

Área: Sustentabilidade | Tema: Produção Sustentável

**ESTUDO DAS ISOTERMAS E TERMODINÂMICA DO FUNGO *Beauveria bassiana* NA REMOÇÃO
DO CORANTE ÁCIDO RED 97**

**STUDY OF ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS OF FUNGUS *Beauveria bassiana* IN THE
REMOVAL OF RED ACID**

Jordana Georgin, Fernanda Caroline Drumm, Paola Hernandez, Denise Tonato, Eliana Albornoz Alves e

Guilherme Luiz Dotto

RESUMO

Atualmente, é grande a preocupação com o crescente aumento dos níveis de poluentes descartados no meio ambiente. Dentre esses poluentes, os metais pesados ocupam uma posição de destaque, uma vez que estão presentes na composição de inúmeros rejeitos industriais. Sendo assim, faz-se importante o desenvolvimento de técnicas que tenham como intuito o tratamento desses efluentes. Muitos são os processos utilizados para o tratamento de efluentes, entre eles se encontra o processo de biossorção, técnica que utiliza diferentes biomassas (fungos, bactérias, algas etc.) na remoção, retenção ou recuperação de metais pesados. Sendo assim, a eficiência da degradação do corante vermelho ácido 97 (RED 97) pelo resíduo do fungo filamentosso *Beauveria bassiana*, foi analisada. Os testes mostraram que o modelo Langmuir mostrou-se o mais adequado para representar os dados de isoterma, sendo a capacidade máxima de adsorção 331,4 mg g⁻¹ a 55 °C. Os processos de adsorção foram termodinamicamente espontâneos, favoráveis e endotérmicos (valor de ΔH_0 de 143,99 kJ mol⁻¹).

Palavras-Chave: Adsorção, fungo, corante

ABSTRACT

Currently, there is great concern about the increasing levels of pollutants discarded in the environment. Among these pollutants, heavy metals occupy a prominent position, since they are present in the composition of many industrial wastes. Therefore, it is important to develop techniques that aim to treat these effluents. Many processes are used for the treatment of effluents, among them is the biosorption process, a technique that uses different biomasses (fungi, bacteria, algae, etc.) in the removal, retention or recovery of heavy metals. Thus, the degradation efficiency of the red acid dye 97 (RED 97) by the residue of the filamentous fungus *Beauveria bassiana* was analyzed. The tests showed that the Langmuir model was the most adequate to represent the isotherm data, with the maximum adsorption capacity being 331.4 mg g⁻¹ at 55 °C. The adsorption processes were thermodynamically spontaneous, favorable and endothermic (ΔH_0 value of 143.99 kJ mol⁻¹).

Keywords: Adsorption, fungus, dye

Eixo Temático: Sustentabilidade

**ESTUDO DAS ISOTERMAS E TERMODINÂMICA DO FUNGO *Beauveria bassiana*
NA REMOÇÃO DO CORANTE ÁCIDO RED 97**

**STUDY OF ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS OF FUNGUS *Beauveria bassiana*
IN THE REMOVAL OF RED ACID**

RESUMO

Atualmente, é grande a preocupação com o crescente aumento dos níveis de poluentes descartados no meio ambiente. Dentre esses poluentes, os metais pesados ocupam uma posição de destaque, uma vez que estão presentes na composição de inúmeros rejeitos industriais. Sendo assim, faz-se importante o desenvolvimento de técnicas que tenham como intuito o tratamento desses efluentes. Muitos são os processos utilizados para o tratamento de efluentes, entre eles se encontra o processo de biossorção, técnica que utiliza diferentes biomassas (fungos, bactérias, algas etc.) na remoção, retenção ou recuperação de metais pesados. Sendo assim, a eficiência da degradação do corante vermelho ácido 97 (RED 97) pelo resíduo do fungo filamentososo *Beauveria bassiana*, foi analisada. Os testes mostraram que o modelo Langmuir mostrou-se o mais adequado para representar os dados de isoterma, sendo a capacidade máxima de adsorção $331,4 \text{ mg g}^{-1}$ a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Os processos de adsorção foram termodinamicamente espontâneos, favoráveis e endotérmicos (valor de ΔH^0 de $143,99 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Palavras-chave: Adsorção, fungo, corante.

