

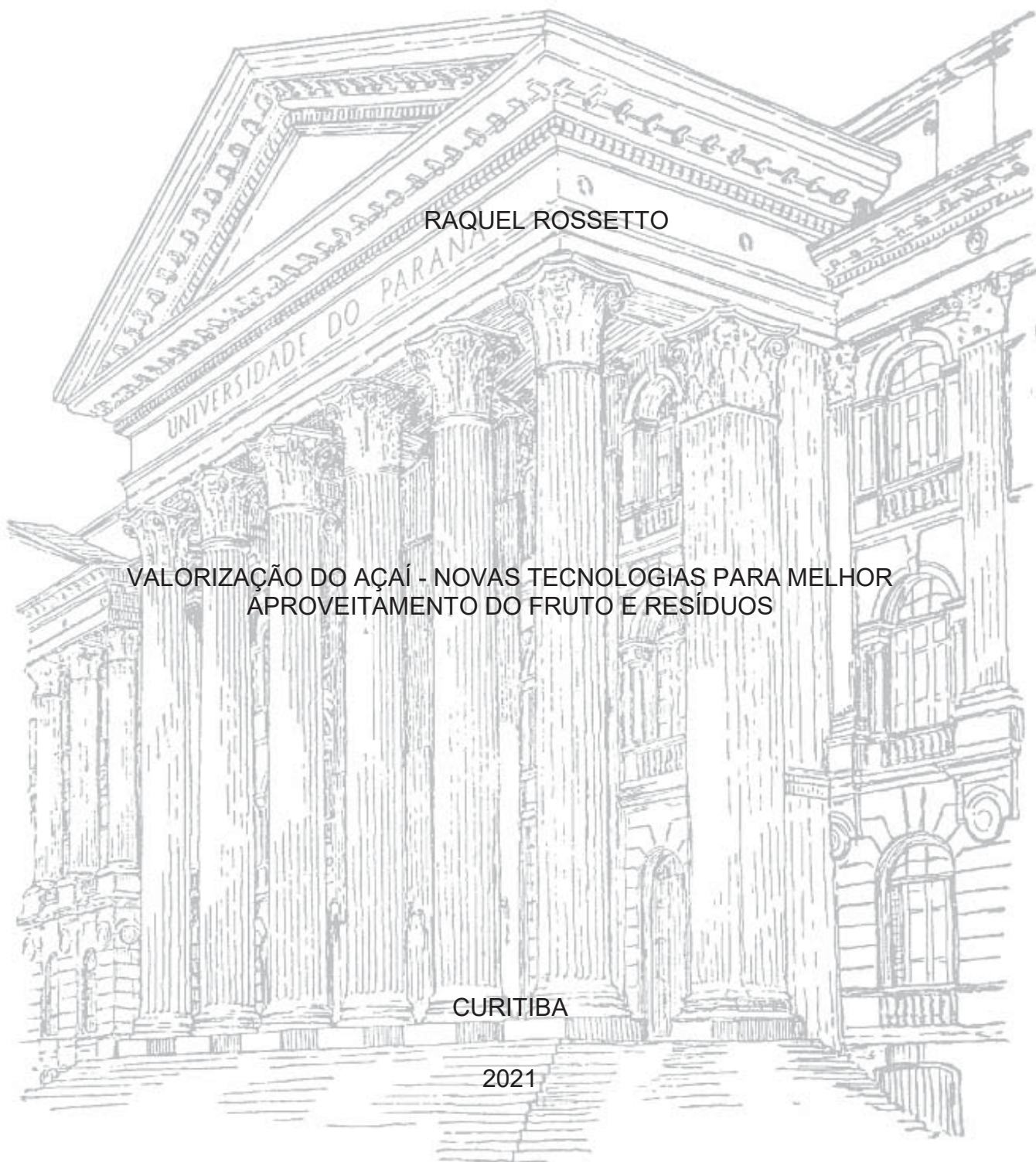
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL ROSSETTO

VALORIZAÇÃO DO AÇAÍ - NOVAS TECNOLOGIAS PARA MELHOR  
APROVEITAMENTO DO FRUTO E RESÍDUOS

CURITIBA

2021



RAQUEL ROSSETTO

VALORIZAÇÃO DO AÇAÍ - NOVAS TECNOLOGIAS PARA MELHOR  
APROVEITAMENTO DO FRUTO E RESÍDUOS

Trabalho apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de alimentos, no programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador Prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminuik:

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Giselle Maria Maciel.

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

R829v Rossetto, Raquel  
Valorização do açaí - novas tecnologias para melhor aproveitamento do fruto e resíduos [recurso eletrônico] / Raquel Rossetto – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminuik;  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Giselle Maria Maciel

1. Compostos bioativos 2. Biomassa. 3. Corantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Haminuik, Charles Windson Isidoro. III. Título.

CDD: 664.07

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS - 40001016019P6

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAQUEL ROSSETTO** intitulada: **VALORIZAÇÃO DO AÇAÍ - NOVAS TECNOLOGIAS PARA MELHOR APROVEITAMENTO DO FRUTO E RESÍDUOS**, sob orientação do Prof. Dr. CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 13 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

22/12/2021 15:48:13.0

CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/12/2021 15:15:27.0

AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/01/2022 16:08:04.0

IVANISE GUILHERME BRANCO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST. PAULISTA JÚLIO DE  
MESQUITA FILHO/ASSIS)

Assinatura Eletrônica

23/12/2021 20:23:56.0

ROSANGELA BERGAMASCO

Avaliador Externo (null)

Assinatura Eletrônica

22/12/2021 15:51:59.0

LUCIANA IGARASHI MAFRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 139296

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>  
e insira o código 139296

## **AGRADECIMENTOS**

Ao criador, Deus, pois sem Ele nada disso seria possível.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado apoiando e incentivando.

