as medidas foram realizadas em duplicada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante das amostras foi centrifugado durante 10 minutos numa velocidade de 5000 rpm, e analisado utilizando espectrofotômetro T80 + UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd), no comprimento de onda de 542 nm.

Para determinar as concentrações obtidas antes e o processo de bio sorção, verificou-se inicialmente o comprimento de onda de máxima absorção do corante, utilizando varredura ao longo da faixa espectral de 400-800nm, utilizando soluções

sintéticas do corante Vermelho 4B em concentrações variando de 2,5 a 55,0 mgL⁻¹. Ao final da análise, observou-se que não houve mudanças significativas na posição das bandas com a variação da concentração e constatou-se que o pico máximo de absorção do corante foi em 542 nm.

Em seguida, construiu-se a curva de calibração para o corante vermelho 4B, onde a equação da reta obtida ($y=0,00785+0,01754x$) apresentou um coeficiente de determinação linear R² de 0.999.

Após calculadas as concentrações para cada análise, determinou-se a quantidade de corante adsorvido por grama de bioissorvente, utilizando a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{M} \quad (01)$$

Em que, C₀ e C_{eq} são as concentrações iniciais e finais do corante Vermelho 4B em solução (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do bioissorvente (g).

2.4 Bioissorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial

Os testes de bioissorção em efluente industrial foram realizados utilizando 50 mL do efluente em pH 2,0, adicionados à 0,5 g de cada bioissorvente, sendo em seguida as amostras submetidas à agitação constante de 250 rpm durante 260 min., conforme determinado nos ensaios utilizando solução sintética. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e as concentrações finais determinadas. Essas medidas foram realizadas em quatro ciclos de aplicação, onde as soluções resultantes do primeiro ciclo foram colocadas em agitação novamente com os respectivos bioissorventes, respeitando a proporção de 10 ml para 0,10 g de resíduo. Os ensaios foram realizados a 25°C.

Realizou-se também análises de DQO do efluente bruto, após o ajuste de pH e ao final do quarto ciclo, para avaliar a demanda química de oxigênio após o processo de bioissorção de ambos os bioissorventes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos bio sorventes

Para verificar os grupamento e cargas existentes na biomassa, realizou-se a caracterização do material, sendo que inicialmente foram analisados os grupos funcionas usando espectros de infravermelho dos bio sorventes da cana *in natura* e colonizada, como pode ser visto na Figura 2.

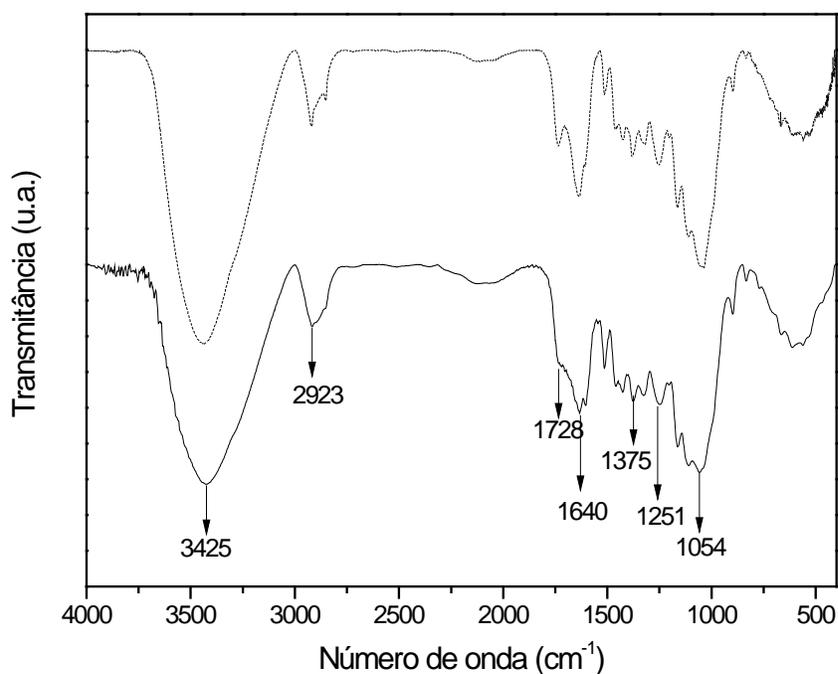


Figura 2. Espectro de infravermelho para os bio sorventes de cana *in natura* (....) e colonizada (___).

Observa-se a partir da Figura 2, a presença de uma banda forte e larga na região de 3400 cm^{-1} para ambos os bio sorventes, a qual pode ser atribuída ao alongamento vibracional do grupo hidroxila (O-H) do álcool e fenol, da macromolécula de celulose. Os picos próximos a 2900 cm^{-1} referem-se ao alongamento vibracional C-H (sp^3), dos alcanos dos carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático de lignina. A banda em 1728 refere-se ao alongamento vibracional da ligação C=O relacionado à cetonas não conjugadas, éster da lignina, carboniza C=O. A banda em 1640 pode estar

relacionada ao alongamento vibracional C=O e -COO^- . O sinal em 1375 cm^{-1} é devido a vibração de flexão em álcool (O-H). De acordo com Palin et al. (2016), o pico em 1251 pode ser atribuído ao grupo acetila presente na hemicelulose. A banda forte em 1054 cm^{-1} está relacionada a ligação C-O do grupo -OCH_3 , a qual indica a presença de celulose, hemicelulose e lignina, confirmando a presença de polissacarídeos na estrutura destes biossorventes. As bandas na região de 600 a 800 cm^{-1} referem-se a componentes aromáticos indicando a presença de lignina (Pavan et al. 2006; Tan et al. 2010; Massocatto et al. 2015). Verificou-se ainda que não houve mudanças significativas nos grupos funcionais encontrados na cana-de-açúcar após a colonização fúngica, sendo notado apenas uma pequena alteração nas bandas das regiões de 2900 , 1700 , 600 a 400 cm^{-1} , as quais são caracterizadas por apresentar grupamentos químicos presentes na lignina, indicando assim que a colonização fúngica promoveu alterações na cana-de-açúcar (Massocatto et al. 2015; Palin et al 2016).

Após avaliar os grupamentos existentes na biomassa, foi realizada a titulação de Boehm, a qual revela as quantidade de grupos ácidos, básicos e fenólicos presentes nos biossorventes (Tabela 1).

Tabela 1. Titulação de Boehm dos biossorventes cana *in natura* e colonizada.

	Grupos Básicos (mmol g^{-1})	Grupos Ácidos (mmol g^{-1})	Grupos Fenólicos (mmol g^{-1})
Cana <i>in natura</i>	0,2838	1,2444	0,9779
Cana colonizada	0,1727	1,4884	1,1243

Os resultados revelam que após a colonização fúngica, a quantidade de grupos ácidos aumentou, tornando a superfície do adsorvente mais positiva. Segundo Azevedo (2008) e Aguiar Filho (2008) ainda é possível verificar um aumento dos grupos fenólicos após a colonização fúngica, devido ao processo de oxidação de compostos presentes na molécula de lignina, realizado pelas enzimas como as lacases e várias formas de peroxidases presentes nos fungos, que resulta em uma diminuição dos grupos metoxilas e um consequente aumento significativo dos grupos fenólicos.

De modo a determinar a carga na superfície do material, realizou-se as medidas de Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) (Figura 3).

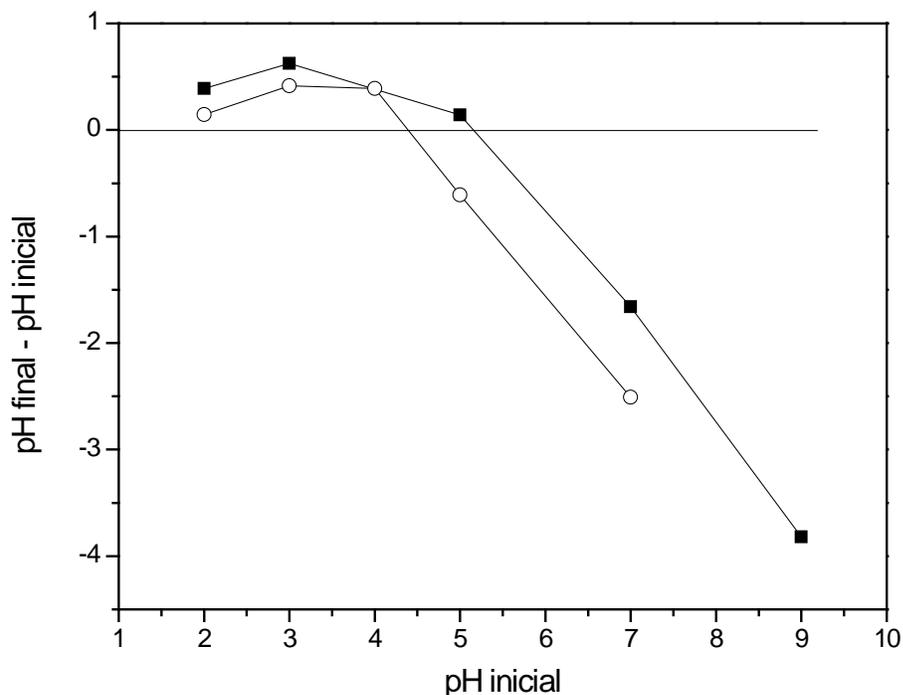


Figura 3. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) dos biossorventes de cana *in natura* (■) e colonizada (○). (0,5 molL⁻¹ KCL, 24h, 250 rpm, 25 °C)

Verifica-se na Figura 4 que o ponto de carga zero encontrado para o biossorbente de cana *in natura* foi de 5,17 já para o colonizado o valor obtido foi de 4,39. Essa diminuição no pH_{pcz} confirma a colonização nos grupamentos da biomassa de cana-de-açúcar após o cultivo de *Pleurotus ostreatus*, tornando a superfície do material mais positiva, corroborando assim com os resultados obtidos na titulação de Boehm.

Após determinar os grupamentos existentes no material realizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 04) que permite determinar a morfologia do biossorbente.

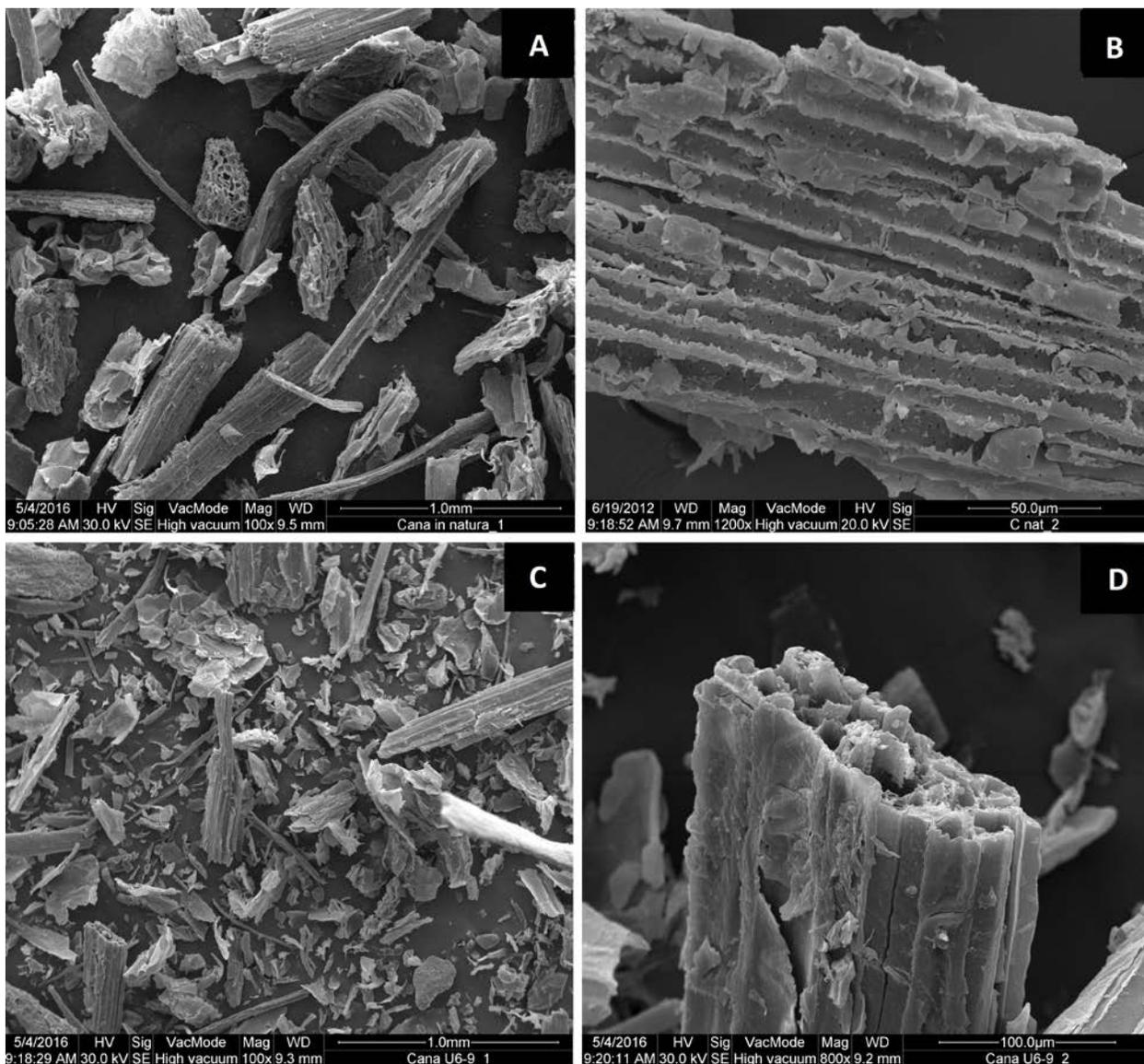


Figura 4. Micrografias dos bioadsorventes de cana *in natura* (A, ampliada 100x e B, ampliada 1200x) e colonizada (C, ampliada 100x e D, ampliada 800x).

Pode-se observar que ambos os materiais apresentam forma regular com sucros homogêneos em sua estrutura, entretanto, nota-se aparente diminuição de pequenos poros do material após a colonização (Figura 4 C e D) quando comparado com o bioadsorvente *in natura* (Figura 4 A e B).

Definidos os possíveis grupamentos e a morfologia dos materiais, foi realizada análise termogravimétrica, que permite avaliar a estabilidade térmica dos bioadsorventes (Figura 5).

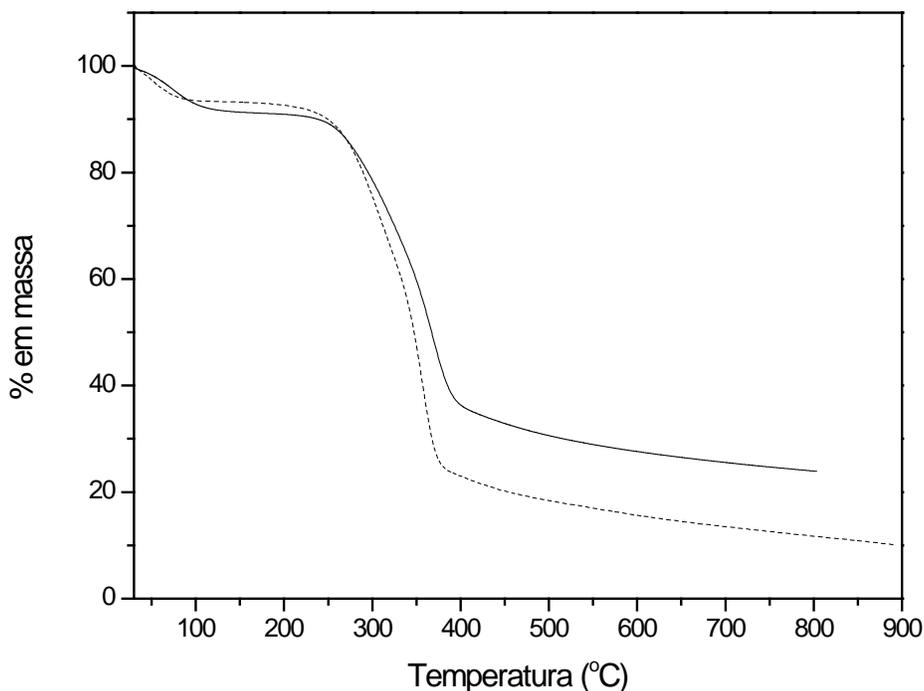


Figura 5. Análise termogravimétrica dos bioabsorventes de cana *in natura* (___) e colonizada (.....). (30°C à 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio 50mL min⁻¹)

Verifica-se inicialmente uma perda de massa de 7,2% para o bioabsorvente *in natura* e 6,4% para o colonizado até 100 °C, relacionada à evaporação da água presente na composição destes bioabsorventes. A partir de 214°C iniciou-se a decomposição da celulose e hemicelulose presente na cana *in natura*, reduzindo 50,7% de sua massa. Para a cana colonizada, a perda de massa nessa segunda etapa foi de 65,8% a partir de 194°C, onde também é possível observar uma leve diminuição na estabilidade térmica quando comparada com a *in natura*, isso pode ter ocorrido devido às modificações físicas e químicas promovidas pelo fungo, comprovadas nos ensaios de pH_{pcz} e MEV, e ainda, pela inserção de massa micelial no bioabsorvente após a colonização. A última etapa pode ser atribuída à decomposição da lignina, onde ocorreu perda de 16% de massa a partir de 385°C para o bioabsorvente *in natura* e perda de 16,2% a partir de 374°C para o colonizado (Li et al. 2007; Han et al. 2010).