ABSTRACT

Currently, there is great concern about the increasing levels of pollutants discarded in the environment. Among these pollutants, heavy metals occupy a prominent position, since they are present in the composition of many industrial wastes. Therefore, it is important to develop techniques that aim to treat these effluents. Many processes are used for the treatment of effluents, among them is the biosorption process, a technique that uses different biomasses (fungi, bacteria, algae, etc.) in the removal, retention or recovery of heavy metals. Thus, the degradation efficiency of the red acid dye 97 (RED 97) by the residue of the filamentous fungus *Beauveria bassiana* was analyzed. The tests showed that the Langmuir model was the most adequate to represent the isotherm data, with the maximum adsorption capacity being 331.4 mg g^{-1} at $55 \text{ }^\circ\text{C}$. The adsorption processes were thermodynamically spontaneous, favorable and endothermic (ΔH^0 value of $143.99 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Keywords: Adsorption, fungus, dye.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a atividade industrial tem sido uma das principais responsáveis pela deterioração do ambiente, particularmente pelo lançamento indiscriminado de elevadas quantidades de metais pesados (PINTO et al., 2003). De acordo com a Organização dos Estados Americanos, OEA, destacam-se os setores mineiro e metalúrgico, pela geração diária de grandes quantidades de rejeitos, incluindo gases, sólidos e líquidos, contendo elementos de variadas toxicidades, principalmente Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (LIMA, 2013; RUBIO & TESSELE, 2002). Entretanto, outras indústrias também são apontadas como poluidoras por metais pesados, tais como as de galvanoplastia, curtume, de polpa e de papel e de manufatura de produtos eletrônicos (BORBA et al., 2006; LIMA; MERÇON, 2011).

A estratégia de tratamento cada vez mais em evidência é a que faz uso de microrganismos como agentes de remoção de metais, denominado adsorção. Esta técnica se destaca pelo baixo custo quando comparada com outras formas de tratamento por 16 processos físico-químicos, tais como floculação e eletrólise (PINTO et al., 2003). Além disso, estas técnicas possuem um alcance limitado, por serem, a maioria, processos complexos e de baixa eficiência (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995). A adsorção pode ser definida como a tecnologia que faz uso, por exemplo, de biomassa microbiana, viva ou morta, para a remoção, retenção e recuperação de metais pesados em ambientes líquidos. A adsorção, assim como outras técnicas de biorremediação, é considerada eficiente na remoção de poluentes do meio ambiente e já foi aprovada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US – EPA) como tecnologia de limpeza de locais contaminados com resíduos perigosos. Dentre as vantagens que tornam os micro-organismos importantes no tratamento de resíduos estão o seu crescimento acelerado, a tolerância a condições ambientais extremas, como variação do pH e temperatura, e o fato de possuírem, em geral, baixo custo de cultivo, uma vez que podem ser cultivados em matérias-primas de baixo custo, ou até mesmo por reaproveitamento de rejeitos industriais (SIMÕES; TAUKE-TORNISIELO, 2005).

Este estudo tem como objetivo investigar o potencial do fungo *Beauveria bassiana* na remoção do corante vermelho ácido 97 (RED 97). Não há estudos detalhados das isotermas e termodinâmica de adsorção na degradação do corante RED 97 por fungos filamentosos deste gênero. Estudos de Isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich) foram realizados para compreender os padrões de equilíbrio de remoção do corante RED 97. Estudos termodinâmicos foram realizados por meio dos parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e entropia (ΔG^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para os experimentos de adsorção foi utilizado o corante azóico ácido vermelho 97 (RED 97). O RED 97 é um corante amplamente usado nas indústrias têxtil e de cortumes. Como adsorvente foi utilizado os esporos do fungo *Beauveria bassiana*, cepa IBCB66 cedida pelo instituto biológico de São Paulo. Esta cepa é bastante utilizada como inseticida em vários países, inclusive em produtos comercializados aqui no Brasil. Os esporos são resíduos da extração de uma fermentação em estado sólido utilizando arroz como substrato. A extração foi realizada com água destilada. O objetivo foi produzir enzimas de degradação de parede celular (quitinase, exocelulase, exocelulase e beta-1,3-glucanase) através de fermentação submersa e em estado sólido, isto é, produzir, concentrar e estabilizar.

As soluções de RED 97 foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque (1,0 g L⁻¹) com água deionizada, tendo como finalidade a obtenção de diversas soluções com

concentrações distintas a partir de uma mesma solução estoque. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorbância e a concentração do corante. Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro (UV/Vis) (Biospectro, Brazil), no comprimento de onda de 497 nm. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 200 rpm.

As isotermas foram obtidas no Ph 2, na massa de de $1,5 \text{ g L}^{-1}$, aonde o adsorvente foi colocado em contato com 50 mL de uma solução 100 mg L^{-1} , e as soluções foram mantidas sob agitação por 2 h, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, e nas concentrações iniciais de 25; 50; 100; 200; 300; 400 e 500 mg L^{-1} , para o corante RED 97.