Aos meus orientadores, Prof. Charles e Prof<sup>a</sup> Giselle, por todos os ensinamentos, pela paciência, confiança e dedicação.

Aos meus colegas, pelo carinho, pelas parcerias e apoio.

Aos meus amigos, pois sem eles eu nada seria.

Ao meu filho, que veio trazendo mais luz e inspiração.

Com carinho, minha eterna gratidão.

## RESUMO GERAL

O processamento da polpa do açaí gera anualmente toneladas de semente, as quais são consideradas um problema ambiental por não apresentarem destinação sustentável. A grande quantidade gerada desse resíduo despertou interesse em pesquisadores a fim de propor soluções com valoração econômica e ambientalmente corretas. Descobriu-se que há uma grande diversidade para utilização da semente, tendo em vista que é composta de quantidades significativas de compostos bioativos, lignina, celulose e manose, por exemplo. Além disso, a semente apresenta boa resistência térmica e mecânica. Dessa maneira, o presente trabalho visa propor alternativas de utilização para um resíduo da indústria alimentícia barato e amplamente disponível. O uso da polpa e da semente do açaí foi proposta como fonte de bioativos para extração aquosa e enriquecimento em leveduras residuais de cervejaria *S. cerevisiae* e demonstrou ser uma excelente opção de obtenção de compostos fenólicos, os extratos apresentaram elevada capacidade antioxidante. Além disso, a utilização da semente demonstrou ser um resíduo com grande potencial para a remoção de corante têxtil em solução simples, binária e real. Após a remoção do corante o biossorvente foi utilizado como meio de cultivo para produção da enzima lacase apresentando resultados satisfatórios, sendo que o meio com maior quantidade de biossorvente produziu mais unidades de enzima.

Palavras chave: compostos bioativos, biossorção, reaproveitamento de biomassa, tratamento de efluentes, remoção de corantes.

## ABSTRACT

The processing of açai pulp annually generates tons of seed, which are considered an environmental problem because they do not have a sustainable destination. The large amount generated of this residue aroused interest in researchers in order to propose solutions with economic and environmental valuation. It was discovered that there is a great diversity for the use of the seed, considering that it is composed of significant amounts of bioactive compounds, lignin, cellulose and mannose, for example. In addition, the seed has good thermal and mechanical resistance. The present work aims to propose alternatives for the use of a widely available biomass from the food industry. The use of açai pulp and seed was proposed as a source of bioactives for aqueous extraction and enrichment in residual yeasts from *S. cerevisiae* brewery and proved to be an excellent option for obtaining phenolic compounds, the extracts showed high antioxidant capacity. In addition, the use of the seed proved to be a residue with great potential for the removal of textile dye in simple, binary and real solutions. After removing the dye, the biosorbent was used as a culture medium for the production of the laccase enzyme, showing satisfactory results, and the medium with the highest amount of biosorbent produced more enzyme units.

Keywords: bioactive compounds, biosorption, biomass reuse, effluent treatment, dye removal.



## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

FIGURA 1 - ETAPAS DA PRODUÇÃO DO AÇAÍ .....	22
FIGURA 2 - MODELO ESQUEMÁTICO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS.....	24
FIGURA 3- FENÔMENOS QUE OCORREM DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	28
FIGURA 4 - ETAPAS DE TRANFERÊNCIA DE MASSA DO ADSORVATO.....	29
FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DE ISOTERMAS .....	44

### CAPÍTULO 2

FIGURA 6 - ETAPAS DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA POLPA E DA SEMENTE DO AÇAÍ .....	53
FIGURA 7 - CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE TPC ( $q_e$ versus $t$ ) DO APE (a) E ASE (b) REALIZADA A 30 °C 120 rpm.....	63
FIGURA 8 - ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO ( $q_e$ versus $C_e$ ) DE TPC DO APE (a) E ASE (b) REALIZADAS A 120 rpm E TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	70
FIGURA 9 - GRÁFICO DE VAN'T HOFF PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS UTILIZANDO $q_e$ E $C_e$ EXPERIMENTAL (a) E COM CONSTANTE DE ADSORÇÃO OBTIDA POR FREUNDLICH (b) DO APE, $q_e$ E $C_e$ EXPERIMENTAL (c) E CONSTANTANTE DE ADSORÇÃO OBTIDA POR LANGMUIR (d) DO ASE .....	73



### CAPÍTULO 3

FIGURA 10 - ETAPAS PARA O ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DOS CORANTES <i>ACID YELLOW</i> E <i>ACID RED</i> EM SEMENTES DE AÇAÍ	82
FIGURA 11 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE LACASE UTILIZANDO SEMENTE DE AÇAÍ COMO MEIO DE CULTIVO.....	83
FIGURA 12 - ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE <i>ACID YELLOW</i> E <i>ACID RED</i> .....	85
FIGURA 13 - SEMENTE DO AÇAÍ INTEGRAL (a), CORTADA AO MEIO (b) E TRITURADA (c). MEV DA SEMENTE DE AÇAÍ COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) 100x (d), ESTRUTURAS E1 (e),E2 (f) e E3 (g) (500x).....	91
FIGURA 14 - GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO BIOSSORVENTE SEM TRATAMENTO(a) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (b) .....	94
FIGURA 15 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO ( $q_e$ ) PARA OS CORANTES <i>ACID YELLOW</i> (AY) E <i>ACID RED</i> (AR) EM SEMENTES DE AÇAÍ SEM TRATAMENTO (ST) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) COM DIFERENTES pHs DE SOLUÇÃO. ....	96
FIGURA 16 - CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE <i>ACID YELLOW</i> (AY) E <i>ACID RED</i> (AR) REALIZADAS A 20 °C E 100 rpm.....	98
FIGURA 17 - CINÉTICA DE REDUÇÃO (%) DA COR DO EFLUENTE TÊXTIL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE BIOSSORÇÃO EM SEMENTE DE AÇAÍ SEM TRATAMENTO (ST) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT).....	101
FIGURA 18 - ISOTERMA DE BIOSSORÇÃO DOS CORANTES <i>ACID YELLOW</i> (AY) E <i>ACID RED</i> (AR) NAS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40 °C (SINGLE E SOLUÇÃO BINÁRIA).....	103
FIGURA 19 - PRODUÇÃO DE LACASE POR <i>Trametes villosa</i> UTILIZANDO BIOSSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NO MEIO.....	110