3.2 Experimentos de bioissorção

Inicialmente foram realizados experimentos para avaliar em qual pH (Figura 6) a capacidade de bioissorção seria mais efetiva.

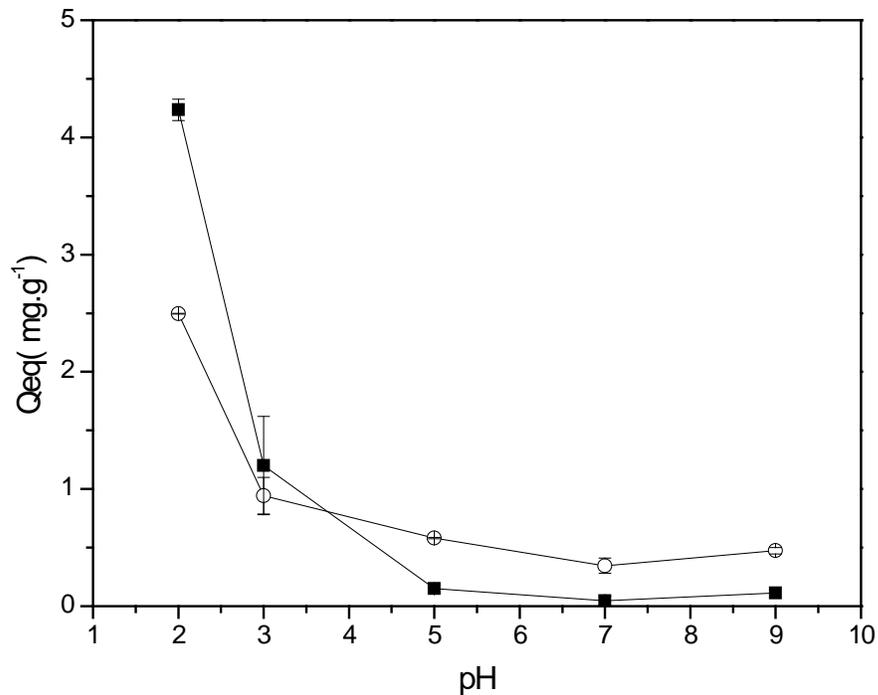


Figura 6. Influência do pH na bioissorção do corante vermelho 4B para os bioissorventes de cana *in natura* (■) e colonizada (○). (Concentração inicial 50mgL⁻¹; tempo de 24h. e temperatura de 25°C)

Pode-se observar que ambos os bioissorventes apresentaram melhor capacidade de bioissorção em pH 2,0, isto porque quando o pH da solução encontra-se abaixo do valor de pH_{pcz}, as cargas na superfície dos bioissorventes tendem a ser carregadas positivamente, favorecendo dessa forma a bioissorção do corante vermelho 4B, uma vez que este se trata de um corante aniônico (Boas et al. 2012). Este resultado corrobora com o estudo de Módenes et al. (2013), onde a solução sintética de vermelho 4B em pH 2,0 também obteve a melhor capacidade de bioissorção. Vale ressaltar que, a interação eletrostática pode não ser o único tipo de interação existente nesse processo.

Verifica-se ainda, que o bioissorvente de cana *in natura* apresentou melhor resultado ($4,23 \text{ mg.g}^{-1}$) quando comparado com o colonizado ($2,49 \text{ mg.g}^{-1}$). Isso ocorreu possivelmente pelo fato de o pH_{pzc} do bioissorvente *in natura* é superior ao colonizado, desta forma, a superfície deste bioissorvente pode estar mais carregado positivamente, favorecendo a bioissorção.

Outro fator a ser estudado, foi o tempo de contato necessário entre adsorvente e adsorvato, para que o processo de bioissorção entre em equilíbrio, pode ser observado na Figura 7.

Pode-se observar que nos minutos iniciais, principalmente para o bioissorvente *in natura*, há um rápido aumento nos valores de Q_{eq} uma vez que os sítios ativos encontram-se todos disponíveis. Com o passar do tempo, conforme os sítios vão sendo ocupados pelas moléculas de corante adsorvidas, há uma estabilização na capacidade máxima de bioissorção (Ibrahim et al. 2010), sendo o equilíbrio atingido em 260 minutos para ambos os bioissorventes.

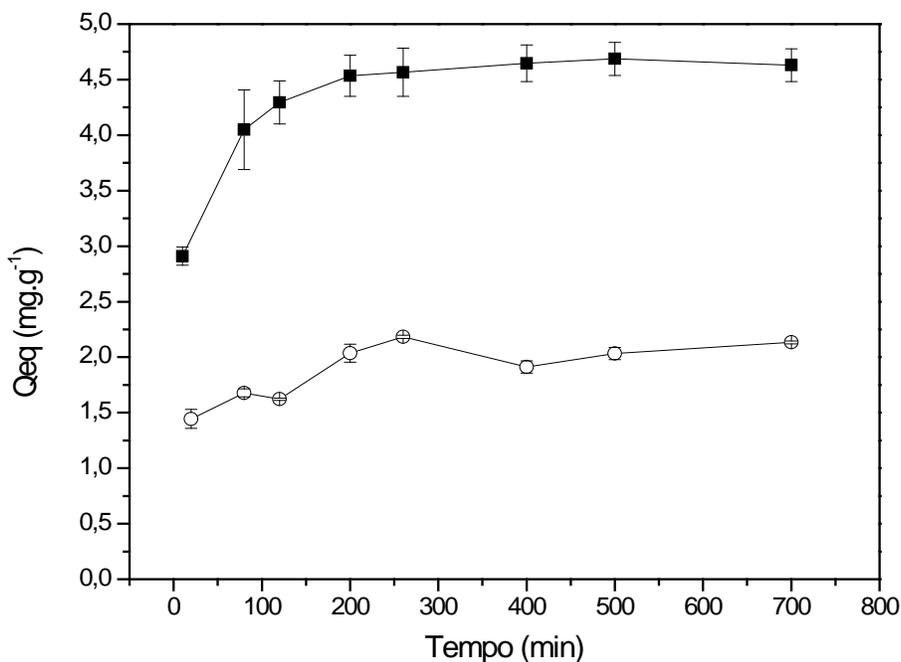


Figura 7. Influência do tempo de contato na bioissorção do corante vermelho 4B utilizando para os bioissorventes de cana *in natura* (■) e colonizada (○). (Concentração inicial 50 mg.l^{-1} , pH 2,0, 250 rpm, 25°C)

Foi possível observar ainda, que o material colonizado apresentou menor capacidade de bioadsorção, esses dados corroboram com o MEV, que mostra aparente diminuição na porosidade do material após a colonização.

Para elucidar os mecanismos de bioadsorção, foram aplicados quatro modelos cinéticos: Pseudo Primeira-Ordem, Pseudo Segunda-Ordem, Elovich e Difusão Intra-Partícula (Ho e McKay 1999; Ozcan et al. 2005; Boas et al. 2012), os parâmetros cinéticos obtidos podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-partícula.

Modelos Cinéticos		Cana <i>in natura</i>	Cana colonizada
	Q _{eq} (mg g ⁻¹) Exp.	4,69	2,18
Pseudo-primeira ordem	K ₁ (min ⁻¹)	4,86 E ⁻³	3,22 E ⁻³
$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1 x t}{2,303}$	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	0,719	0,671
	R ²	0,647	0,763
	Pseudo-segunda ordem	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	0,023
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	4,72	2,15
	R ²	0,999	0,993
	Elovich	A	2,102
Q _t = A + B lnt	B	0,425	0,202
	R ²	0,919	0,713
	Difusão Intra-partícula	K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,065
q _t = K _{id} t ^{1/2} + C _i	C _{i1} (mg g ⁻¹)	3,291	1,416
	R ²	0,642	0,616

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K₁ e K₂ = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, c = constante que indica o efeito da camada limite.

Verifica-se o melhor ajuste do coeficiente de determinação linear (R²) para o modelo de Pseudo Segunda-Ordem para ambos materiais (Febrianto et al. 2009). De acordo com Ho e McKay (1999), neste modelo, a bioadsorção ocorre através da troca e/ou compartilhamento de elétrons, com uma forte interação entre o bioadsorvente e o corante, podendo assim indicar uma interação química envolvida no processo de bioadsorção. Além disso houve uma proximidade dos valores de Q_{eq} calculado (4,72 mg.g⁻¹ para cana *in natura* e 2,15 mg.g⁻¹ para a colonizada) e os obtidos experimentalmente (4,69 mg.g⁻¹ para cana *in natura* e 2,18 mg.g⁻¹ para a colonizada).

Foram realizadas ainda as isotermas de biossorção, de modo a verificar a relação de equilíbrio entre a quantidade de corante adsorvido e a concentração da solução aquosa. A capacidade máxima de biossorção para a cana *in natura* e colonizada pode ser observada na Figura 8, onde a influência da temperatura na curva de isoterma também foi avaliada.

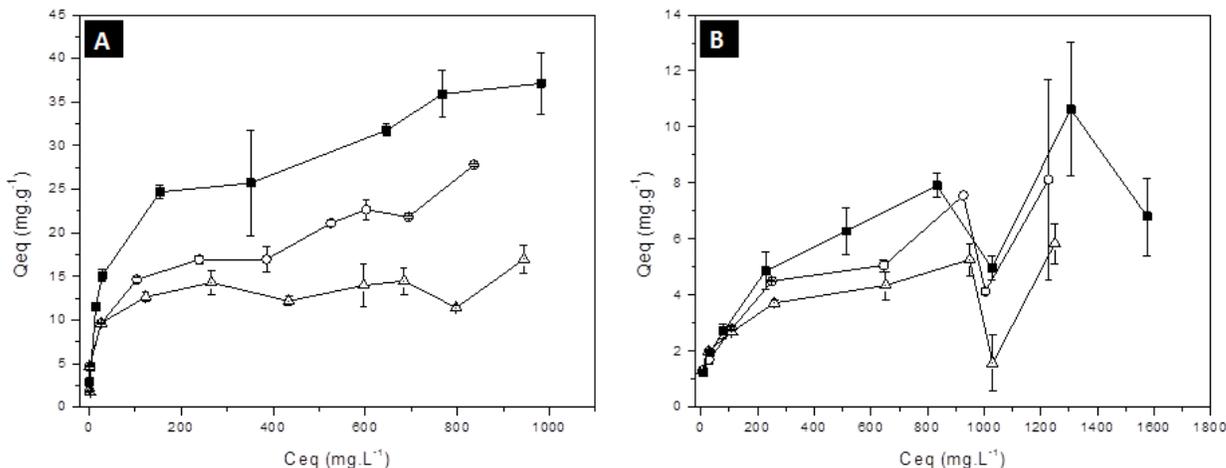


Figura 8. Isoterma de biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de cana *in natura* (A) e colonizada (B) em 25°C (■), 40°C (○) e 50°C (△) (Faixa de concentração 20 a 1450 mg.L^{-1} , pH 2,0, 260 min.)

Observa-se na Figura 8 que quando a concentração da solução sintética encontra-se menor, a temperatura não exerce grande influência. Entretanto, para concentrações mais elevadas, verifica-se claramente uma queda na capacidade de biossorção em função do aumento da temperatura para cana *in natura* e colonizada. Dessa forma, optou-se por trabalhar em temperatura ambiente (25°C), sendo que nesta temperatura a capacidade máxima de biossorção ($Q_{eq_{m\acute{a}x}}$) da cana *in natura* (37,13 mg.g^{-1}) quase quatro vezes maior do que a da cana colonizada (10,63 mg.g^{-1}).

Essa diferença na capacidade de biossorção pode ter ocorrido, pois segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes reativos apresentam um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose, dessa forma, o biossorvente *in natura* pode ter apresentado maior capacidade de biossorção

uma vez que, ao realizar a colonização fúngica a celulose, hemicelulose e lignina foram degradadas pelo fungo *Pleurotus ostreatus* (Garg et al. 2009; Oliveira et al. 2011).

Ao comparar os resultados obtidos com valores de $Q_{eq_{m\acute{a}x}}$ encontrados na literatura, para diferentes bioissorventes utilizados na remoção do corante vermelho 4B, verifica-se que ambos os bioissorventes apresentam bons resultados, sendo a capacidade da cana *in natura* maior do que a do bioissorvente de *Eichhornia crassipes*, cujo $Q_{eq_{m\acute{a}x}}$ encontrado foi de 20,38 mg.g⁻¹ (Módenes et al. 2013), entretanto, tanto o bioissorvente de cana *in natura* quanto o de cana colonizada, apresentam capacidade de adsorção inferior ao resultado obtido utilizando polpa de beterraba, o qual apresentou $Q_{eq_{m\acute{a}x}}$ de 58,0 mg.g⁻¹ (Dursun e Tepe, 2011).

Outro fato observado para ambos os bioissorventes, foi a similaridade no comportamento das curvas isotérmicas em diferentes temperaturas, em ambos os bioissorventes, indicando que possivelmente os processos de bioissorção ocorrem da mesma forma independente do aumento da temperatura.

No intuito de elucidar o tipo de interação entre o corante e os bioissorventes, foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinine Radushkevich (DER) e Temkim (Temkin e Pyzhev 1940; Porpino et al. 2011; Massocatto et al. 2015), onde os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 3 para cana *in natura* e Tabela 4 para a cana colonizada para as diferentes concentrações.

Tabela 3. Parâmetros Isotérmicos obtidos para o bioissorvente de Cana *in natura*.

Modelos Isotérmicos Cana <i>in natura</i>		25°C	40°C	50°C
	Q _{eq} (mg g ⁻¹) Exp.	37,13	27,79	16,96
Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q _m (mg. g ⁻¹)	37,50	25,30	1,44 E ⁻⁴
	b(L mg ⁻¹)	0,018	0,015	4480,3
	R ²	0,980	0,939	0,936
Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K _f (mg.g ⁻¹)	3,085	3,164	2,960
	N	2,648	3,251	4,013
	R ²	0,938	0,929	0,735
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	k _t (K.J.mg ⁻¹)	0,645	2,56	5,183
	B ₁ (dm ³ .mg ⁻¹)	5,407	2,953	1,759
	R ²	0,975	0,895	0,831
Dubinini (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q _d	21,887	18,20	11,943
	B _d	1,96E ⁻⁶	4,83E ⁻⁷	7,46 E ⁻⁷
	E	504,60	10,16E ²	818,43
	R ²	0,626	0,870	0,443

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do bioissorvente, k_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, b₁ = calor da adsorção, b_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

Verifica-se na Tabela 3 que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta a isoterma de bioissorção da cana *in natura*, uma vez que o coeficiente de determinação linear (R²) ficou mais próximo de 1, independente da temperatura. De acordo com este modelo, a bioissorção ocorre em monocamada, sendo os sítios ativos considerados homogêneos, e ainda, que não há interação entre as moléculas adsorvidas e as remanescentes na solução (Tagliaferro et al. 2011).