2.2 MODELOS DE EQUILÍBRIO

Os modelos de isotermas de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Langmuir (LANGMUIR, 1918) foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, como mostram as Equações 3 e 4, respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

sendo, k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) a constante de Freundlich, $1/n$ o fator de heterogeneidade, q_m e q_s (mg g^{-1}) as capacidades máximas de adsorção de cada modelo e k_L (L mg^{-1}) a constante de Langmuir.

2.3 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção do corante RED 97 pelo resíduo do fungo *Beauveria bassiana* foi avaliado pelos valores padrão de energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), entalpia (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) e entropia (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A constante de equilíbrio termodinâmico K_e (sem dimensões) foi estimada pelo modelo de isoterma de melhor ajuste e usado para calcular ΔG^0 para cada temperatura utilizando a Eq. (5) (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (5)$$

onde T é a temperatura (K) e R é $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Então, a Eq. (6) foi combinado com a Eq. (5) e o termo $\ln(K_e)$ foi evidenciado, levando à Eq. (7):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

Desta forma, $\ln(K_e)$ versus $1/T$ foi plotado, fornecendo o valores de ΔS^0 e ΔH^0 .

2.4 AVALIAÇÃO DOS AJUSTES

Os parâmetros dos modelos cinéticos de equilíbrio foram determinados por regressão não linear, através da minimização da função mínimos quadrados, com auxílio do software

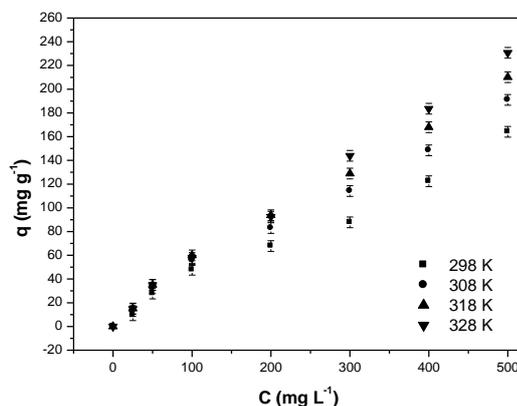
Statistic 8.0 (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (DOTTO; COSTA; PINTO, 2013).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A Figura 1 mostra as isotermas de adsorção do corante RED 97 em esporos de *Beauveria bassiana*, que foram obtidos em quatro diferentes temperaturas. Todas as curvas de equilíbrio foram do tipo L1 (CHEN; AHMAD; OOI, 2013). A capacidade de adsorção foi progressivamente aumentada, e um platô não foi observado. Isso indicou que nas condições estudadas, todos os locais não foram ocupados. Além disso, Pode-se verificar que a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura, sendo os melhores resultados obtidos a 328 K. Este fato está relacionado à solubilidade do RED 97, que é maior em temperaturas mais altas. Isso mostra que a capacidade de adsorção foi favorecida em 328 K.

Figura 1 - Curvas isotérmicas para a adsorção Do RED 97 em esporos de *Beauveria bassiana* ($V = 50$ mL, dose adsorvente = $1,2$ g L^{-1} e $pH = 2$).



Fonte: autores.

Modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais a fim de se obter informações mais detalhadas sobre o equilíbrio. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Ambos os modelos apresentaram coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) acima de 90%, e valores relativamente baixos de erro médio relativo (ARE), isso demonstra que ambos os modelos se ajustaram aos dados experimentais.

Outro ponto a ser observado foi o parâmetro q_m o qual aumentou com o aumento da temperatura, atingindo valores máximos a 328 K, isso mostra que a capacidade de adsorção foi favorecida em 328 K, revelando que o modelo Langmuir foi o mais adequado para representar a adsorção das isotermas do corante RED 97 a partir do adsorvente em estudo. O modelo de isoterma de Langmuir refere-se à adsorção homogênea onde todos os sites de adsorção foram ocupados cobertura monocamada (LIN e JUANG, 2002). Já o modelo de Freundlich não possui parâmetro para analisar a capacidade de adsorção do corante pelo adsorvente.

Analisando os valores de R_L , pode-se se afirmar que, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de adsorção, o processo se mostrou favorável para todos os casos, uma vez que estes valores se mostraram entre 0 e 1 (LIN e JUANG, 2002). A capacidade máxima de adsorção foi de $331,4$ mg g^{-1} , logo pode-se afirmar que o uso de resíduos do

fungo *Beauveria bassiana* é uma promissora alternativa na remoção do corante aniônico RED 97.