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

TABELA 1 - ESTUDOS RELACIONADOS À BIODSORÇÃO COM *Saccharomyces cerevisiae* .....34

TABELA 2 - MODELOS E EQUAÇÕES UTILIZADOS PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS (a), ISOTÉRMICOS (b) E TERMODINÂMICOS (c) ....41

### CAPÍTULO 2

TABELA 3 - VARIAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) ABTS E FRAP PARA A POLPA E SEMENTE APÓS A BIODSORÇÃO .....61

TABELA 4 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO EXTRATO DA POLPA (a) E SEMENTE (b) DO AÇÁI REALIZADOS A 30 °C E 120 rpm.....65

TABELA 5 - PARÂMETROS DE ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO APE (a) E ASE (b) REALIZADOS NO TEMPO DE EQUILÍBRIO CINÉTICO E 120 rpm. ....67

TABELA 6 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ESTIMADOS A PARTIR DE DADOS DE EQUILÍBRIO EXPERIMENTAL (i) E MODELOS TEÓRICOS (ii) PARA BIODSORÇÃO REALIZADA A 120 rpm, PARA APE (a) E ASE (b).....74

### CAPÍTULO 3

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DOS MEIOS DE CULTIVO PARA PRODUÇÃO DE LACASE .....88

TABELA 8 - EDS DA SEMENTE DE AÇÁI COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) ANTES DA BIODSORÇÃO E APÓS A BIODSORÇÃO COM CORANTE ACID YELLOW (AY), ACID RED (AR) E SOLUÇÃO BINÁRIA (MIX) .....92

TABELA 9 - AJUSTE DOS DADOS DE BIOSSORÇÃO DOS CORANTES AY E AR EM SEMENTE DE AÇAÍ AOS MODELOS CINÉTICOS .....	99
TABELA 10 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DA BIOSSORÇÃO DOS CORANTES AY E AY MIX EM SEMENTES DE AÇAÍ .....	106
TABELA 11 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DA BIOSSORÇÃO DOS CORANTES AR E AR MIX EM SEMENTES DE AÇAÍ.....	107
TABELA 12 - FATOR DE SELETIVIDADE PARA A BIOSSORÇÃO DA SOLUÇÃO BINÁRIA EM SEMENTE DE AÇAÍ QUIMICAMENTE MODIFICADA A 20, 30 e 40 °C, .....	109

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	14
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	18
<b>RESUMO</b> .....	19
<b>1.1 INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>1.2 AÇAÍ</b> .....	21
1.2.1 CAROTENÓIDES.....	24
1.2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS .....	26
<b>1.3 BIOSSORÇÃO</b> .....	27
1.3.1 BIOSSORVENTES.....	29
1.3.2 TRATAMENTOS DO BIOSSORVENTE.....	35
1.3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	35
1.3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO.....	36
1.3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	40
1.3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	42
1.3.7 ESTUDOS TERMODINÂMICOS .....	45
1.3.8 EQUILÍBRIO E CINÉTICA NA BIOSSORÇÃO .....	46
<b>1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	47

<b>CAPÍTULO 2: O USO DA POLPA E SEMENTE DE AÇAÍ COMO FONTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS PARA ENRIQUECIMENTO DE LEVEDURAS RESIDUAIS (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) ATRAVÉS DO PROCESSO DE BIODSORÇÃO</b> .....	48
<b>RESUMO</b> .....	49
<b>2.1 INTRODUÇÃO</b> .....	50
<b>2.2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	52
2.2.1 REAGENTES .....	52
2.2.2 PREPARO DE AMOSTRAS.....	52
2.2.3 CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS (TPC).....	54
2.2.4 CONCENTRAÇÃO DE FLAVONOIDES TOTAIS (TFC) .....	54
2.2.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE ABTS.....	55
2.2.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE FRAP .....	55
2.2.7 CINÉTICA DE BIODSORÇÃO.....	55
2.2.8 ISOTERMAS DE BIODSORÇÃO .....	56
2.2.9 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	57
2.2.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	57
<b>2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	57
2.3.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS, FLAVONOIDES TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	57
2.3.2 REDUÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE APÓS A BIODSORÇÃO .....	59

2.3.3 TEMPO DE EQUILÍBRIO .....	62
2.3.4 ISOTERMAS .....	66
2.3.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	71
<b>2.4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 3 - O USO DA SEMENTE DE AÇAÍ COMO UM NOVO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS .....</b>	<b>76</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>77</b>
<b>3.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>81</b>
3.2.1 REAGENTES .....	83
3.2.2 SOLUÇÃO CORANTE .....	84
3.2.3 PREPARO DO BIOSSORVENTE .....	85
3.2.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO BIOSSORVENTE .....	85
3.2.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO E EFEITO DO pH.....	86
3.2.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO .....	87
3.2.7 PRODUÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE LACASE.....	87
3.2.8 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE ESTÁTISTICA.....	89
<b>3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>89</b>
3.3.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DA SEMENTE (MEV/EDS) .....	89
3.3.2 PONTO DE CARGA ZERO (PZC), EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BIOSSORVENTE .....	92

3.3.3 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO COM OS CORANTES SINTÉTICOS.....	96
3.3.4 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO COM EFLUENTE TÊXTIL.....	100
3.3.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO .....	101
3.3.6 PRODUÇÃO DE LACASE.....	109
<b>3.4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>112</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>



## INTRODUÇÃO GERAL

O açáizeiro (*Euterpe oleracea*) é uma palmeira nativa da região norte do Brasil. O seu fruto, o açáí, é muito consumido pela população local e vem recebendo grande atenção devido ao seu alto valor nutricional e por apresentar propriedades benéficas à saúde. Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o consumo aumenta 15% ao ano (MAPA, 2017), sendo que em 2019 foram colhidos mais de 1 milhão de toneladas do fruto somente no estado do Pará (IBGE, 2019). Além do aumento do consumo no mercado brasileiro a exportação do açáí também é crescente, principalmente para os Estados Unidos da América e Japão, que detém cerca de 90% da exportação do fruto (MAPA, 2017).