Entretanto, para as temperaturas de 25 e 40°C, os valores de R² do modelo de Freundlich encontram-se próximos aos obtidos para Langmuir, assim, pode-se considerar que o processo de bioissorção para cana *in natura* se trata de uma combinação dos dois modelos, onde de acordo com Sips (1948) e Debrassi et al. (2011), em baixas concentrações assume-se o modelo de Langmuir e em altas concentrações assume-se o modelo de Freundlich. Esta combinação dos modelos é ainda confirmada pela classificação de Giles et al. (1974), a qual classifica a isoterma de adsorção em quatro classes (S, L, H e C), em função da sua forma inicial ou inclinação da curva, e ainda, em subgrupos (1,2,3,4 e máx.), baseado na parte posterior

da curva. Assim, ao avaliar a curva da cana *in natura*, observa-se um comportamento isotérmico do tipo L e subgrupo 4, onde à medida que a adsorção ocorre, há uma distribuição uniforme das moléculas adsorvidas, formando uma monocamada que recobre toda a superfície do adsorvente. Após a sua saturação a adsorção passa a formar múltiplas camadas pela interação entre adsorbato-adsorbato, característica do subgrupo 4.

O modelo de Temkin também apresentou coeficiente de determinação próximo de 1. Este modelo considera a existência de uma diferenciação na estabilidade dos centros de absorção e que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução (confirmando a presença de sítios heterogêneos descrita no modelo de Freundlich), sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (Sodré et al. 2001). Segundo Módenes et. Al. (2011), o calor de adsorção das moléculas na camada diminui linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente.

Na Tabela 4, é possível observar que dos modelos aplicados para as isotermas da cana colonizada, o que apresentou melhor ajuste foi o de Freundlich para as temperaturas de 25 e 40°C. De acordo com este modelo, a bioadsorção ocorre em multicamada, com interação entre as moléculas adsorvidas e as remanescentes na solução, e ainda, os sítios ativos são considerados heterogêneos, variando energeticamente (Kalavathy et al. 2005).

Essa diferença de modelos isotérmicos obtidos para os bioadsorventes, demonstra que houve a colonização do material após o cultivo de *Pleurotus ostreatus*.

Tabela 4. Parâmetros Isotérmicos obtidos para o biossorvente de Cana Colonizada.

Modelos Isotérmicos Cana colonizada		25°C	40°C	50°C
	Qeq (mg g ⁻¹) Exp.	10,63	8,12	5,84
Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q _m (mg. g ⁻¹)	7,833	6,784	3,31 E ⁻⁵
	b(L mg ⁻¹)	0,008	8,31 E ⁻³	6696,8
	R ²	0,832	0,753	0,414
Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K _f (mg.g ⁻¹)	0,585	0,662	1,015
	N	2,755	3,096	5,024
	R ²	0,900	0,879	0,393
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	k _t (K.J.mg ⁻¹)	0,160	0,255	1,230
	B ₁ (dm ³ .mg ⁻¹)	1,420	1,108	0,603
	R ²	0,716	0,692	0,3898
Dubinini (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q _d	5,24	4,366	3,332
	B _d	1,99E ⁻⁵	7,97 E ⁻⁶	6,01 E ⁻⁶
	E	158,17	250,45	288,37
	R ²	0,435	0,350	0,251

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente, k_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, b₁ = calor da adsorção, b_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

De modo à verificar se o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea, endotérmica ou exotérmica, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) a partir das Equações 01 e 02:

$$\ln(K_d) = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (01)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (02)$$

Onde, T é a temperatura expressa em Kelvin (K), R é a constante dos gases (8,314 J.Kmol⁻¹) e K_d é coeficiente de distribuição do adsorvato (L/g), correspondendo à razão entre q_{eq} e C_{eq}. No gráfico de ln(K_d) versus 1/T, o coeficiente angular corresponde a entalpia e o linear a entropia.

Na Tabela 5, encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos dos bio sorventes de cana utilizando solução em 50 mg.L⁻¹ e 900 mg.L⁻¹ respectivamente. Os valores utilizados nos cálculos termodinâmicos, foram extraídos das curvas de isoterma em apresentadas anteriormente.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da bio sorção do corante vermelho 4B utilizando os bio sorventes de cana *in natura* e colonizada.

Amostras de Cana	50 mg.L ⁻¹			900 mg.L ⁻¹		
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>in natura</i>	-2,76	9,89	42,47	7,27	-37,98	-151,8
Colonizado	6,96	4,89	- 6,93	11,40	-33,92	-152,0

Valores calculados à 25°C.

Inicialmente avaliou-se os valores de energia livre de Gibbs (ΔG), o qual leva em consideração que quanto mais negativo seu valor, mais espontâneo o processo é. Dessa forma, pode-se verificar que o processo é mais espontâneo para o bio sorvente de cana *in natura* independente da concentração utilizada, entretanto observa-se que ambos apresentam baixa espontaneidade e que a mesma diminui com o aumento da concentração.

Avaliou-se ainda, se o processo ocorreu de forma endotérmica ou exotérmica, avaliando o valor de entalpia (ΔH), onde valores positivos indicam um processo endotérmico e valores negativos indicam um processo exotérmico (Santos et al. 2012). Dessa forma, observa-se que ao utilizar uma solução com concentração de 50mg.L⁻¹ o processo comporta-se de forma endotérmico e ao utilizar solução sintética com concentração mais elevada o comportamento passa a ser exotérmico, corroborando com as curvas isotérmicas apresentadas, onde com o aumento da concentração houve uma maior influência da temperatura no processo, sendo que o aumento desta, resulta em uma diminuição da capacidade de bio sorção de ambos os bio sorventes. Houve ainda uma diminuição nos valores de entalpia após a colonização, para as duas concentrações avaliadas nos parâmetros termodinâmicos.

Além disso, observa-se uma maior desordem no sistema (ΔS) para cana *in natura* para baixas concentrações e que após a colonização a entropia diminui para ambas as concentrações, sendo esta desordem ainda menor em 900 mgL^{-1} . Esses dados, estão de acordo com a menor adsorção sofrida pelo material colonizado.

3.3 Bioadsorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial

Para realizar os ensaios de bioadsorção utilizando amostras de efluente bruto contendo o corante Vermelho 4B, avaliou-se inicialmente os espectros de absorção do efluente sintético e do efluente bruto e em diferentes concentrações (Figura 09), de modo a verificar a similaridade das bandas das soluções, sendo neste teste utilizado água destilada para diluição do efluente bruto.

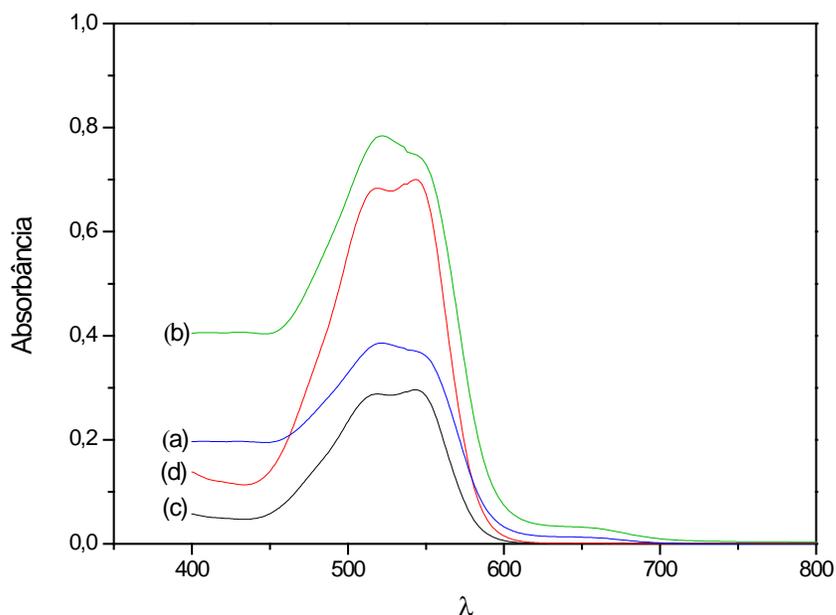


Figura 09. Comparação das curvas de absorção do efluente bruto em $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (a) e $42,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (b) e do efluente sintético $16,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (c) e $39,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (d), ambos contendo corante vermelho 4B.

Pode-se observar que não há mudanças significativas na posição das bandas das soluções sintéticas quando comparadas com as bandas do efluente bruto. Assim, a

concentração do efluente foi calculada utilizando a equação da reta encontrada na curva de calibração do corante vermelho 4B realizada anteriormente, sendo considerado como pico máximo de absorvância o mesmo comprimento de onda utilizada anteriormente para as soluções sintéticas (542 nm).

Após definidas as melhores condições de bioissorção na solução sintética do corante vermelho 4B para os diferentes bioissorventes, aplicou-se o ensaio utilizando efluente industrial. Neste teste, simulou-se a quantidade de ciclos de filtração que seriam necessários para remoção do corante contido no efluente. Os resultados de remoção após cada ciclo são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Porcentagem de bioissorção do corante vermelho 4B presente em efluente bruto.

% remoção	CICLO I	CICLO II	CICLO III	CICLO IV
<i>Cana in natura</i>	48,68	76,03	86,66	92,98
Cana colonizado	31,06	51,54	66,69	73,21

Observa-se que a cana *in natura* apresentou melhor desempenho de bioissorção, seguindo portanto o mesmo comportamento observado anteriormente, nos testes utilizando a solução sintética. No final do quarto ciclo, este bioissorvente apresentou remoção de 92,98%, contra 73,21% do colonizado. Apesar de o bioissorvente colonizado apresentar menor capacidade de bioissorção em relação ao *in natura*, este ainda pode ser desconsiderado como uma opção no tratamento de efluentes coloridos tendo em vista os seus bons resultados, e pelo fato de ser anteriormente utilizado como substrato na produção de *Pleurotus ostreatus*, cogumelo este com um alto apreço culinário.

Foram ainda realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), com o objetivo de avaliar a DQO antes e após o processo de bioissorção. As análises foram realizadas para o efluente bruto sem ajuste de pH, após ajuste em pH 2,0 e ao final dos quatro ciclos de bioissorção para ambos os bioissorventes. Verifica-se na Tabela 7 que, o ajuste de pH provocou um pequeno aumento no valor de DQO do efluente bruto e que ao final do quarto ciclo de bioissorção, o valor de DQO apresenta-se ainda mais

elevada, principalmente para o bioissorvente colonizado, possivelmente pela inserção de massa fúngica no bioissorvente após a colonização, necessitando assim de maior quantidade de oxigênio para que ocorra a degradação.

Tabela 7. Análise de DQO do efluente bruto antes e após a bioissorção do corante vermelho 4B.

DQO	Efluente bruto	Efluente bruto pH 2,0	Após ciclo IV
<i>Cana in natura</i>	4892,5 mg/L	4967,5 mg/L	7430,0 mg/L
Cana colonizado			9742,5 mg/L

Apesar do aumento nos valores de DQO após o tratamento, este bioissorvente pode ser promissor para o tratamento de efluente têxtil, entretanto, seria necessário que este efluente passasse por uma lagoa de tratamento após a remoção do corante, visando assim a remoção desta taxa. Além disso, tendo em vista que o pH do fluente permanece na faixa de 2,0 ao final do processo de bioissorção, seria necessário realizar um ajuste no mesmo antes de seu descarte em corpo hídrico uma vez que, a Resolução Conama 430/2011 estabelece que para o lançamento de efluentes o pH deve estar entre 5,0 e 9,0.

Ao final do processo de bioissorção, o bioissorvente pode ser encaminhado à incineração ou ainda, passar pelo processo de dessorção, onde será realizada a retirada do corante e o material restante poderá ser destinado a um aterro sanitário.

4. CONCLUSÕES

Os resultados indicaram a *cana in natura* como melhor bioissorvente do corante vermelho 4B tanto nos testes realizados com solução sintética, quanto nos realizados utilizando efluente industrial. Entretanto, a cana colonizada além de servir anteriormente para a produção de fungos, também apresentou bons resultados de bioissorção, podendo esta ser considerada uma opção no tratamento de efluentes contendo o corante estudado.

5. REFERÊNCIAS

- Abreu, L. D., Marino, R. H., Mesquita, J. B., & Ribeiro, G. T. 2007. Degradação da madeira de *Eucalyptus* sp. por basidiomicetos de podridão branca. *Arq. Inst. Biol*, 74(4), 321-328.
- Boas, N. V., Casarin, J., Caetano, J., Gonçalves Júnior, A. C., Tarley, C. R., & Dragunski, D. C. 2012. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 16(12), 1359-1366.
- Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Boehm, H. P. 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149.
- Catanho, M., Malpass, G. R. P., & Motheo, A. D. J. 2006. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. *Química Nova*, 29(5), 983-989.
- Companhia Nacional de Abastecimento-CONAB. 2012. Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar. *Conab*, 2(3), 1-65.
- CONAMA, R. N. 2011. 430, de 13 de maio de 2011. *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil*.
- Da Silva, W. L. L., & de Oliveira, S. P. 2012. Colonização das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, 8(9).
- Debrassi, A., Largura, M. C. T., & Rodrigues, C. A. 2011. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente colonizados. *Química nova*, 34(5), 764-770.
- Dos Santos, E. G., de Alsina, O. L. S., & da Silva, F. L. H. 2007. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*, 30(2), 327.
- Dursun, A. Y., & Tepe, O. 2011. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of hazardous materials*, 194, 303-311.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2), 616-645.
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Sud, D., & Garg, V. K. 2009. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, 249(2), 475-479.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.

- Guilarduci, V. V. S., de Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & de Fátima Gorgulho, H. 2006. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, 29(6), 1226-1232.
- Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H., & Zhang, L. 2010. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1140-1149.
- Ho, Y. S., & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Honorato, A. C., Machado, J. M., Celante, G., Borges, W. G., Dragunski, D. C., & Caetano, J. 2015. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande-PB*, 19(7), 705-710.
- Ibrahim, M. M., Ngah, W. W., Norliyana, M. S., Daud, W. W., Rafatullah, M., Sulaiman, O., & Hashim, R. 2010. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1), 377-385.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H 3 PO 4-activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292(2), 354-362.
- Kamida, H. M., Durrant, L. R., Monteiro, R. T. R., & de Armas, E. D. 2005. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. *Química Nova*, 28(4), 629.
- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25-33.
- LIU, Y.; SUN, X.; LI, B., 2010 Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydr. Polym*, 81, 335-339.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Lan, C. 2011. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1), 117-125.
- Massocatto, C. L., Andrade, M. D., Honorato, A. C., Caetano, J., Tarley, C. R. T., Gonçalves Júnior, A., ... & Dragunski, D. C. 2015. Biosorption of Pb²⁺, Cr³⁺, and Cu²⁺ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19927-19938.
- Mimura, A. M. S., Vieira, T. D. A., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. F. 2010. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. *Química Nova*, 33(6), 1279-1284.
- Módenes, A. N., Espinoza-Quiñones, F. R., Alflen, V. L., Colombo, A., & Borba, C. E. (2011). Utilização da macrófita *Egeria densa* na biossorção do corante reativo 5G. *Engevista*, 13(3).
- Módenes, A. N., Ross, A. A., Souza, B. V., Dotto, J., Geraldi, C. Q., Espinoza-Quiñones, F. R., & Kroumov, A. D. 2013. Biosorption of BF-4B reactive red dye by using leaves of macrophytes *Eichhornia crassipes*. *Int. J. Bioautomation*, 17(1), 33-44.