Tabela 1 - Parâmetros de isoterma para adsorção do corante RED 97

Modelos	Temperatura (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	234.12	257.3	290.35	331.4
K_L (L mg ⁻¹)	0.0055	0.0043	0.0049	0.0063
R_L	0.0096	0.0085	0.0091	0.0095
R^2	0.9801	0.9812	0.9892	0.9799
ARE (%)	2.74	3.04	2.54	3.81
R^2_{adj}	0.9981	0.9891	0.9921	0.9799
Freundlich				
K_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	15.2	17.6	18.99	21.06
$1/n_F$	0.4734	0.322	0.395	0.4232
R^2	0.9672	0.9691	0.9562	0.9699
ARE (%)	9.45	9.57	11.60	9.12
R^2_{adj}	0.9862	0.9899	0.9702	0.9898

Fonte: autores.

3.2 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Foram estimados os valores padrões da energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0), e as mudanças de entropia (ΔS^0) com o objetivo de obter informações termodinâmicas sobre o processo de adsorção. Primeiro ponto a ser observado foi que os parâmetros K_e foram estimados a partir dos parâmetros de Langmuir (Tabela 2), uma vez que modelo apresentou um aumento dos valores q_m com o aumento da temperatura e valores altos de R^2 e R^2_{adj} .

A espontaneidade do processo de adsorção do corante RED 97 em resíduos derivados de fungo foi confirmada pelos valores negativos de ΔG^0 . O aumento da temperatura proporcionou o aumento dos valores negativos de ΔG^0 , indicando que a afinidade entre o corante e o adsorvente foram maiores em 328 K. Os valores positivos de ΔH^0 indicaram que a adsorção foi de natureza endotérmica. Os valores positivos de ΔS^0 demonstraram que a desordem da interface sólido-líquido aumentou durante o processo de adsorção.

Quadro 1 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RED 98 utilizando esporos do fungo *Beauveria bassiana* como adsorvente

T (K)	298	308	318	328
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-14,29	-15,45	-15,59	-15,72
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	143,99			
ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	0,4484			

Fonte: autores

3 CONCLUSÃO

Foi analisado o uso de resíduos provenientes de esporos do fungo *Beauveria bassiana* como adsorvente na remoção do corante RED 97. Os resultados mostraram que o equilíbrio foi satisfatoriamente representado pelo modelo Langmuir, sendo a capacidade máxima de adsorção de 331,4 mg g⁻¹ a 55 °C. A adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica.

4 REFERÊNCIAS

ANASTOPOULOS, I; KYZAS, GZ (2016) Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena. **J Mol Liq** 218:174–185. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>, Acesso em: 2 de jun. 2018.

BORBA, C. E.; GUIRARADELLO, R.; SILVA, E. A, VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochem. Eng. J.**, v. 30, p. 184–191, 2006.

CHEN, J.J; AHMAD, A.L; OOI B.S., **Environ. Chem. Eng.** 1 (2013) 339.

DOTTO, G. L., COSTA, J. A. V., PINTO, L. A. A. J. 2013. **Environ. Chem. Eng.**, 1, 1137-1143.

FREUNDLICH, H (1906) Over the adsorption in solution. **Z Phys Chem** 57: 358–471

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Biores. Technol.**, v. 53, p. 195-206, 1995.

LANGMUIR, I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J Amer Chem Soc** 40(9):1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino da química. **Rev. Quim. Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 2011. Acessado em 2 jun. 2018.

LIN, S.H.; JUANG, R.S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactantmodified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, B 92, p. 315-326, 2002.

PINTO, E.; SIGAUD-KUTNER, T. C. S.; LEITÃO, M. A. S.; OKAMOTO, O. K.; MORSE, D.; COLEPICOLO, P. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. **J. Phycol.**, v. 39, p. 1008-1018, 2003.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o Tratamento de Efluentes na Mineração. Em Capítulo 16 do livro “**Tratamento de Minérios**”. Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Monte, M. B.; Almeida, S. L. (Editores), CETEM-CNPq-MCT, p.637-697, 3a ed. 2002.

SIMÕES, M. L. G.; TAU-K-TORNISIELO, S. M. Comparação da técnica tradicional e do método turbidimétrico automatizado no cultivo de diferentes fontes de carbono de fungos filamentosos isolados de solo de área de caatinga. **HOLOS Environ.** 94, v.5, n.2, 2005.