O açáí é composto pela semente revestida por uma fina camada de fibras e a polpa comestível. A semente e a fibra representam cerca de 90% do fruto (0,7-1,9 g) e a polpa, que é o produto de interesse, compreende apenas 10% (FELSSNER et al., 2016). Dessa maneira, há um grande volume de resíduo gerado na produção da polpa do açáí, pois apenas uma pequena parte desta semente é destinada à alimentação animal, fertilização do solo, material de queima para geração de energia ou produção de artigos artesanais, como bijuterias.

Essa grande quantidade de semente gerada despertou interesse em pesquisadores para desenvolver novas aplicações tornando o resíduo em um produto com maior valor agregado. Rodrigues et al. (2006) reportaram que a semente possui grande quantidade de fibras, proteínas, minerais, lipídeos e compostos fenólicos. Estudos revelaram que o extrato da semente do açáí apresenta elevada capacidade antioxidante e pode prevenir doenças como câncer (SILVA et al., 2014; MELO et al., 2016; MARTINEZ et al., 2018). Além das boas propriedades nutracêuticas, a composição da semente rica em celulose e lignina e com boas propriedades mecânicas e acústicas inspirou cientistas a desenvolver materiais de baixo custo para a indústria automobilística, aeronáutica e construção civil, por exemplo (MARTINS et al., 2009).

Dessa maneira, observa-se que a semente do açaí é um subproduto de baixo custo que apresenta grande potencial de aplicabilidade que ainda há muito para ser explorado. Nesse contexto, o presente trabalho, dividido em três capítulos, visa propor novas aplicações para subproduto. O **CAPÍTULO 1** apresenta uma revisão sobre estudos já realizados de bioissorção, enquanto que o **CAPÍTULO 2** e **CAPÍTULO 3** são compostos por estudos que propõe aplicações sustentáveis e com valorização econômica da semente do açaí.

## OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal promover a valorização econômica e sustentável da semente do açaí, resíduo gerado em grandes quantidades na fabricação da polpa, através do processo de biossorção.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

### Capítulo 1: Revisão da literatura

- Revisar as propriedades do açaí (polpa e semente)
- Revisar os principais biossorventes já utilizados, bem como tratamentos (químicos e físicos) e técnicas de caracterização;
- Revisar cinética e equilíbrio de adsorção, bem como os principais fatores que influenciam o processo;
- Revisar estudos publicados na área de biossorção.

### Capítulo 2: Biossorção da polpa e semente do açaí em levedura

- Maximizar a extração dos compostos fenólicos da polpa e semente do açaí
- Avaliar os compostos bioativos e atividade antioxidante dos extratos
- Avaliar efeito do tratamento químico da levedura na biossorção de compostos fenólicos
- Avaliar o efeito do pH da solução
- Avaliar a cinética de biossorção na levedura e ajustar os dados experimentais a modelos cinéticos
- Realizar o estudo de isotermas de biossorção

- Calcular os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ;  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ).

### Capítulo 3: Biossorção de corantes em semente de açaí

- Avaliar efeito do tratamento químico da semente na biossorção de corantes (Amarelo e Vermelho ácido)
- Avaliar efeito do pH da solução
- Avaliar cinética e isoterma de biossorção utilizando corantes sintéticos (individual e solução binária)
- Avaliar Biossorção em efluente têxtil
- Verificar a viabilidade do uso de semente de açaí residual da biossorção na produção de enzima lacase.

## **CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA**

## RESUMO

A adsorção de compostos bioativos em matrizes biológicas possibilita o uso de resíduos e subprodutos industriais e agrícolas como bioissorventes alternativos. O Brasil produz uma grande quantidade de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, sendo que este é o segundo maior subproduto da indústria cervejeira. A sua aplicação como bioissorvente é uma opção adicional para agregar valor à essa biomassa ainda pouco valorizada no país. Nesse mesmo contexto, a produção de polpa de açaí gera anualmente toneladas de resíduo sólido (sementes), o qual não possui destinação com valorização econômica e sustentável. Apesar disso, a semente de açaí possui em sua composição quantidades significativas de compostos fenólicos, além de apresentar boas propriedades térmicas, mecânicas e características que a tornam um produto como potencial bioissorvente. O presente capítulo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica capaz de fornecer conteúdo para os demais estudos realizados. As matrizes já utilizadas e estudos que caracterizam os bioissorventes, adsorção e fatores que influenciam o processo, modelos empíricos de adsorção e obtenção de parâmetros termodinâmicos foram revisados.

Palavras chave: compostos bioativos, cinética de adsorção, isotermas de adsorção, bioissorção, matrizes biológicas, reaproveitamento de biomassa.

## 1.1 INTRODUÇÃO

A adsorção é o processo pelo qual uma substância se liga a uma superfície sólida, sendo que a biossorção, no contexto desse trabalho, é definida quando a adsorção é desempenhada utilizando um material biológico (biossorvente). Esse processo é realizado para diferentes fins. Os objetivos de adsorver uma molécula podem ser tanto para a recuperação de um determinado componente, como os compostos bioativos, ou para a remoção, como tratamento de efluente por exemplo.