- Oliveira, T. S., Rocha Júnior, V. R., Reis, S. T., Aguiar, E. F., Souza, A. S., Silva, G. W. V., ... & Bonalti, F. K. Q. 2011. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar amonizado com diferentes doses de uréia e soja grão. *Archivos de zootecnia*, 60(231), 625-635.
- Özcan, A. S., Erdem, B., & Özcan, A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1), 73-81.
- Palin Jr, D.; Rufato, K. B.; Linde, G. A.; Colauto, N. B. Caetano, J.; Alberton, O.; Jesus, D. A.; Dragunski, D. C. 2016. Evaluation of Pb (II) biosorption utilizing sugarcane bagasse colonized by Basidiomycetes. *Environmental Monitoring And Assessment*, 188(5), 1-14.
- Paschoal, F. M. M., & Tremiliosi-Filho, G. (2005). Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. *Química Nova*, 28(5), 766.
- Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, E. C., Airoldi, C., & Gushikem, Y. (2006). Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 527-533.
- Poppe, J. 2000. Use of agricultural waste materials in the cultivation of mushrooms. *Mushroom Sci*, 15(1), 3-23.
- Porpino, K. K. P., Barreto, M. D. C. S., Cambuim, K. B., Carvalho Filho, J. R. D., Toscano, I. A. S., & Lima, M. D. A. 2011. Fe (II) adsorption on *Ucides Cordatus* crab shells. *Química Nova*, 34(6), 928-932.
- Santos, V. C. G. D., Salvado, A. D. P. A., Dragunski, D. C., Peraro, D. N. C., Tarley, C. R. T., & Caetano, J. 2012. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Química Nova*, 35(8), 1606-1611.
- Sapata, M., Ramos, C., Ferreira, A., Andrada, L., & Candeias, M. 2010. Processamento mínimo de cogumelos do género *pleurotus*. *Revista de Ciências Agrárias*, 33(2), 15-26.
- Sips, R. 1948. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495.
- Sodré, F. F., Lenzi, E., & Costa, A. D. 2001. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24(3), 324-330.
- Tagliaferro, G. V., Pereira, P. H. F., Rodrigues, L. A., & Silva, M. L. C. P. 2011. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, 34(1), 101-105.
- Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., & Xiao, D. 2010. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of hazardous materials*, 174(1), 740-745.
- Temkin, M. J., & Pyzhev, V. 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *USSR*, v. 12, p. 217-222.

Zanoni, M. V. B., & Carneiro, P. A. 2001. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, 29(174), 61-64.

CAPÍTULO II

Aplicação de biomassa de palmito pupunha colonizado por *Pleurotus ostreatus* na bioadsorção do corante têxtil vermelho 4B em efluente real. [Preparado de acordo com as normas da revista Desalination and Water Treatment]

Laianne Mayara Pezenti Crespão¹; Josiane Caetano¹

¹ Centro de Engenharia e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Rua da Faculdade, 2550, Toledo-PR, Brasil, CEP: 85903-000. Email: laianmayara@hotmail.com.

RESUMO

No presente trabalho, avaliou-se a capacidade de bioadsorção do corante Vermelho 4B, utilizando bacia de palmito pupunha *in natura* e após colonização fúngica com *Pleurotus ostreatus*. A influência do pH, tempo de contato, concentração e temperatura no processo de bioadsorção foi estudada, assim como a caracterização dos bioadsorventes, por meio das análises de MEV, FTIR, TGA, Titulação de Boehm e Phpcz. Os ensaios revelaram que a solução em pH 2,0 é mais favorável à bioadsorção para ambos os bioadsorventes, sendo o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio de 260 minutos para *in natura* e 400 minutos para o colonizado, seguindo ambos uma cinética de Pseudo segunda-ordem. Após a colonização fúngica, o palmito aumentou sua capacidade de bioadsorção, passando de 6,98 para 10,68 mg.g⁻¹, entretanto ambos os bioadsorventes ajustaram-se melhor ao modelo isotérmico de Langmuir. O aumento da temperatura exerceu um pequeno aumento da capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes, quando utilizado solução a 50mg.g⁻¹. A análise da influência da temperatura, permitiu observar que ambos os bioadsorventes apresentaram processos endotérmicos quando utilizado solução em 50mg.g⁻¹. Após a aplicação em efluente real dos parâmetros definidos nos ensaios de bioadsorção, verificou-se que ambos os materiais podem ser utilizados na remoção do corante vermelho 4B, sendo apenas necessário que o efluente resultante seja em seguida encaminhado à um tratamento em lagoas para remoção da DQO, uma vez que esta aumentou durante o processo de bioadsorção. Ainda, verificou-se a necessidade de um ajuste no pH do efluente antes do seu lançamento em corpo hídrico, visto que o mesmo permaneceu na faixa de 2,0, encontrando-se em desacordo com o recomendado pela Resolução CONAMA 430/2011. Por fim, pode-se concluir que o bioadsorvente colonizado apresenta como vantagem, além da melhor bioadsorção, o fato deste ter sido aproveitado anteriormente para a produção de cogumelos, o que pode ser um atrativo econômico a mais.

Palavras- Chave: Adsorção; Palmito pupunha; *Pleurotus ostreatus*, Corante Têxtil

Application of peach palm biomass colonized by *Pleurotus ostreatus* in the biosorption of red textile dye 4B in real effluent.

ABSTRACT

In the present work, the biosorption capacity of the Red 4B dye was evaluated, using the pupunha palm heart sheath in natura and after fungal colonization with *Pleurotus ostreatus*. The influence of pH, contact time, concentration and temperature in the biosorption process was studied, as well as the characterization of the biosorbents, by means of SEM, FTIR, TGA, Titration of Boehm and Phpcz. The assays revealed that the solution at pH 2.0 is more favorable to biosorption for both biosorbents, with the time required for the system to reach equilibrium from 260 minutes to in natura and 400 minutes to the colonized, following a kinetics of Pseudo second order. After the fungal colonization, the palm heart increased its biosorption capacity, from 6.98 to 10.68 mg.g⁻¹, however both biosorbents were better adjusted to the isothermal Langmuir model. The increase in temperature exerted a small increase in the biosorption capacity of biosorbents when a 50mg.g⁻¹ solution was used. The analysis of the influence of temperature, allowed to observe that both biosorbents presented endothermic processes when using solution in 50mg.g⁻¹. After the actual effluent application of the parameters defined in the biosorption tests, it was verified that both materials can be used in the emotion of the red dye 4B, being only necessary that the resulting effluent is then sent to a treatment in ponds to remove the COD, since it increased during the biosorption process. Also, it was verified the need for an adjustment in the pH of the effluent before its launch in the water body, since it remained in the range of 2.0, being in disagreement with the one recommended by CONAMA Resolution 430/2011. Finally, it can be concluded that the colonized biosorbent has the advantage, besides the best biosorption, the fact that it has been used previously for the production of mushrooms, which can be an additional economic attraction.

Keywords: Adsorption; Palmito pupunha; *Pleurotus ostreatus*, Textile Dye

1. INTRODUÇÃO

O setor têxtil utiliza mais de 2000 tipos de corantes para o tingimento de fibras naturais e sintéticas, uma vez que cada tipo de fibra requer corantes com características próprias e bem definidas. Dentre eles, o vermelho 4B (Figura 1) é bastante utilizado por apresentar alta estabilidade de cor e reatividade com as fibras, características comuns nos corantes reativos (Guaratini e Zanoni, 2000).

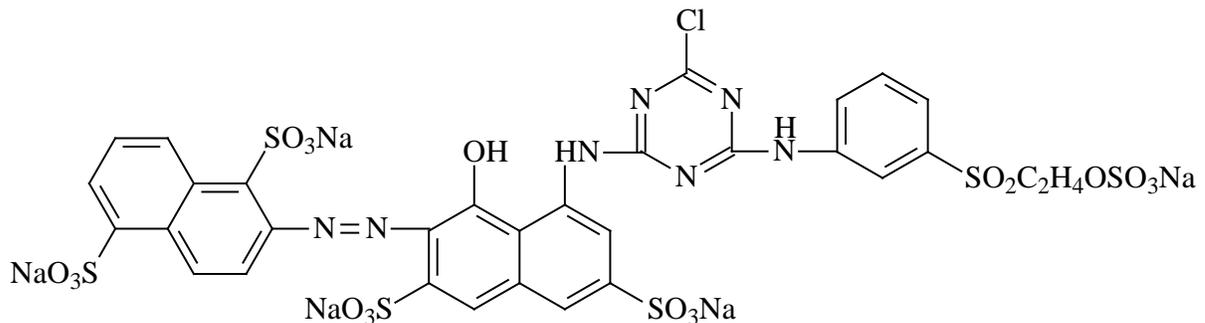


Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 4B

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias têxteis é o tratamento adequada de seus efluentes, isto porque estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante o processo de tingimento, principalmente na etapa de lavagem, onde o excesso de corante presente na fibra é removido (Guaratini e Zanoni, 2000). Quando efluentes contendo corantes são lançados no corpo hídrico sem o devido tratamento, a fauna aquática pode sofrer graves consequências, tendo em vista os efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos associados à este poluente (Módenes et al. 2013; Silva et al. 2010)

O processo de adsorção utilizando carvão ativo é um dos mais utilizados no tratamento de efluentes coloridos, entretanto, seu alto custo em função da origem e o valor da matériaprima impulsionou diversas pesquisas, as quais apresentam como objetivo, a substituição do carvão por outro material de menor custo. Nesse sentido, os resíduos agroindustriais, passaram a ser alvo de diversos estudos, uma vez que são encontrados em grandes quantidades, onde a disposição final poderia se tornar um grave problema, e segundo Valdman et al. (2001), por apresentarem sítios adsortivos capazes de promover adsorção de contaminantes. Como exemplo, o estudo de Dursun

e Tepe (2011) avaliou a polpa de beterrada desidratada para adsorção do corante vermelho 4B, obtendo resultados satisfatórios de adsorção. Ressalta-se ainda que a interação entre adsorvente e adsorvato pode variar, sendo portanto necessário avaliar esta interação para diferentes materiais adsorventes e contaminantes.

Dentre os resíduos agroindustriais encontrados em grande quantidade no Brasil, encontra-se os resíduos de palmito pupunha, uma vez que o país é um dos maiores produtores de palmito pupunha, com produção de mais de 50% de todo o palmito comercializado legalmente no mundo (Resende et al. 2004). Assim, pode-se considerar este resíduo como um potencial biossorvente a ser utilizado nos processos de adsorção, considerando ainda, que durante o processo de industrialização, são descartadas grandes quantidades de bainha, folhas e nervuras (Salvado et al. 2012).

Os resíduos agroindustriais podem ainda ser inicialmente utilizados como substrato para o cultivo de fungos basidiomicetos como o *Pleurotus ostreatus*, conhecido popularmente como “cogumelos ostra”, um fungo comestível muito apreciado na culinária mundial. Este fungo de podridão branca, é capaz de degradar celulose, hemicelulose e lignina, podendo assim promover modificações físicas e/ou químicas na estrutura do resíduo capazes de interferir positivamente na capacidade de adsorção do mesmo (Barreto e Menezes 2015; Massocatto et al. 2015).

Segundo Poppe (2000) e Sapata et al. (2010) a produção de cogumelos é considerada uma atividade em expansão e muito interessante do ponto de vista comercial. Este produto apresenta excelentes efeitos nutricionais e medicinais, fácil adaptação e manutenção, resistência a pragas e doenças, crescimento rápido, baixo custo de cultura, permitindo assim um rápido retorno do investimento inicial e pode ser cultivado em uma ampla variedade de substratos vegetais, entre eles, a bainha de palmito.

Estudos como os de Palin et al. (2016) e Massocatto et al. (2015) revelaram uma melhora na capacidade de biossorção de íons metálicos ao utilizarem os biossorventes de cana de açúcar e palmito pupunha, respectivamente, após a colonização fúngica.

Dessa forma, tendo em vista que a biossorção do corante vermelho 4B não foi avaliada utilizando como biossorvente a bainha de palmito pupunha e que influência da colonização fúngica neste resíduo ainda não foi estudada, este estudo visa avaliar a

remoção do corante têxtil Vermelho 4B utilizando como bioissorvente resíduos de palmito pupunha nas formas *in natura* e após colonização fúngica com *Pleurotus ostreatus*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos bioissorventes

Para a realização dos experimentos, foram utilizados como bioissorventes, a bainha de palmito pupunha *in natura*, obtida na região de Umuarama-PR-Brasil, e colonizada com o fungo *Pleurotus ostreatus*.

O bioissorvente *in natura*, foi inicialmente seco em estufa com temperatura controlada a 55°C por um período de 24 horas. Já para a colonização fúngica da bainha de palmito pupunha, grãos de trigo foram utilizados inicialmente como substrato para o crescimento do fungo *Pleurotus ostreatus*, utilizando como inóculo a linhagem U6-9, proveniente da micoteca do Laboratório de Biologia Molecular da Universidade Paranaense, Umuarama – PR. Para isso, os grãos foram lavados em água corrente e em água ultrapura por 1 min e imersos em água ultrapura a 90 °C por 45 min em recipiente fechado. Em seguida o excesso de água foi retirado, os grãos inseridos em tubos tipo Falcon de 50 mL e autoclavados a 121 °C por 90 min. Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, os grãos receberam um disco de meio de cultivo de ágar extrato de malte (2%) contendo micélio do fungo em cada tubo e incubado a 25 °C ± 1 °C, no escuro, até total colonização do micélio. Em seguida, bainhas de palmito pupunha foram adicionadas em sacos de polipropileno com filtro e foram autoclavadas a 121 °C por 120 min. Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, cada saco com substrato foi inoculado com dez grãos contendo micélio do fungo e incubado em sala de cultivo a 27 °C ± 5 °C, com umidade de 70%, até total colonização do micélio. Por fim, o material foi seco em estufa a 55 °C por 24 h, passando assim a existir massa micelial do fungo misturada ao bioissorvente. Em seguida, o material foi seco em estufa a 55 °C por 24 h, passando assim a existir massa micelial do fungo misturada ao bioissorvente.

Ambos os biossorventes foram triturados em moinho de facas e peneirados (35 mesh) visando obter uma granulometria mais homogênea.

2.2 Caracterização dos biossorventes

Após a obtenção dos biossorventes, realizou-se a caracterização dos mesmos por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Titulação de Boehm, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Zero (PCZ) e Termogravimetria.

2.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais, presentes em cada um dos resíduos, foi realizada por meio dos espectros de infravermelhos FTIR, obtidos em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR. A proporção de resíduo e brometo de potássio (KBr) utilizado foi de 1:100 mg respectivamente. As amostras foram maceradas e colocadas em um pastilhador, sendo em seguida, analisadas na faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} .

2.2.2 Titulação de Boehm

Para determinar os grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos biossorventes, realizou-se a técnica titulométrica de Boehm, a qual baseia-se nos fundamentos da volumetria de neutralização ácido-base. De acordo com esta técnica, os grupos ácidos (ácidos carboxílicos, fenólicos e lactonas), são neutralizados com hidróxido de sódio (NaOH). O carbonato de sódio por sua vez, é capaz de neutralizar apenas os ácidos carboxílicos e lactonas. Por fim, os grupos funcionais básicos, são neutralizados utilizando ácido clorídrico (HCL) (Boehm 1994; Boehm 2002; Guillarduci et al. 2006).

Para a determinação dos grupos básicos, 0,25 g dos resíduos de palmito *in natura* e palmito colonizado, foram pesados em balança analítica e colocados em erlenmeyer de 250 mL separadamente. Foram adicionados 25 mL de solução padrão

de HCL a $0,05 \text{ molL}^{-1}$ em cada uma das amostras sendo então os erlenmeyers fechados com filme plástico e agitados à temperatura ambiente por 24 horas a 220 rpm. Em seguida, as misturas foram filtradas em papel filtro, e alíquotas de 10 mL de cada filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,05 \text{ molL}^{-1}$ separadamente, utilizando como indicador a fenolftaleína. O volume de NaOH gasto nas titulações de cada amostra foram anotados e em seguida determinou-se a quantidade de grupos básicos presentes nos resíduos.

Para a determinação dos grupos ácidos na superfície dos resíduos, seguiu-se a mesma metodologia, onde foram adicionados 25 mL das soluções padrão de hidróxido de sódio ($0,05 \text{ molL}^{-1}$) e carbonato de sódio ($0,05 \text{ molL}^{-1}$) separadamente, em 0,25 g de cada resíduo. Após 24 horas de agitação a 220 rpm em temperatura ambiente, as amostras foram filtradas e alíquotas de 10 ml foram tituladas com solução padrão de ácido clorídrico (HCl, $0,05 \text{ molL}^{-1}$) com o auxílio dos indicadores fenolftaleína para a titulação do hidróxido de sódio, e vermelho de metila para o carbonato de sódio. Além disso, antes da titulação com HCl, as alíquotas de carbonato foram aquecidas para remoção do gás carbônico presente, sendo em seguida resfriadas à temperatura ambiente. O volume de HCl gasto nas titulações de cada amostra foram anotados e posteriormente determinou-se a quantidade de grupos ácidos e fenólicos presentes nos resíduos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e seguiram as recomendações de Guillarduci et al. (2006).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a caracterização morfológica da superfície dos resíduos. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), onde as amostras foram acondicionadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixadas em um suporte, sendo em seguida, metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. Para a análise utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEI Quanta 200 (Holanda) operando em voltagem de 30 kV.

2.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)

A medida do potencial de carga zero (PCZ), representa o pH em que a superfície do resíduo apresenta carga neutra, sua determinação baseou-se na metodologia de Boas et al. (2012), onde 0.4 g de biossorvente foram adicionados a 40 mL de solução aquosa de Cloreto de Potássio (KCl) com concentração de $0,5 \text{ molL}^{-1}$, sendo o pH inicial da solução ajustado variando de 2,0 a 9,0. Após 24 horas de agitação constante em agitador orbital (250 rpm) e temperatura ambiente (25°C) a solução foi filtrada em papel filtro analítico, e verificou-se então o pH final da solução. Os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X, ou seja, onde o pH da solução se mantém constante ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = \text{zero}$).

2.2.5 Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de avaliar a perda de massa dos resíduos com o aumento da temperatura, podendo assim determinar as faixas limites de temperatura para o uso dos mesmos. As amostras foram aquecidas variando a temperatura de 30°C à 900°C sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$, utilizando um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer.

2.3 Experimentos de biossorção

Os ensaios de biossorção foram realizados em função do pH, tempo de contato, concentração e temperatura, onde 40 mL de solução sintética de Vermelho 4B na concentração de 50 mgL^{-1} (com exceção da isoterma), foram adicionados a 0,4 g de cada resíduo.

Para avaliar a biossorção do corante vermelho 4B em função do pH, a solução sintética teve seu pH ajustado variando de 2,0 a 9,0 sendo então as amostras submetidas a agitação constante (250 rpm) por 24 horas a temperatura ambiente (25

°C). Os ensaios seguintes foram realizados em pH 2,0 para ambos os resíduos. Foi ainda realizado o ensaio da cinética de bioadsorção na forma de batelada, onde foram retiradas alíquotas de 5 ml para análise entre 10 e 700 minutos, sendo que após a análise, as amostras foram devolvidas à solução em agitação. Assim, definiu-se o melhor tempo de contato entre adsorvente e adsorvato sendo este de 260 minutos para o palmito *in natura* e 400 minutos para o palmito colonizado. No ensaio isotérmico, a concentração da solução sintética variou de 30 a 1450 mgL⁻¹. As análises termodinâmicas foram realizadas variando a temperatura da solução entre 30 e 50 °C. Estes dois últimos ensaios utilizaram tempo de agitação conforme determinado na cinética.

Todas as medidas foram realizadas em duplicada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante de cada amostra foi centrifugado durante 10 minutos numa velocidade de 5000 rpm, e analisado utilizando espectrofotômetro T80 + UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd), no comprimento de onda de 542 nm.

Após obtenção das concentrações, determinou-se a quantidade de corante adsorvido por grama de bioadsorvente, utilizando a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{M} \quad (01)$$

Em que, C, e C_{eq} são as concentrações iniciais e finais do corante Vermelho 4B em solução (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do bioadsorvente (g).

2.4 Bioadsorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial

Os teste de bioadsorção em efluente industrial foram realizados utilizando 50 mL do efluente em 0,5 g dos bioadsorventes de palmito *in natura* e colonizado, onde as amostras tiveram seu pH ajustado em 2,0 e permaneceram em agitação constante (250 rpm) por 260 e 400 minutos respectivamente, em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e as concentrações finais determinadas. Foram realizados quatro ciclos de aplicação, onde as soluções resultantes do primeiro ciclo

foram colocadas em agitação novamente com os respectivos biossorventes, respeitando a proporção de 10 ml para 0,10 g de resíduo. Vale salientar que as condições experimentais para o efluente industrial foram definidas levando-se em consideração os melhores resultados obtidos nos testes com as soluções sintéticas.

De modo complementar, foram avaliados os valores de DQO do efluente bruto, após o ajuste de pH, e ainda, ao final do quarto ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar a quantidade de corante adsorvido após o processo de biossorção, obteve-se inicialmente o comprimento de onda de máxima absorção do corante vermelho 4B, por meio de espectros de absorção molecular em diferentes concentrações. A varredura foi realizada de 400 a 800 nm, sendo que o pico de máxima absorbância ocorreu em 542 nm. Em seguida, construiu-se a curva de calibração do corante, onde a equação da reta obtida ($y=0,00785+0.01754x$) apresentou um coeficiente de determinação linear R^2 de 0.999.

3.1 Caracterização do biossorvente

Antes das análises de biossorção foi necessário realizar a caracterização do material, para determinar a forma que a mesma ocorre. Para isso, as técnicas usadas foram: Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier; Termogravimetria, Titulação de Boehm, Ponto de carga zero e Microscopia eletrônica de varredura

3.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupamentos existentes nos biossorventes, foram avaliados a partir de espectros de infravermelho (Figura 2).

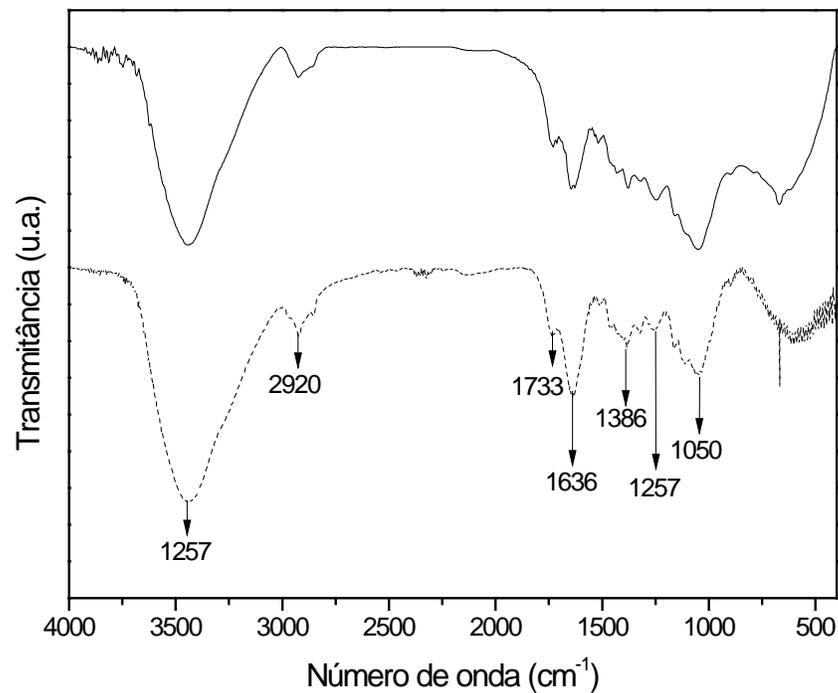


Figura 2. Espectros de infravermelho dos bio sorventes de palmito *in natura* (___) e colonizado (.....).

Observa-se a partir das imagens a presença de uma banda forte e larga na região de 3400 cm^{-1} para ambos os bio sorventes, a qual pode ser atribuída ao alongamento vibracional do grupo hidroxila (O-H) do álcool e fenol, da macromolécula de celulose. Os picos próximos a 2900 cm^{-1} referem-se ao alongamento vibracional C-H (sp^3), dos alcanos dos carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático de lignina. A banda em 1733 refere-se ao alongamento vibracional da ligação C=O relacionado à cetonas não conjugadas, éster da lignina, carboniza C=O. A banda em 1636 pode estar relacionada ao alongamento vibracional -C=O e -COO^- . O sinal em 1386 cm^{-1} é devido a vibração de flexão em álcool(O-H). De acordo com Palin et al. (2016), o pico em 1249 pode ser atribuído ao grupo acetila presente na hemicelulose. A banda forte em 1050 cm^{-1} está relacionada a ligação C-O do grupo -OCH_3 , a qual indica a presença de celulose, hemicelulose e lignina, confirmando a presença de polissacarídeos na estrutura destes bio sorventes. As bandas na região de 600 a 800

cm^{-1} referem-se a componentes aromáticos indicando a presença de lignina (Pavan et al. 2006; Tan et al. 2010; Gerola et al. 2013).

Verificou-se ainda que não houve mudanças significativas nos grupos funcionais encontrados no palmito após a colonização fúngica, sendo notado apenas uma pequena alteração nas bandas das regiões de 2900, 1700, 600 a 400 cm^{-1} , as quais são caracterizadas por apresentar grupamentos químicos presentes na lignina, indicando assim que a colonização fúngica promoveu pequenas alterações na composição química do palmito (Massocatto et al. 2015; Palin et al 2016).

3.1.2 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos bioissorventes foi avaliada usando a análise termogravimétrica (Figura 3), onde é possível avaliar a perda de massa em função da temperatura.

Verifica-se uma perda de massa inicial de aproximadamente 7,5% até 100 °C para ambos os bioissorventes, a qual pode ser relacionada à perda da umidade presente nos bioissorventes. Em seguida, a decomposição da celulose, hemicelulose, e a umidade remanescente, iniciou em 233 °C para o palmito *in natura* e 203 °C para o colonizado, com perda de massa de 55,3% e 49,4% respectivamente, sendo ainda possível verificar que, a colonização fúngica tornou o resíduo de palmito mais instável termicamente. A última etapa ocorreu a partir de 351°C para o bioissorvente *in natura* com perda de massa de 29,7% e em 346°C para o colonizado com perda de 21,2%, onde a perda de massa nessa última etapa pode ser atribuída à decomposição da lignina (Riegel et al. 2008; De Souza et al. 2015)

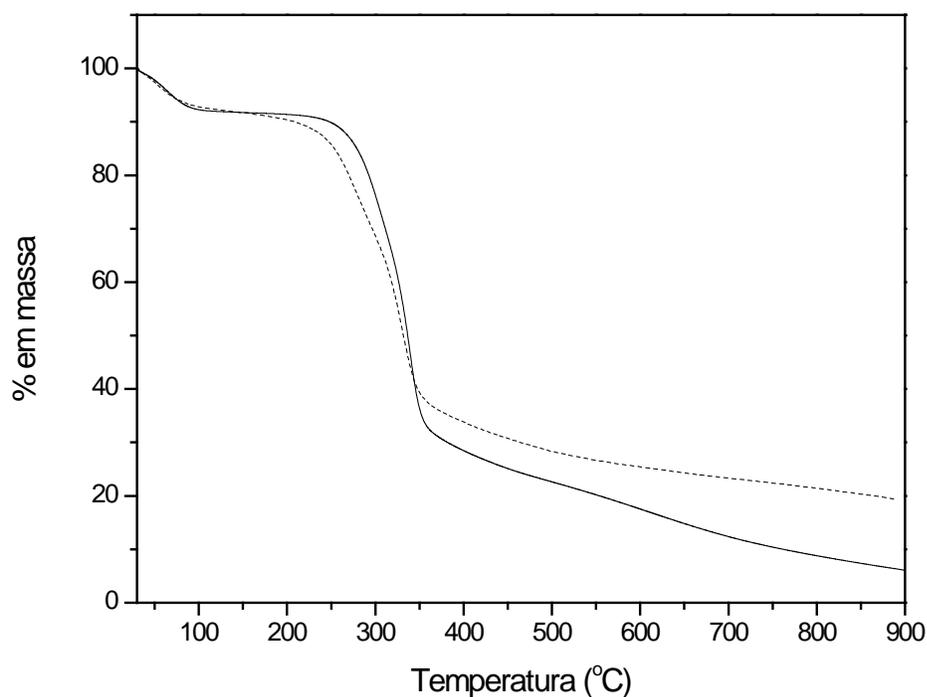


Figura 3. Análise termogravimétrica dos biossorventes de palmito *in natura* (___) e colonizado (.....). (30°C à 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio 50mL min⁻¹)

3.1.3 Titulação de Boehm

Na titulação de Boehm foi possível observar a quantidade de grupos ácidos, básicos e fenólicos presentes nos biossorventes (Tabela 1).

Tabela 1. Titulação de Boehm dos biossorventes de palmito *in natura* e colonizado.

	Grupos Básicos (mmolg ⁻¹)	Grupos Ácidos	Grupos Fenólicos
Palmito <i>in natura</i>	0,0839	2,5376	2,0759
Palmito colonizado	0,1061	1,9519	1,5391

Os resultados mostraram que após a colonização fúngica, a quantidade de grupos básicos aumentou e a de grupos ácidos diminuiu, confirmando assim que,

houve de fato colonização nos grupamentos da bainha de palmito após esta ser utilizada como substrato para o cultivo do fungo *Pleurotus ostreatus*. Verifica-se ainda uma diminuição na quantidade de grupos fenólicos após a colonização fúngica, promovida provavelmente pela degradação da celulose, hemicelulose e lignina, causando alterações nos grupamentos químicos do biossorvente.

3.1.4 Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero pode auxiliar na avaliação das forças presentes no processo de adsorção. Verifica-se na Figura 4, que o valor encontrado para o palmito *in natura* foi de 3,82, já para o palmito colonizado, o valor foi de 4,92. Este resultado corrobora com o obtido na titulação de Boehm, onde após a colonização, o biossorvente passou a apresentar maior quantidade de grupos básicos, tornando a superfície mais negativa, levando assim há um aumento no valor do pH_{pzc}.

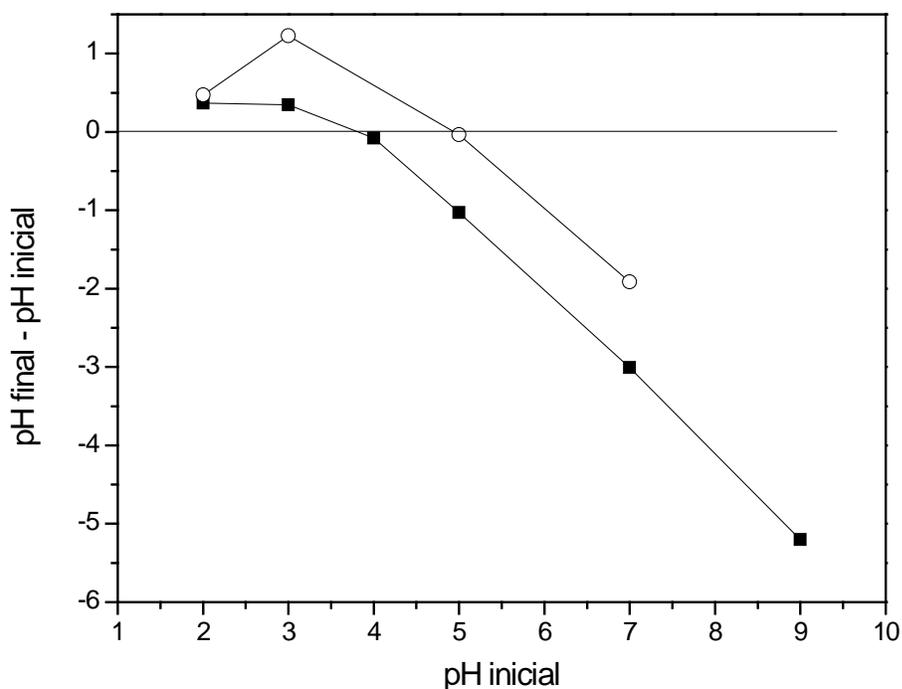


Figura 4. Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) dos biossorventes de palmito *in natura* (■) e colonizado (○). (0,5 molL⁻¹ KCL, 24h, 250 rpm, 25 °C)

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Observa-se pelas análises de Micrografia, que a superfície do biossorvente de palmito *in natura* (Figura 5 A e B) apresenta uma morfologia irregular e heterogênea, sendo possível observar a presença de orifícios em sua estrutura. Após a colonização fúngica (Figura 5 C e D), o biossorvente apresenta características similares, apenas com um pequeno aumento nas irregularidades e aparente obstrução dos orifícios.