Os compostos bioativos estão presentes, principalmente, nas frutas e vegetais. Apesar de não serem considerados ingredientes nutricionais são extremamente importantes, pois são frequentemente associados à saúde e prevenção de doenças. Sugere-se que o consumo diário de alimentos ricos em compostos fenólicos pode reduzir a incidência de doenças degenerativas, como o mal de Parkinson, câncer e esclerose múltipla (HAMINIUK et al., 2012).

Tais benefícios estão relacionados ao fato de que esses bioativos apresentam capacidades antioxidantes, anticancerígenas e anti-inflamatórias, as quais vêm sendo amplamente investigadas ao longo dos últimos anos (PATIL et al., 2009). Grande parte desses compostos são perdidos durante o processamento ou descartados nos resíduos, como caules e cascas de uvas, por exemplo (STAFUSSA et al., 2016). A biossorção de compostos bioativos em leveduras resulta em um produto com alto teor de proteína e elevada capacidade antioxidante. Além disso, há uma proteção durante a digestão (simulada *in vitro*) aumentando a bioacessibilidade dos mesmos (RIBEIRO; FERNANDES; et al., 2019).

Muitos resíduos provenientes do processamento dos alimentos, além de serem ricos em bioativos, também apresentam características na estrutura que os tornam capaz de remover poluentes, como metais pesados e corantes. Esses subprodutos são considerados biossorventes baratos, devido à eficiência de adsorção e pela grande disponibilidade de biomassa (FOMINA; GADD, 2014). Em geral, os resíduos passam por algum tipo de tratamento que podem ser do tipo físico, como a redução de tamanho da partícula e conseqüentemente aumento de



área superficial, ou químico, para remover substâncias contidas na superfície, melhorar ligação dos sítios ativos ou também aumentar a porosidade (RUBIO et al., 2017).

Nesse contexto, a presente revisão tem como objetivo introduzir os aspectos mais importantes sobre a biossorção, bem como teoria e trabalhos realizados. Ressaltando a importância dessa técnica, o estado da arte e quais lacunas precisam ser elucidadas.

## 1.2 AÇAÍ

Conhecido atualmente como um super fruto, o açaí é um fruto bacáceo, do gênero *Euterpe*, oriundo da Amazônia. O açaízeiro é uma palmeira que além do fruto produz também o palmito, o qual era o principal produto de interesse até a década de 90, antes da popularização do consumo do açaí. O fruto começou ser consumido pela população local por estar disponível em grande quantidade, além ser rico em nutrientes e apresentar alto teor energético (WYCOFF et al., 2015). Porém, devido a suas propriedades antioxidantes e comprovação de diversos efeitos benéficos à saúde aumentou-se a comercialização do fruto entre os outros estados do país e também a sua exportação.

Atualmente os Estados Unidos da América (EUA) é o principal país consumidor do açaí brasileiro, o país norte americano detém 77% de toda a exportação do açaí, correspondendo a cerca de 7% de toda a produção brasileira do fruto. Além disso, o EUA é o principal responsável (30%) pela produção mundial de alimentos processados a base de açaí e a produção do Brasil representa 19%(MAPA, 2017).

A produção do açaí em 2017 foi de mais de 1,5 milhões de toneladas, a qual se divide entre o açaí extrativo (15%) e o açaí cultivado (85%), a maior parte da produção está localizada na região norte do Brasil, sendo que os estados do Pará e Amazonas somam juntos aproximadamente 90% de toda a produção nacional (IBGE,

2019). A FIGURA 1 ilustra as etapas de produção, onde após o cultivo e a colheita (1), o fruto passa para o despulpamento a quente (2), sendo que apenas 10% é utilizado para o processamento de novos produtos (3) alimentícios, fármacos e cosméticos. Os demais 90% são representados pela semente (4) a qual ainda não possui destinação com valoração econômica e sustentável.

FIGURA 1 - ETAPAS DA PRODUÇÃO DO AÇAÍ



FONTE: O autor (2021)

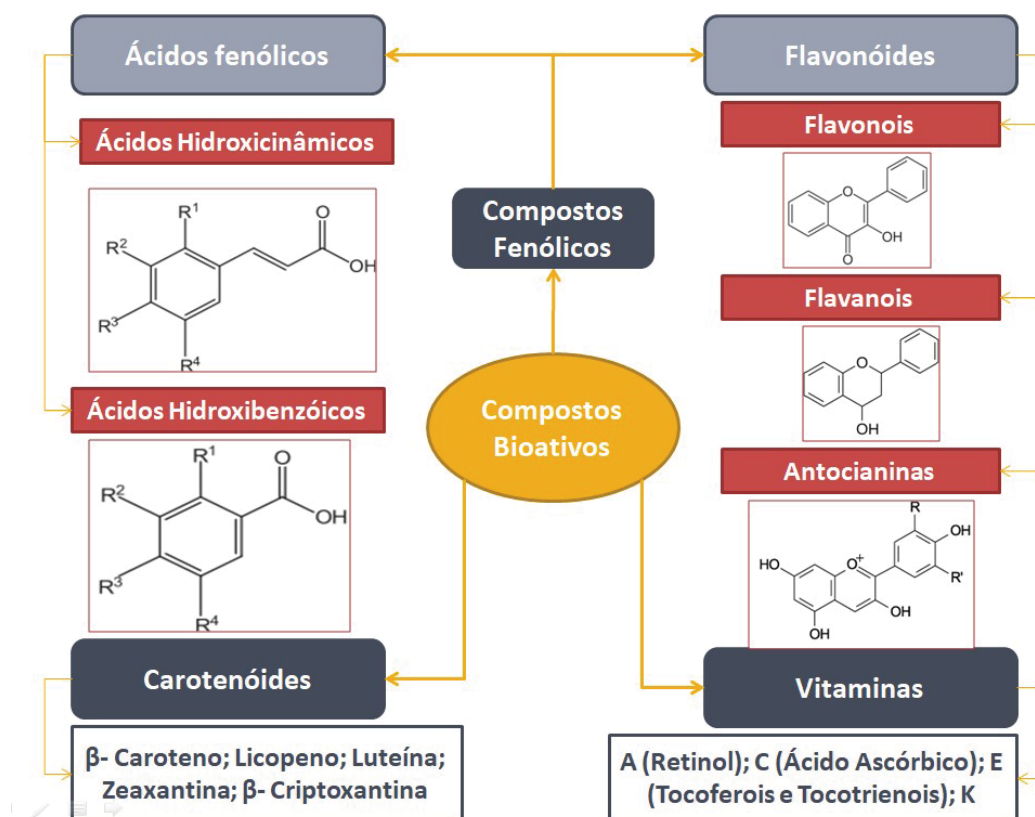
Para remoção da polpa, Etapa 2, é necessário adição de calor e nessa etapa a semente pode ser utilizada como biomassa de queima para fornecer energia. Além disso, parte da semente é replantada no solo para cultivo. Há também outras aplicações como produção de bijuterias e artesanatos. Mas a geração desse resíduo representa milhões de toneladas anuais, dessa maneira ainda há necessidade de encontrar melhores maneiras para a disposição final do mesmo.