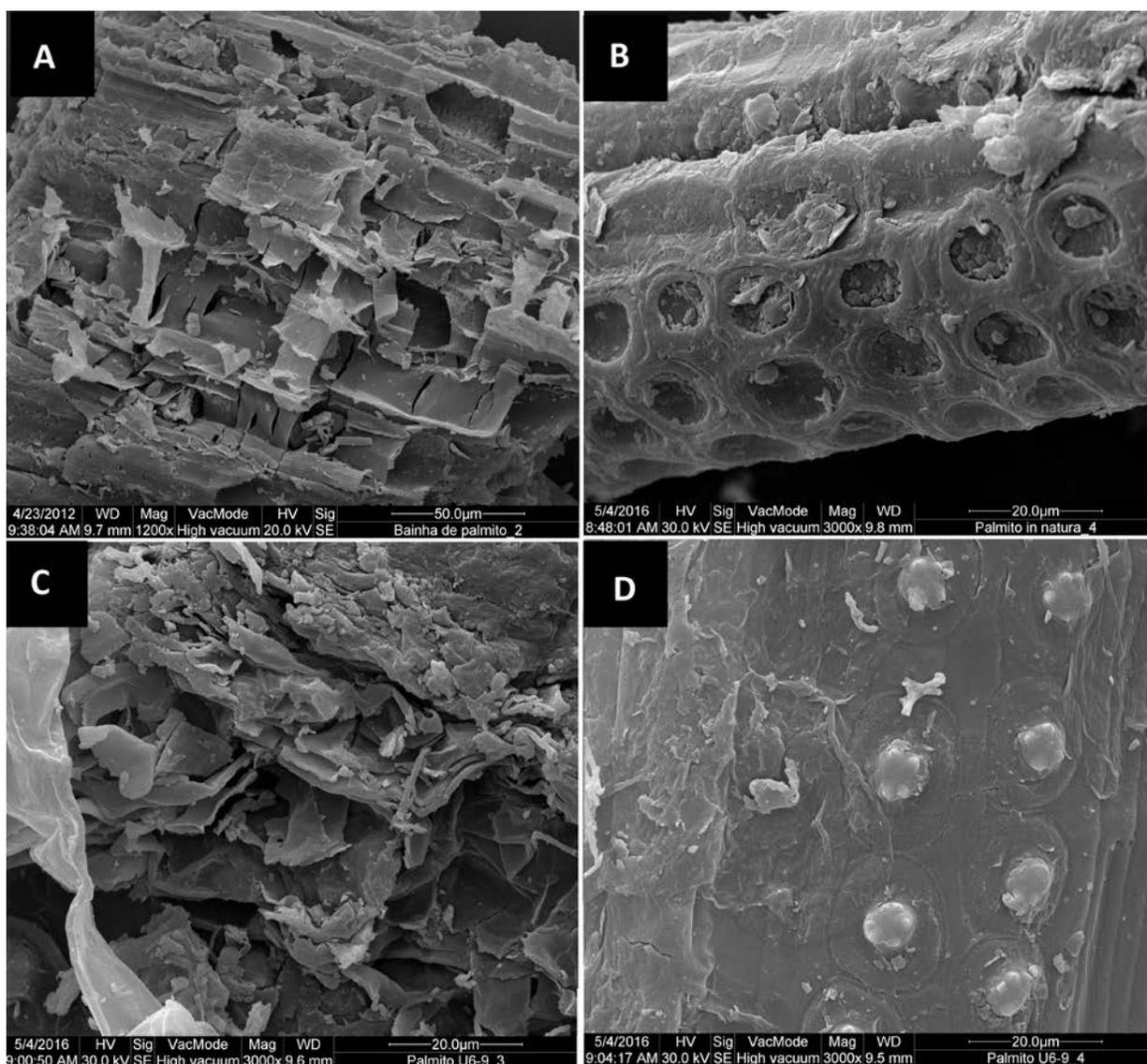


Figura 5. Micrografias dos biossorventes de palmito *in natura* (A, ampliada 1200x e B, ampliada 3000x) e colonizado (C e D, ampliadas 3000x).

3.2 Experimento de biossorção

3.2.1 Influência do pH na biossorção

A Figura 6 representa a influência do pH da solução sintética na biossorção do corante vermelho 4B.

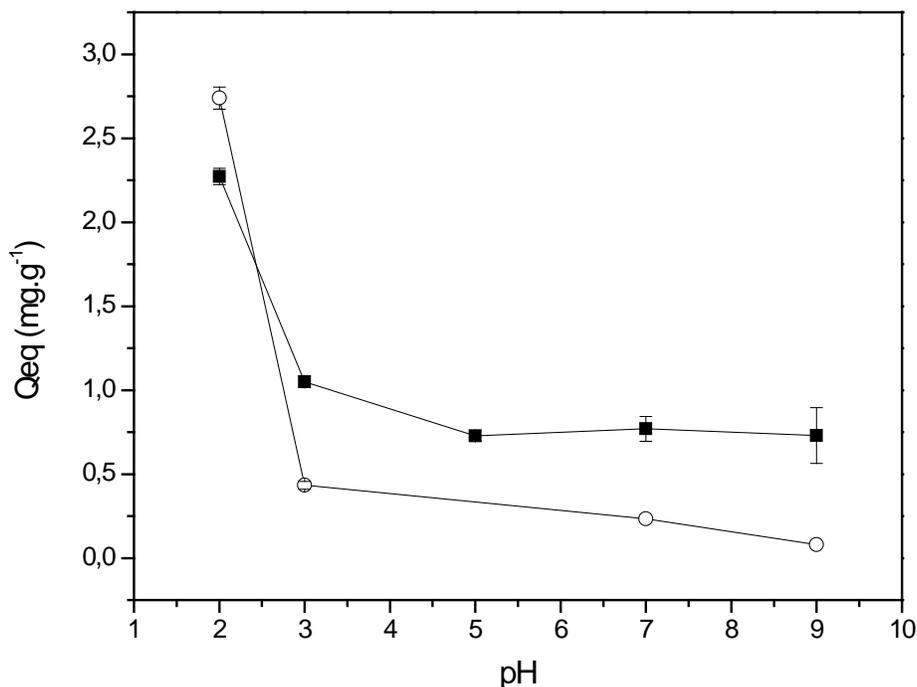


Figura 6. Influência do pH na biossorção do corante vermelho 4B para os biossorbentes de palmito *in natura* (■) e colonizado (○). (Concentração inicial 50,0 mgL⁻¹, 24h., 250 rpm, 25°C).

Pode-se observar que ambos os biossorbentes apresentaram melhor biossorção quando a solução sintética tem o seu pH ajustado em 2,0. Ainda foi possível verificar que apenas em pH 2,0, o colonizado (2,74 mg.g⁻¹) apresenta melhor resposta que o *in natura* (2,27 mg.g⁻¹). Essa diferença de 0,47 mg.g⁻¹ em pH 2,0, pode estar relacionada ao pequeno aumento da irregularidade na superfície do biossorbente após a colonização, a qual pode deixar os grupamentos básicos mais expostos, comprovado

pelo pH_{pcz}, facilitando assim a interação do mesmo com o corante quando utilizado solução em pH mais baixo, e conseqüentemente levando a uma maior bioissorção.

O fato de o pH 2,0 ter apresentado o melhor resultado, corrobora com os valores de pH_{pcz} obtidos anteriormente, 3,82 para o bioissorvente *in natura* e 4,92 para o colonizado, uma vez que quanto mais abaixo o pH da solução estiver do valor de pH_{pcz}, mais positiva estará a carga na superfície do bioissorvente. Este resultado pode indicar interação eletrostática entre o corante e os bioissorventes, uma vez que o vermelho 4B se trata de um corante aniônico (Honorato et al. 2015). Esta relação pode ainda explicar o fato de o bioissorvente colonizado ter apresentado melhor resultado em pH 2,0, já que a solução está com o pH bem mais abaixo do que o valor do pH_{pcz} deste bioissorvente, estão então mais carregado positivamente do que o *in natura*.

3.2.2 Influência do tempo na bioissorção.

O tempo de contato necessário, entre adsorvente e adsorvato, para que o processo de bioissorção entre em equilíbrio, pode ser observado na Figura 7.

Verifica-se que conforme os sítios ativos dos bioissorventes vão sendo ocupados pelas moléculas de corante adsorvidas, o equilíbrio de bioissorção começa a ser atingido, sendo que, para o bioissorvente de palmito *in natura* o equilíbrio é atingido a partir de 260 minutos, já para o colonizado, o equilíbrio ocorre a partir de 400 minutos.

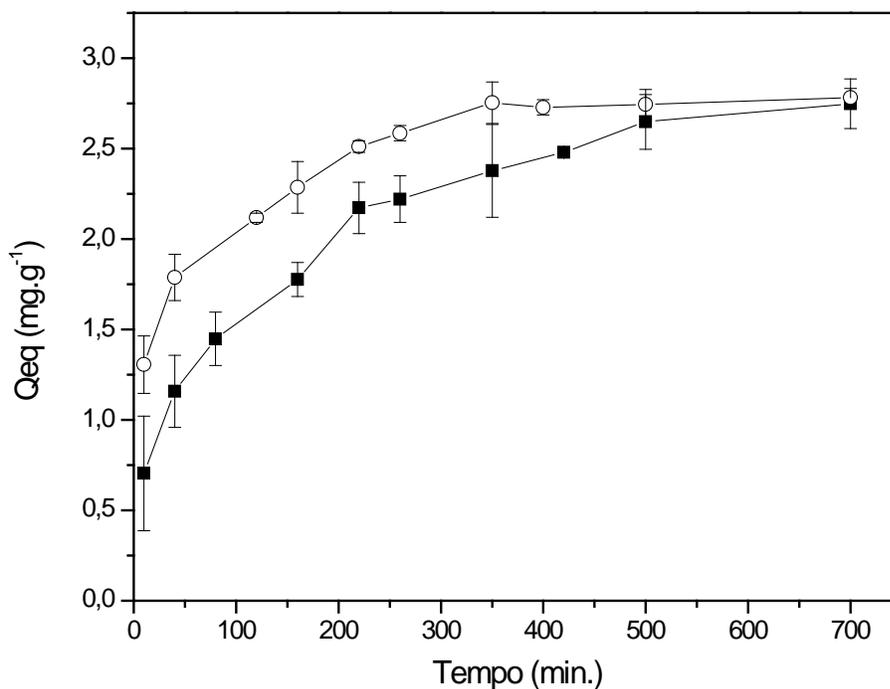


Figura 7. Influência do tempo de contato na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorbentes de palmito *in natura* (■) e colonizado (○). (Concentração inicial 50,0 mg⁻¹, pH 2,0, 250 rpm, 25°C, 10 a 700 min.)

De modo a compreender melhor o processo de biossorção, os modelos cinéticos de Pseudo Primeira-Ordem, Pseudo Segunda-Ordem, Elovich e Difusão Intra-Partícula foram aplicados (Ho e McKay, 1999; Feng et al. 2009; Palin et al. 2016), onde os resultados obtidos estão relacionados na tabela 2. A análise dos modelos foi realizada considerando o melhor ajuste do coeficiente de determinação linear (R^2), e a proximidade dos valores de Q_{eq} calculado pelos modelos com os valores obtidos experimentalmente ($Q_{eq\ exp}$) (Frebianto et al. 2009).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-partícula.

Modelos Cinéticos		Palmito <i>in natura</i>	Palmito colonizado
	Q _{eq} (mg g ⁻¹) Exp.	2,75	2,78
Pseudo-primeira ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1 x t}{2,303}$	K ₁ (min ⁻¹)	5,5 E ⁻³	8,5 E ⁻³
	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	2,143	1,565
	R ²	0,967	0,904
Pseudo-segunda ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	0,004	0,011
	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	2,975	2,900
	R ²	0,989	0,998
Elovich Q _t = A + B lnt	A	-0,645	0,411
	B	0,513	0,379
	R ²	0,970	0,973
Difusão Intra-partícula q _t = K _{id} t ^{1/2} + C _i	K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,090	0,064
	C _{i1} (mg g ⁻¹)	0,617	1,384
	R ²	0,951	0,859

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K₁ e K₂ = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, c = constante que indica o efeito da camada limite.

O modelo cujo R² melhor se ajustou, foi o modelo de Pseudo Segunda-Ordem para ambos os bioissorventes. Além disso, nota-se que os valores de Q_{eq} deste modelo, ficaram próximos aos obtidos experimentalmente. De acordo com este modelo, o processo de bioissorção pode ser descrito pela troca ou compartilhamento de elétrons entre o adosorvente e o adsorvato, indicando um processo de bioissorção com caráter químico (Ho e Mckay, 1999). Observa-se ainda que os valores de Q_{eq} calculados neste modelo para palmito *in natura* e colonizado (2,97 mg.g⁻¹ e 2,9 mg.g⁻¹ respectivamente), ficaram próximos aos obtidos experimentalmente (2,75 mg.g⁻¹ e 2,78 mg.g⁻¹).

3.2.3 Influência da concentração da solução na bioissorção.

A relação entre a quantidade de corante adsorvido por grama de bioissorvente (Q_{eq}) e a concentração da solução aquosa no equilíbrio (C_{eq}), está representada isoterma de bioissorção (Figura 8), onde a capacidade máxima de bioissorção encontrada para o bioissorvente de palmito *in natura* foi de 6,98 mg.g⁻¹ e para o colonizado de 10,68 mg.g⁻¹.

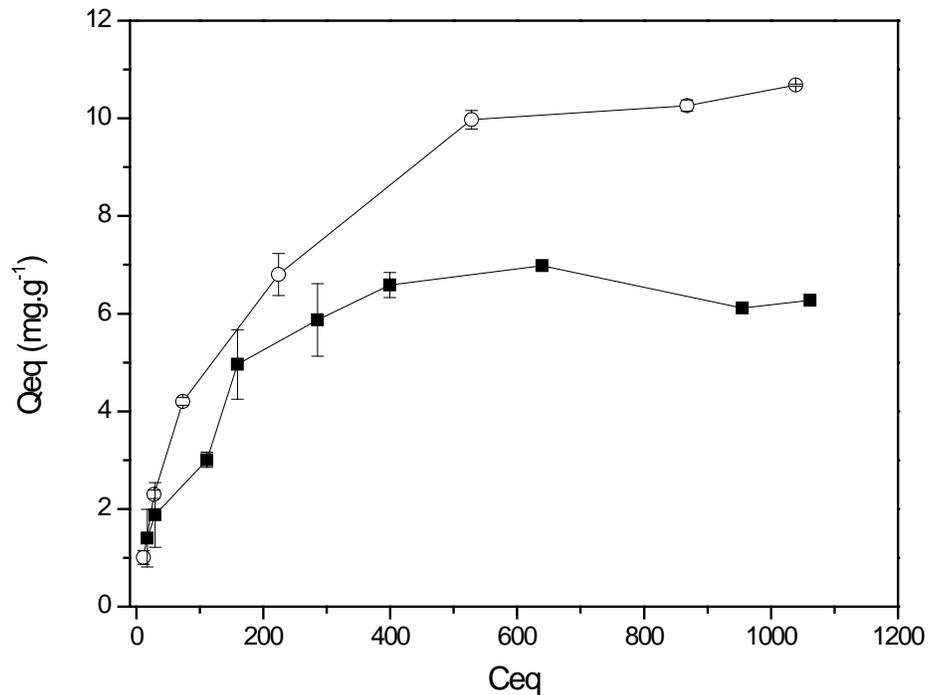


Figura 8. Isoterma de adsorção na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito *in natura* (■) e colonizado (○). (pH 2,0, tempo de agitação 260 min. palmito *in natura* e 400 min. palmito colonizado, 250 rpm, 25°C)

Massocatto et al. (2015), ao observar uma melhora na capacidade de biossorção de íons metálicos utilizando bacia de palmito pupunha colonizada com *Agaricus Blazei*, atribuiu à este fato, a provável mudança na estrutura físico-química do resíduo causada pelo crescimento do micro-organismo, e ainda, devido aos grupos químicos presentes na estrutura celular do fungo, como polissacarídeos, quitina, glicoproteínas, lipídeos, melaninas, polímeros de D-galactosamina e poliuronídeos, os quais podem atuar como sítios de ligação com grupos químicos acetamido, amido, fosfato, amino, amina, sulfidril, carboxila e hidroxila, presentes no adsorvato.

De modo a compreender a isoterma de biossorção, e verificar o tipo de interação entre o corante e os biossorventes, foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinine Radushkevich (DER) e Temkim (Temkin e Pyzhev

1940; Porpino et al. 2011; Boas et al. 2012), onde os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros Isotérmicos obtidos através da linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinini (DER).

Modelos Isotérmicos		Palmito <i>in natura</i>	Palmito colonizado
	Q _{eq} (mg g ⁻¹) Exp.	6,98	10,68
Langmuir	q _m (mg. g ⁻¹)	6,816	11,98
$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	b(L mg ⁻¹)	0,015	0,007
	R ²	0,983	0,997
Freundlich	K _f (mg.g ⁻¹)	0,537	0,391
$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	N	2,590	1,995
	R ²	0,885	0,948
Temkin	k _t (K.J.mg ⁻¹)	0,161	0,108
$q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	B ₁ (dm ³ .mg ⁻¹)	1,367	2,271
	R ²	0,874	0,983
Dubinini (DER)	q _d	5,307	7,096
$\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	B _d	7,62 E ⁻⁵	4,8 E ⁻⁵
	E	80,98	101,5
	R ²	0,691	0,694

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do bioissorvente, k_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, b₁ = calor da adsorção, b_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

Verifica-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu a isoterma de bioissorção dos bioissorventes *in natura* e colonizado, apresentando coeficiente de determinação linear (R²) igual a 0,989 e 0,997 respectivamente. O modelo de Langmuir assume que a bioissorção ocorre em monocamada, onde os sítios de ativos apresentam a mesma energia, sendo então considerados homogêneos, e ainda que, não há interação entre as moléculas adsorvidas e as remanescentes na solução (Fávere et al. 2010; Tagliaferro et al. 2011).

Ressalta-se ainda para o bioissorvente colonizado, que os modelos de Temkin e Freundlich também podem ser ajustados aos dados experimentais, sendo que o modelo Temkin considera que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (Sodré et al. 2001), este resultado corrobora com a análise de pH, indicando que a processo de adsorção ocorre preferencialmente por interações

eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. O modelo de Freundlich indica uma adsorção em multicamadas na superfície do biossorvente, ou seja, ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e as remanescentes na solução, e ainda, os sítios ativos são considerados heterogêneos, variando energeticamente (Kalavathy et al. 2005). Este resultado pode explicar o aumento na capacidade de adsorção para o biossorvente colonizado em relação ao *in natura*.

3.2.4 Parâmetros termodinâmicos

A influência da temperatura no processo de biossorção pode ser um fator determinante, visto que processos endotérmicos necessitam de gastos extras com aquecimento da solução. Dessa forma, a Figura 9 representa a influência deste parâmetro no processo de biossorção utilizando palmito *in natura* e colonizado, sendo possível observar um aumento na capacidade de biossorção em função do aumento da temperatura para ambos. Entretanto, uma vez que a diferença no valor de Q_{eq} em 25°C e 50°C é de apenas 0,44 mg.L⁻¹ para o biossorvente *in natura* e 0,62 mg.L⁻¹ para o colonizado, indica-se utilizar temperatura ambiente no processo, quando a concentração do solução inicial for de 50 mg.L⁻¹.

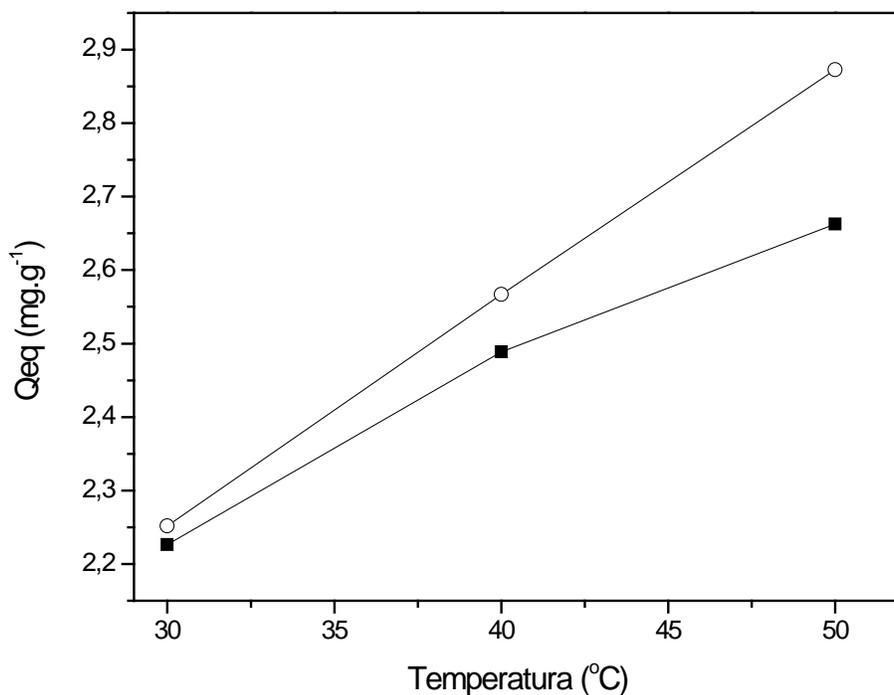


Figura 9. Influência da temperatura na biossorção do corante vermelho 4B utilizando os biossorventes de palmito *in natura* (■) e colonizado (○). (Concentração inicial 50,0 mgL⁻¹, pH 2,0, 260 min. palmito *in natura* e 400 min. palmito colonizado, 250rpm).

De modo à verificar se o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea, endotérmica ou exotérmica, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), sendo primeiramente construído o gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular corresponde a entalpia e o linear a entropia, e em seguida, determinados os valores de ΔH , ΔS e ΔG , a partir das equações 01 e 02.

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (01)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (02)$$

Onde, T é a temperatura expressa em Kelvin (K), R é a constante dos gases (8,314 J.Kmol⁻¹) e K_d é coeficiente de distribuição do adsorvato (L/g), corresponde a razão entre q_{eq} e C_{eq} .

Na Tabela 4, encontram-se os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos utilizando os bio sorventes de palmito.

Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos da bio sorção do corante vermelho 4B utilizando os bio sorventes de palmito *in natura* e colonizado.

Amostras	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Palmito <i>in natura</i>	6,26	14,96	29,18
Palmito Colonizado	6,73	21,62	49,95

Valores calculados à 25°C.

Com relação a espontaneidade do processo (ΔG), considera-se que quanto mais negativo o valor de ΔG , mais espontâneo o processo. Assim, observa-se que os valores obtidos para os bio sorventes encontram-se muito próximos, sendo ambos considerados como não espontâneos.

Os valores positivos de ΔH para os bio sorventes *in natura* e colonizado, indicam que o processo de bio sorção ocorreu de forma endotérmica. Observa-se ainda um aumento na desordem do sistema após a colonização fúngica, tendo em vista o maior valor positivo de ΔS (Araújo et al. 2009), corroborando com o modelo de Freundlich ajustado para este bio sorvente, o qual indica sítios ativos mais heterogêneos.

3.3 Bio sorção do corante Vermelho 4B em efluente industrial

Os espectros de absorção para o vermelho 4B em solução aquosa e em efluente real, apresentaram bandas similares. Desta forma, foi possível avaliar a concentração do efluente no mesmo comprimento de onda utilizado para a solução aquosa (542 nm), e ainda, utilizar a mesma equação da reta obtida anteriormente para o corante.

A avaliação da remoção do corante presente em efluente bruto a partir do processo de bioadsorção, foi realizada em quatro etapas (ciclos), sendo calculada a porcentagem de remoção ao final de cada uma delas. Os resultados obtidos após cada ciclo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem de bioadsorção do corante vermelho 4B presente em efluente bruto.

% remoção	CICLO I	CICLO II	CICLO III	CICLO IV
Palmito <i>in natura</i>	26,87	40,08	50,13	62,29
Palmito colonizado	28,98	42,37	50,83	63,34

Observa-se que os resultados encontrados foram semelhante para ambos os bioadsorventes, com um pequeno destaque para o colonizado, seguindo o mesmo comportamento observado nos testes com soluções sintéticas. Desta forma, os bioadsorventes de palmito *in natura* e colonizado apresentam valores promissores de adsorção, sendo que, se forem realizadas mais alguns ciclos, a remoção pode chegar facilmente a 90% de eficiência.

O uso do bioadsorvente colonizado pode apresentar como vantagem o fato de ser reaproveitado de duas diferentes maneiras, servindo inicialmente para o cultivo de fungos para o consumo e, em seguida, sendo utilizado no tratamento de efluentes contendo o corante vermelho 4B.

Por ser constituído de matéria orgânica, foi realizado um último teste para avaliar a Demanda Química de Oxigênio do efluente bruto (DQO) após a utilização dos bioadsorventes. As análises foram realizada em efluente bruto, após o ajuste de pH, e ao final do processo de bioadsorção, onde é possível verificar na Tabela 6 que, o valor de DQO aumentou após o ajuste de pH, e ao final do quarto ciclo o valor de DQO apresenta-se ainda mais elevada, principalmente para o bioadsorvente colonizado, uma vez que ao servir de substrato para a produção do fungo *Pleurotus ostreatus*, houve uma adição de massa micelial, que pode ter contribuído para este aumento de DQO ao final do processo.

Tabela 6. Análise de DQO do efluente bruto antes e após a biossorção do corante vermelho 4B.

DQO	Efluente bruto	Efluente bruto pH 2,0	Após ciclo IV
Palmito <i>in natura</i>	4892,5 mg/L	4967,5 mg/L	7705,0 mg/L
Palmito colonizado			9980,0 mg/L

Tendo em vista os valores de DQO ao final do processo de biossorção, indica-se que após este processo, o efluente seja encaminhado à lagoas de tratamento visando a remoção desta taxa. Outro fator a ser levado em conta é o ajuste de pH, uma vez que este permanece na faixa de 2,0 após a biossorção do corante, tendo em vista que a Resolução Conama 430/2011 estabelece que o valor de pH do efluente ao ser encaminhado ao corpo receptor deve estar entre 5,0 e 9,0.

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como material biossorvente, pode reduzir os custos para as indústrias têxteis para o tratamento de seus efluente, e ainda, diminuir problemas ambientais causados pelo acondicionamento incorreto deste material nas agroindústrias. Além disso, o uso prévio dos resíduos para a produção de cogumelos, contribui com o mercado alimentício.

Após o processo de biossorção, existem diferentes opções para o encaminhamento do biossorvente contendo corante, entre elas, o processo de dessorção, onde o material adsorvido e o biossorvente podem ser recuperados e reaproveitados, a disposição do material em aterro sanitário, de forma a evitar danos ambientais, ou ainda, a incineração, na qual ocorre a redução do volume de resíduo e destruição do corante.

4. CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que os biossorventes de palmito *in natura* e colonizado são promissores para a remoção do corante vermelho 4B presente em efluente industrial. Entretanto o colonizado pode ser mais vantajoso pois além de ter apresentado um pequeno destaque na biossorção do corante vermelho 4B, ainda

permite o cultivo do fungo *Pleurotus ostreatus* antes de ser utilizado como bioissorvente, sem que haja a perda de suas propriedades adsorptivas.

6. REFERÊNCIAS

Araújo, A. L. P., Silva, M. C. C., Gimenes, M. L., & Barros, M. A. S. D. 2009. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia plena*, 5(12) 1-6.

Barreto, A. R., & de Menezes, C. R. 2015. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos por fungos basidiomicetos: Caracterização dos resíduos e estudo do complexo enzimático fúngico. *Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)*, 19(2), 1365-1391.

Boas, N. V., Casarin, J., Caetano, J., Gonçalves Júnior, A. C., Tarley, C. R., & Dragunski, D. C. 2012. Bioissorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 16(12), 1359-1366.

Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.

Boehm, H. P. 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149.

CONAMA, R. N. 2011. 430, de 13 de maio de 2011. *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil.*

Dursun, A. Y., & Tepe, O. 2011. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of hazardous materials*, 194, 303-311.

Fávere, V. T., Riella, H. G., & Rosa, S. 2010. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. *Química Nova*, 33(7), 1476-1481.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2), 616-645.

Feng, N., Guo, X., & Liang, S. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1286-1292.

Gerola, G. P., Boas, N. V., Caetano, J., Tarley, C. R. T., Gonçalves, A. C., & Dragunski, D. C. 2013. Utilization of passion fruit skin by-product as lead (II) ion biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1446.

Guaratini, C. C.; Zanoni, M. V. B. 2000. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78.

Guilarduci, V. V. S., de Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & de Fátima Gorgulho, H. 2006. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, 29(6), 1226-1232.

Ho, Y. S., & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Honorato, A. C., Machado, J. M., Celante, G., Borges, W. G., Dragunski, D. C., & Caetano, J. 2015. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande-PB*, 19(7), 705-710.

Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H 3 PO 4-activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292(2), 354-362.

Massocatto, C. L., Andrade, M. D., Honorato, A. C., Caetano, J., Tarley, C. R. T., Gonçalves Júnior, A., ... & Dragunski, D. C. 2015. Biosorption of Pb²⁺, Cr³⁺, and Cu²⁺ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19927-19938.

Módenes, A. N., Ross, A. A., Souza, B. V., Dotto, J., Geraldi, C. Q., Espinoza-Quiñones, F. R., & Kroumov, A. D. 2013. Biosorption of BF-4B reactive red dye by using leaves of macrophytes *Eichhornia crassipes*. *Int. J. Bioautomation*, 17(1), 33-44.

Palin Jr, D., Rufato, K. B., Linde, G. A., Colauto, N. B., Caetano, J., Alberton, O., ... & Dragunski, D. C. 2016. Evaluation of Pb (II) biosorption utilizing sugarcane bagasse colonized by Basidiomycetes. *Environmental monitoring and assessment*, 188(5), 1-14.

Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, E. C., Airoidi, C., & Gushikem, Y. 2006. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 527-533.

Poppe, J. (2000). Use of agricultural waste materials in the cultivation of mushrooms. *Mushroom Sci*, 15(1), 3-23.

Porpino, K. K. P., Barreto, M. D. C. S., Cambuim, K. B., Carvalho Filho, J. R. D., Toscano, I. A. S., & Lima, M. D. A. (2011). Fe (II) adsorption on *Ucides Cordatus* crab shells. *Química Nova*, 34(6), 928-932.

RESENDE, Josane Maria; FIORI, José Egídio; SAGGIN JUNIOR, Orivaldo José; SILVA, Eliane Maria Ribeiro da; BOTREL, Neide. 2004. Processamento do Palmito de Pupunheira em agroindústria artesanal – Uma atividade rentável e ecológica. *Embrapa Agrobiologia*, v. 1, 147p.