A polpa de açaí é composta carboidratos ( $7,93 \text{ g}100\text{g}^{-1}$ ), lipídeos ( $20,82 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ), fibras alimentares ( $71,22 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ) (RUFINO et al., 2011) e elevada quantidade de polifenóis, que são os principais responsáveis pelas atividades antioxidantes, anti-inflamatórias e anticâncer (SILVA et al., 2014; BARROS et al., 2015; CAREY et al., 2017; ALESSANDRA-PERINI et al., 2018). Os principais compostos fenólicos da polpa de açaí pertencem às classes de flavonóides ( $3,26 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ ), seguidos pelos ácidos hidroxicinâmico ( $0,47 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e hidroxibenzóico ( $0,81 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ) (STAFUSSA et al., 2018). As sementes de açaí também apresentaram alta capacidade antioxidante e alguns estudos sugerem que os extratos podem ter um efeito protetor contra o câncer devido a compostos fenólicos, principalmente flavonóides (RODRIGUES et al., 2006; MARTINEZ et al., 2018).

Os compostos bioativos estão presentes, principalmente, nas frutas e vegetais. Apesar de não serem considerados ingredientes nutricionais são extremamente importantes, pois são frequentemente associados à saúde e prevenção de doenças. Sugere-se que o consumo diário de alimentos ricos em compostos fenólicos pode reduzir a incidência de doenças degenerativas, como o mal de Parkinson, câncer e esclerose múltipla (HAMINIUK et al., 2012).

Tais benefícios estão relacionados ao fato de que esses compostos apresentam capacidades antioxidantes, anticancerígenas e anti-inflamatórias, as quais vêm sendo amplamente investigadas ao longo dos últimos anos (PATIL et al., 2009). Alguns dos principais compostos estudados, conforme FIGURA 1, (carotenóides, vitaminas e os compostos fenólicos,) serão discutidos a seguir.

FIGURA 2 - MODELO ESQUEMÁTICO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS



FONTE: O autor (2021)

### 1.2.1 CAROTENÓIDES

Os carotenóides, em geral, são moléculas hidrofóbicas constituídas de 40 átomos de carbono. Em alguns casos, como o  $\beta$ -caroteno, a estrutura molecular é composta apenas por carbono e hidrogênio. São corantes naturais nos tons de amarelo a vermelho e considerados precursores da vitamina A (MATA-GÓMEZ et al., 2014). Diversos benefícios estão associados à esses compostos, como a redução dos riscos de doenças degenerativas, cardiovasculares e catarata. Sugere-se, também, que os carotenóides auxiliam na prevenção de câncer de próstata e cólon (PATIL et al., 2009).

Nos alimentos, encontram-se associados à outras estruturas, como fibras e proteínas. Sua classificação está baseada nas variações dos anéis laterais, principalmente com a posição da dupla ligação (MATA-GÓMEZ et al., 2014).

Existem mais de 600 carotenóides já conhecidos distribuídos na natureza, mas a composição nos alimentos é bastante variável, pois sofrem influência de alguns fatores, como o grau de maturação, clima e local de cultivo. Algumas frutas como a goiaba rosada e a melancia apresentam quantidades significantes de licopeno, na acerola e damasco observa-se um predomínio de  $\beta$ -caroteno, a  $\beta$ -criptoxantina é o principal carotenóide do pêssego e da nectarina, enquanto que na manga e laranja há a prevalência de violaxantina (VERSHININ, 1999; RODRIGUEZ-AMAYA, 2010).

### 1.2.2 VITAMINAS

As vitaminas são compostos orgânicos presentes nos alimentos e atuam no organismo como catalisadores, auxiliando no aumento da imunidade, na melhor aparência da pele e retardando o envelhecimento. São classificadas quanto à solubilidade e não quanto à função que exercem, as vitaminas A, D, E e K pertencem ao grupo das lipossolúveis e vitaminas B e C ao grupo das hidrossolúveis, sendo a vitamina C (ácido ascórbico) a mais conhecida (MAMEDE et al., 2011; KRAEMER et al., 2012).

#### *Vitamina C*

O ácido ascórbico, ou vitamina C, está na classe dos hidrossolúveis. Suas fontes são principalmente frutas cítricas, brócolis e batatas (KRAEMER et al., 2012). Possui alta capacidade antioxidante e seus benefícios são diversos, além da prevenção à gripes e resfriados, auxiliam na absorção do ferro e do cálcio, na síntese de colágeno e na conversão do colesterol em ácido biliar (PATIL et al., 2009).

### 1.2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são considerados um dos mais importantes metabólitos secundários. Sua classificação está associada ao número de anéis fenólicos e à solubilidade em água. No grupo dos solúveis os flavonóides e os ácidos fenólicos são os mais conhecidos, os taninos condensados e o resveratrol pertencem ao grupo dos insolúveis (HAMINIUK et al., 2012).

#### *Flavonóides*

Os flavonóides representam um grande grupo, devido suas diversificações mais de 5000 flavonóides já foram identificados e caracterizados, embora apenas uma pequena quantidade destes seja realmente interessante para o organismo. Sua estrutura química consiste em dois anéis de benzeno ligados por um anel de pireno, são classificados conforme a posição em que os radicais estão introduzidos na molécula. Os flavonóis, as antocianinas e as catequinas apresentam o radical hidroxila ligado ao carbono C-3 do anel de pireno, são classificados como 3-hidroxi flavonóides. Aqueles que não apresentam o radical hidroxila são chamados de 3-desoxiflavonóides, é o caso das flavononas e flavonas. Os isoflavonóides possuem o segundo anel de benzeno ligado ao anel de pireno pelo carbono C-3 (ERLUND, 2004).

#### *Ácidos fenólicos*

Os ácidos fenólicos também compõe o grupo dos principais metabólitos importantes e são subdivididos em dois grupos, os derivados de moléculas de ácido benzóico (hidroxibenzóicos) e de ácido cinâmico (hidroxicinâmicos) (HELENO et al., 2015). O ácido gálico e vanílico pertecem à classe dos ácidos hidroxibenzóicos, enquanto que o ácido cafeíco, p-cumárico e felúrico são exemplos de ácidos hidroxicinâmicos (HAMINIUK et al., 2012)

### *Taninos*

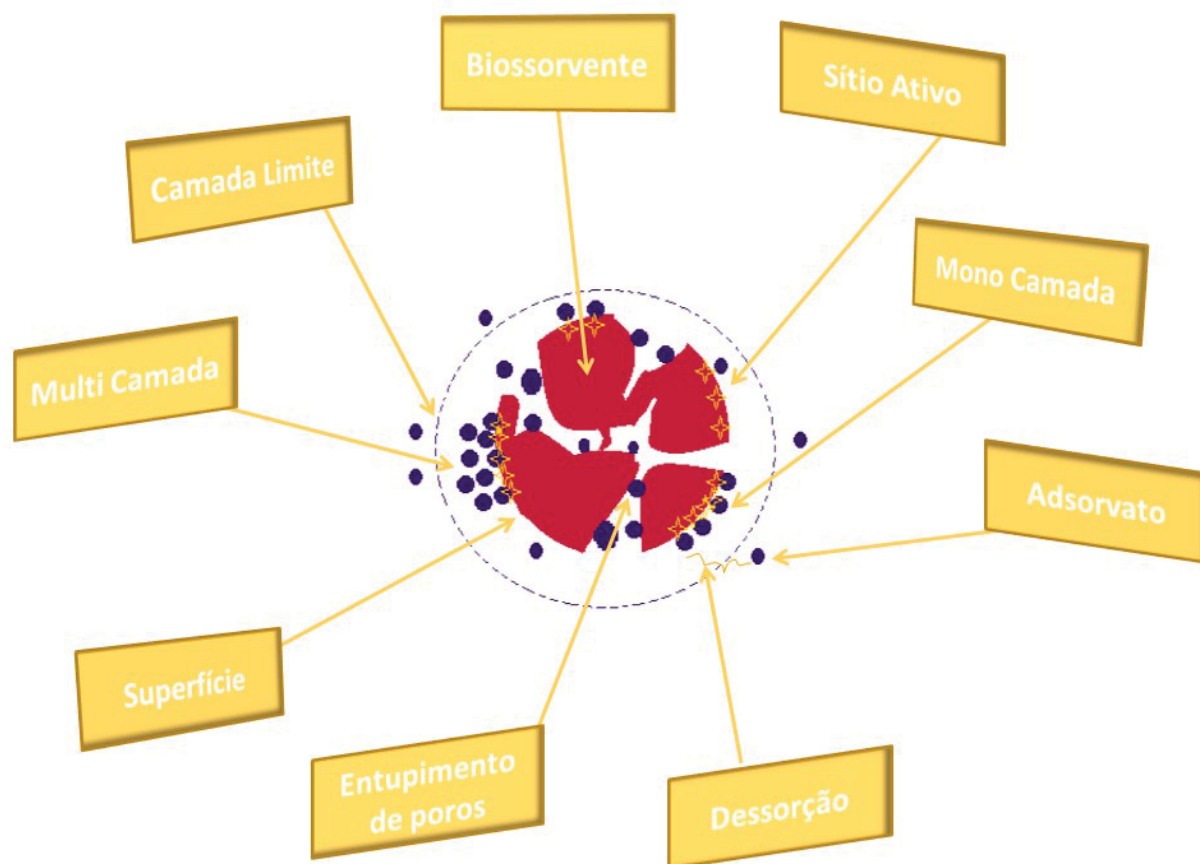
Os taninos apresentam capacidade de complexar e precipitar proteínas, é essa capacidade que os difere dos outros compostos fenólicos. São encontrados nos alimentos na forma de polímeros , a maioria se apresenta como taninos condensados, também chamados de proantocianidinas e são insolúveis em água. Porém, existem os ácidos tanínicos que são passíveis de serem hidrolisados. O caráter adstringente de alguns alimentos está associado a esses compostos(HERDERICH; SMITH, 2005; MA et al., 2014).