- Riegel I., Moura A. B. D., Morisso F. D. P. and Mello F. de Souza. 2008 Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*acacia mearnsii* de wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil (TGA pyrolysis of black wattle (*Acacia mearnsii* de wild.) Cultivated in Rio Grande do Sul, Brazil). *Revista Árvore*, 32(3), 533-543.
- Salvado, A. P. A., Campanholi, L. B., Fonseca, J. M., Tarley, C. R. T., Caetano, J., & Dragunski, D. C. 2012. Lead (II) adsorption by peach palm waste. *Desalination and Water Treatment*, 48(1-3), 335-343.
- Sapata, M., Ramos, C., Ferreira, A., Andrada, L., & Candeias, M. 2010. Processamento mínimo de cogumelos do género pleurotus. *Revista de Ciências Agrárias*, 33(2), 15-26.
- SILVA, F., SANTANA, S., BEZERRA, C., & SILVA, H. 2010. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*musa* sp). Caderno de pesquisa. *São Luís*, 17(3).71-77
- Sodré, F. F., Lenzi, E., & Costa, A. D. 2001. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24(3), 324-330.
- Souza, E. E. D., Vale, R. D. S., Vieira, J. G., Ribeiro, S. D., Rodrigues Filho, G., Marques, F. A., ... & Barud, H. D. S. 2015. Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, 202-208.
- Tagliaferro, G. V., Pereira, P. H. F., Rodrigues, L. A., & Silva, M. L. C. P. 2011. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, 34(1), 101-105.
- Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., & Xiao, D. 2010. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of hazardous materials*, 174(1), 740-745.
- Temkin, M. J., & Pyzhev, V. 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *USSR*, v. 12, p. 217-222.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F. L. P., & Leite, S. G. F. 2001. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. *Process Biochemistry*, 36(8), 869-873.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos realizados neste trabalho verificaram a capacidade de bioadsorção dos resíduos de cana-de-açúcar e palmito pupunha, nas forma *in natura* e após servir de substrato para a produção de *Pleurotus ostreatus*. Os resultados em efluente industrial apontaram que a cana-de-açúcar colonizada pode alcançar a mesma capacidade de bioadsorção da *in natura* após alguns ciclos de remoção. Já o palmito apresentou um pequeno aumento na capacidade de bioadsorção após a colonização. Os resultados corroboraram com os obtidos utilizando solução sintética. Ambos os resíduos colonizados podem apresentar como vantagens o fato de servirem inicialmente para a produção de um alimento muito apreciado na culinária mundial, e em seguida, o mesmo resíduo poder ser utilizado no tratamento de efluentes contendo o corante Vermelho 4B, visto os bons resultados obtidos por estes dois materiais neste trabalho, com destaque para a cana *in natura*, a qual, entre os bioadsorventes estudados, apresentou maior capacidade de bioadsorção.

REFERÊNCIAS

- CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., & MOTHEO, A. D. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- CHAIMSOHN, F. P. Cultivo de pupunha e produção do palmito. **Aprenda Fácil**, v.1, 121 p, 2000.
- COELHO, G. F., GONÇALVES JR, A. C., SOUSA, R., SCHWANTES, D., MIOLA, A. J., & DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences, Umuarama**, v. 3, p. 291-317, 2014
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357 de 17/03/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em: 24 set. 2014.
- DURSUN, A. Y., & TEPE, O. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 194, p. 303-311, 2011
- GARG, U. K., KAUR, M. P., SUD, D., & GARG, V. K Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 475-479, 2009.
- GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. I., & DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007.
- GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HONORATO, A. C., MACHADO, J. M., CELANTE, G., BORGES, W. G., DRAGUNSKI, D. C., & CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande-PB**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.
- MASSOCATTO, C. L., ANDRADE, M. D., HONORATO, A. C., CAETANO, J., TARLEY, C. R. T., GONÇALVES JÚNIOR, A., ... & DRAGUNSKI, D. C. Biosorption of Pb²⁺, Cr³⁺, and Cu²⁺ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 42, p. 19927-19938, 2015.

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

OLIVEIRA, T. S., ROCHA JÚNIOR, V. R., REIS, S. T., AGUIAR, E. F., SOUZA, A. S., SILVA, G. W. V., ... & BONALTI, F. K. Q. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar amonizado com diferentes doses de uréia e soja grão. **Archivos de zootecnia**, v. 60, n. 231, p. 625-635, 2011.

SALVADO, A. P. A., CAMPANHOLI, L. B., FONSECA, J. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J., & DRAGUNSKI, D. C. Lead (II) adsorption by peach palm waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 48, n. 1-3, p. 335-343, 2012.

SANTOS, V. C. G. D., SALVADO, A. D. P. A., DRAGUNSKI, D. C., PERARO, D. N. C., TARLEY, C. R. T., & CAETANO, J. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012.

SHIRZAD-SIBONI, M., JAFARI, S. J., GIAHI, O., KIM, I., LEE, S. M., & YANG, J. K. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1432-1437, 2014.

SILVA, F., SANTANA, S., BEZERRA, C., & SILVA, H. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*musa sp*). Caderno de pesquisa. **São Luís**, v. 17, n. 3, 71-77, 2010.

DA SILVA, W. L. L.; DE OLIVEIRA, S. P. Colonização das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 1-9, 2012.

VALDMAN, E., ERIJMAN, L., PESSOA, F. L. P., & LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp*. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8, p. 869-873, 2001.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-68, 2001.

ZHOU, L., HUANG, J., HE, B., ZHANG, F., & LI, H. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 574-581, 2014.

ANEXO

Anexo A – Normas da revista Water Science and Technology

Anexo A – Normas da revista Water Science and Technology

INTRODUCTION FOR AUTHORS

Types of paper

(a) **Research Papers:** these papers are fully documented, interpreted accounts of significant findings of original research. The maximum acceptable length of a Research Paper is 8000 words (less 350 words for each normal-sized figure or table you include). Papers exceeding this limit may be rejected, at the Editor's discretion.

(b) **Review Papers:** these are critical and comprehensive reviews that provide new insights or interpretation of a subject through thorough and systematic evaluation of available evidence. They should not normally exceed 8000 words. Manuscripts exceeding 10,000 words will not be accepted for review.

BEFORE YOU BEGIN

Ethics in publishing

You will be required to accept the IWA Publishing Ethics Statement for Authors when you submit your paper to the journal. The statement covers authorship, originality and conflicts of interest. Please read this statement to ensure your submission complies.

Note that conference proceedings are a form of publication.

To verify originality, your article may be checked by the originality detection service CrossCheck.

Changes to authorship

If you wish to add, delete or rearrange the authors of your accepted paper:

Before online publication: The corresponding author should contact the Journals Manager, and provide (a) the reason for the change, and (b) the written consent of all co-authors, including the authors being added or removed. Please note that your paper will not be published until the changes have been agreed.

After online publication: Any requests to add, delete, or rearrange author names in an article published in an online issue will follow the same policies as noted above and result in a corrigendum.

Copyright

If your paper is selected for publication you will be expected to sign our copyright assignment form. Where necessary you must obtain permission to publish material protected by copyright. Provision is made on the form for work performed for the United States Government (for which Copyright cannot be assigned) and other extenuating circumstances.

For open access articles: Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete an 'Exclusive Licence Agreement' (for more information see our [Rights and Permissions page](#)). Permitted third party reuse of open access articles is determined by the author's choice of user licence. More information is available on our [Open Access page](#).

Author rights

For the rights of the author to reuse your work, please refer to the [Rights and Permissions page](#).

Role of the funding source

You are requested to identify who provided financial support for the conduct of the research and/or preparation of the article and to briefly describe the role of the sponsor(s), if any, in study design; in the collection, analysis and interpretation of data; in the writing of the report; and in the decision to submit the article for publication. If the funding source(s) had no such involvement then this should be stated.

Publishing Options

If your paper is accepted for publication, you will be able to choose from two publication options.

Open Access papers are freely available on <http://www.iwaponline.com>. Usage of papers published open access by third parties is defined by the type of Creative Commons user licence selected by the author (see all options on our [Open Access page](#)).

A fee is payable for the IWA Publishing Open (open access) option.

Papers which are not published “open access” are available to the journal subscribers, as well as developing countries [through Research4Life programmes](#).

No fee is payable by the authors.

Readers without a subscription can pay a one-off fee to download the paper.

Language

Papers must be in good, grammatically correct English, and if your paper cannot be understood it will be rejected. If English is not your native language you should seek the help of a colleague or professional translator.

Have your typescript read by at least two other persons to avoid typing errors.

Submission

Articles should be provided in electronic form (uploaded to our online submission site <http://www.editorialmanager.com/wst/>) and comply with the instructions below.

This journal has no page charges.

Referees

You are required to submit, with the manuscript, the names and addresses of 3 potential referees that can give an independent review.

Revision

Major corrections cannot be undertaken by either the editor or the publishers; if your paper is not prepared in accordance with these instructions it may not be considered further. Where requested to do so in the course of the peer review process, authors must revise their papers within one month of the request; otherwise the contribution will be considered withdrawn.

PREPARATION

Use of word processing software

The preferred format for electronic versions is Microsoft Word, though we can accept most other word-processing packages in PC or Macintosh formats; however, **please do not supply your typescript as a PDF**. Authors should not add their own macros. Please supply only the final version of your file (with no hidden text), to avoid any risk of old versions of the text being used in error.

The source files of figures will be required whether or not you embed the figures in the main text (see below).

Article structure

Do not number or letter section headings.

Use line numbering throughout your paper.

Papers should be well structured; **they must comprise:**

Title

Short title of no more than 80 characters

Author name(s), full postal addresses for each author. Include the e-mail address for the corresponding author only.

Abstract: no more than 200 words briefly specifying the aims of the work, the main results obtained, and the conclusions drawn. Citations must not be included in the Abstract.

Keywords: up to 6 keywords (in alphabetical order) which will enable subsequent abstracting or information retrieval systems to locate the paper.

Main text: for clarity this should be subdivided into:

Introduction: describing the background of the work and its aims.

Methods: a brief description of the methods/techniques used (the principles of these methods should not be described if readers can be directed to easily accessible references or standard texts).

Results and Discussion: a clear presentation of experimental results obtained, highlighting any trends or points of interest.

Conclusions: a brief explanation of the significance and implications of the work reported.

References: these should be to accessible sources. Please ensure that all work cited in the text is included in the reference list, and that the dates and authors given in the text match those in the reference list. References must always be given in sufficient detail for the reader to locate the work cited (see below for formats). Note that your paper is at risk of rejection if there are too few (<10) or too many (>25) references, or if a disproportionate share of the references cited are your own.

Supplementary Material: Appendices and other Supplementary Material are permitted, and will be published online only.

For **Review Papers** the organisation of the paper can be different. It is however important that a review is more than a summary of the literature; an in-depth critical discussion is essential for acceptance of a review paper.

Nomenclature and Units

Please take care that all terminology and notation used will be widely understood. Abbreviations and acronyms should be spelled out in full at their first occurrence in the text. In describing wastewater treatment processes authors should consult Corominas *et al.* (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. *Water Science & Technology*, **61**(4), 841-857.

SI units are strongly recommended. If non-SI units must be used, SI equivalents (or conversion factors) must also be given. Please use the spellings 'litre' and 'metre' (a 'meter' is a measuring instrument).

Please use a decimal point rather than a comma in numbers (i.e. 3.142 not 3,142).

Write equations in dimensionless form or in metric units. Please use italic letters to denote variables (in text or in displayed equations).

Artwork

All figures should be embedded correctly positioned within your Word files, and should also be supplied as separate graphics files in their original formats. EPS, TIFF or PSD formats are preferred. Use a minimum of 300dpi.

The journal is printed in black and white, with colour graphics in the online version. Authors can have figures printed in colour at a cost of £350 per figure.

Figures should appear in numerical order, be described in the body of the text and be positioned close to where they are first cited. Each figure should have a caption which describes the illustration, and that can be understood independently of the main text. The caption should be given in the text, and not on the figure itself.

Make sure all figures and tables will fit inside the text area.

Because figures may be resized in the course of production please use scale bars and not magnification factors.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules.

References

Citations in text

Use surname of author and year of publication: Jones (2002) or (Jones 2002).

Insert initials only if there are two different authors with the same surname and same year of publication.

Two or more years in parentheses following an author's name are cited in ascending order of year, and two or more references published in the same year by the same author are differentiated by letters a, b, c, etc. For example: Brown (1999, 2002, 2003a, b).

Different references cited together should be in date order, for example: (Smith 1959; Thomson & Jones 2008; Green 2015).

If a paper has been accepted for publication but has not been published the term "(in press)" should be used instead of a date.

If a paper has been submitted but not definitely accepted the term "(submitted)" should be used. If the paper is still being prepared the term "(in preparation)" should be used.

The abbreviation "*et al.*" should be used in the text when there are more than two co-authors of a cited paper.

Please double-check: **every citation in the text must match up to an entry in the reference list and vice-versa.**

Reference links

We use digital object identifiers (DOIs) to link references to the source material. This can only be done if the data provided in the references are correct. Please be very careful, especially when copying references, to ensure that surnames, journal/book titles, publication year and pagination are all correct. Please include DOIs where available.

List of References

References should be listed alphabetically at the end of the paper. Although "*et al.*" is preferable in the text, in the list of references all authors should be given.

Journal reference style:

Zeng R. J., Lemaire R., Yuan Z. & Keller J. 2004 A novel wastewater treatment process: simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Water Science and Technology*, **50**(10), 163-170.

Note that to unambiguously identify articles published in *Water Science and Technology* before 2008 the issue number as well as the volume number is needed.

Book reference styles - (i) article in compilation; (ii) multi-author work; (iii) standard reference;

(iv) report; (v) thesis:

(i) McInerney M. J. 1999 Anaerobic metabolism and its regulation. In: *Biotechnology*, J. Winter (ed.), 2nd edn, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, pp. 455-478.

(ii) Henze M., Harremoës P., LaCour Jansen J. & Arvin E. 1995 *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer, Heidelberg.

(iii) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1998 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

(iv) Sobsey M. D. & Pfaender F. K. 2002 *Evaluation of the H₂S method for Detection of Fecal Contamination of Drinking Water*, Report WHO/SDE/WSH/02.08, Water Sanitation and Health Programme, WHO, Geneva, Switzerland.

(v) Bell J. 2002 *Treatment of Dye Wastewaters in the Anaerobic Baffled Reactor and Characterisation of the Associated Microbial Populations*. PhD thesis, Pollution Research Group, University of Natal, Durban, South Africa.

Online references

These should specify the full URL for the reference and give the date on which it was consulted. Please check again to confirm that the work you are citing is still accessible:

Alcock S. J. & Branston L. 2000 SENSPOL: Sensors for Monitoring Water Pollution from Contaminated Land, Landfills and Sediment. <http://www.cranfield.ac.uk/biotech/senspol/> (accessed 22 July 2005)

References in languages other than English

These should be accompanied by an English translation of the article title:

Barjenbruch M., Erler C & Steinke M. 2003 *Untersuchungen an Abwasserteichanlagen in Sachsen-Anhalt im Jahr 2003 (Investigation on wastewater lagoons in Saxony-Anhalt in 2003)*, Report for the Environment Ministry of Saxony-Anhalt, Magdeburg, Germany

Recommendation of new IWA Notation system for wastewater modelling

Water Science and Technology is encouraging its authors to use the new IWA Notation System for wastewater modeling by Corominas *et al.* (2010). To further the widespread use of this notation, IWA Publishing has decided to make this paper open access.

The notation was developed by a group of distinguished modelers out of a WWTmod2008 workshop and is supported by the IWA Task Groups on Good Modelling Practice (GMP), Benchmarking of Control Strategies (BSM), and the Water Environment Federation (WEF) Modeling Expert Group of the Americas (MEGA). It has also received a wide endorsement within the modeling community.

The new notation will help the community to assist in model communication, allow for direct model comparisons, and facilitate understanding of newly developed models. The paper by Corominas *et al.* (2010) aims at standardizing naming rules and provides examples for already published models.

We understand that changing notation is difficult when one has become used to represent concepts in a certain way, but the old notation methods had several shortcomings as a result of the much larger body of knowledge that is now available in comparison to the situation when the original notation was developed (Grau *et al.*, 1987).

The Good Modelling Practice (GMP) Task Group will take on the task to provide assistance with any question that you may have. Please contact the journal office.

Open access link to Corominas *et al.* (2010) paper:

Corominas, L., Rieger, L., Takács, I., Ekama, G., Hauduc, H., Vanrolleghem, P.A., Oehmen, A., Gernaey, K.V., van Loosdrecht, M.C.M. and Comeau, Y. (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. *Water Science & Technology*, 61(4), 841-857.

Grau, P., Sutton, P. M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, C. P. L., Gujer, W. and Koller, J. (1987). Notation for the use in the description of wastewater treatment processes. *Water Research*, 21(2), 135-139.