### **1.3 BIOSSORÇÃO**

A FIGURA 3 ilustra os fenômenos que ocorrem durante o processo de adsorção. A solução é chamada de solvente a qual contém espécies (adsorvato), dissolvidas ou em suspensão, que serão adsorvidas e a superfície onde o fenômeno ocorre é chamada de adsorvente. O termo bio é uma subcategoria onde os compostos são adsorvidos em uma matriz biológica, biossorvente, podendo ser biomassa viva ou morta (FOMINA; GADD, 2014).



FIGURA 3- FENÔMENOS QUE OCORREM DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO



FONTE: O Autor (2021)

As forças envolvidas na adsorção podem ser de natureza física (fisissorção) ou química (quimissorção) as quais podem ser classificadas quanto à intensidade. A fisissorção abrange interações mais fracas, como forças de *van der Waals*, e ocorre em toda a superfície do adsorvente, podendo ocorrer em multicamada. Enquanto que a quimissorção só ocorre nos sítios ativos (monocamada) e envolve uma troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, resultando em uma ligação química (NASCIMENTO et al., 2014). O transporte do componente ocorre em quatro etapas, conforme FIGURA 4.

FIGURA 4 - ETAPAS DE TRANFERÊNCIA DE MASSA DO ADSORVATO



FONTE: O Autor (2021)

Primeiramente há o transporte das moléculas na solução (1), posteriormente ocorre a transferência de massa na camada limite (2) seguido pela difusão da fase líquida para a superfície do adsorvente (3) e por último o componente se difunde no interior dos poros (4). A adsorção nos sítios pode ocorrer nas etapas (3) e (4), sendo que a etapa mais lenta é a que determina a velocidade que a adsorção irá ocorrer (NASCIMENTO et al., 2014).

### 1.3.1 BIOSSORVENTES

Diversos adsorventes biológicos já foram estudados, como os resíduos industriais e agrícolas, bactérias, fungos, algas, ou qualquer outro material que possa apresentar boa capacidade de adsorção (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

### *Resíduos industriais e agrícolas*

Resíduos industriais e agrícolas, como lodo, serragem, casca de frutas e cereais vêm sendo estudados como bioissorventes, por possuírem boa capacidade de adsorção devido às características de superfície (ACHAK et al., 2009; FENG et al., 2010; ZOU et al., 2012; TRAN et al., 2015; YU et al., 2016). A adsorção está relacionada com a composição química, grupos funcionais, área superficial, porosidade e morfologia superficial.

A composição química do bioissorvente é uma das principais características que afetam a adsorção, em geral os resíduos de plantas são utilizados pois apresentam alto teor de celulose. A presença de grupos funcionais, como a hidroxila (OH) ou a carbonila (COOH), favorecem a adsorção de compostos orgânicos (TRAN et al., 2015).

El e El (2020) propuseram o uso de biomassa de alga verde para remoção de chumbo e corante congo vermelho (carcinogenico) como um bioissorvente sustentável. O estudo indicou remoção de superior a 98% para o chumbo e 97% para o corante no tempo de 120 minutos.

Gabi et al. (2021) avaliaram a casca de feijão como bioissorvente para a remoção do corante têxtil *Cibracon Blue*. O estudo indicou que o resíduo pode ser uma fonte econômica para a produção do bioissorvente o qual removeu até 95% do corante em solução para o pH 2.2.

Gonçalves Junior et al. (2016) investigaram a capacidade da semente do açaí como bioissorvente para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções de água. A caracterização estrutural do bioissorvente identificou a existência de lignina e celulose. Os resultados demonstraram que o uso do endocarpo do açaí como bioissorvente é uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas. Além disso, a semente do açaí apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas (MARTINS et al., 2009).

Gao et al. (2011) investigaram a biossorção do vermelho ácido 14 e vermelho reativo 15 utilizando okara tratado com ácido. O biossorvente demonstrou ser eficiente e de baixo custo para a remoção dos corantes estudados.

Safa and Bhatti (2011) propuseram o uso de resíduos de casca de arroz para a remoção de Direct Red-31 e Direct Orange-26 em soluções aquosas. Os resultados indicaram que a casca de arroz é um biossorvente promissor para remoção dos corantes. O baixo pH e a redução do tamanho de partícula de biossorvente favoreceram a biossorção.

Ponnusami et al. (2006) investigaram a biossorção do vermelho reativo em solução aquosa em casca de arroz tratada com ácido nítrico. Os resultados provaram que o biossorvente é eficaz na remoção do corante reativo com redução da cor de até 96,33 e 95,65% em 1 h de contato de soluções aquosas com concentrações iniciais de 50 e 250 mg/L, respectivamente.

### *Quitosana*

Quitosana é um polissacarídeo produzido a partir da desacetilação da quitina. A quitina é encontrada em animais como caranguejos e lagostas, ou em fungos como cogumelos. Esses dois compostos têm diversas aplicações, incluindo a indústria alimentícia e farmacêutica, mas recentemente, por apresentarem boas capacidades adsorptivas, vêm sendo estudados como biossorventes (LANG et al., 2009; LI et al., 2009; NADAVALA et al., 2009; JING et al., 2011; WANG; CHEN, 2014; SILVA et al., 2016).

### *Fibroína de seda*

A fibroína produzida pelo bicho-da-seda é um polímero proteico que pode ser comestível, apresenta em sua estrutura aminoácidos funcionais. Vem sendo estudada como biossorvente desde 1940, o caráter hidrofóbico resulta em boa capacidade de adsorção (BAYÇIN et al., 2007; ALTIÖK et al., 2008).

### *Bactérias*

As bactérias são organismos unicelulares encontradas nas formas de cocos, hastes, espiral e filamentosas. Alguns estudos de adsorção em bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas* e *Streptomyces* podem ser encontrados na literatura. A capacidade de adsorção esta relacionada à presença dos grupos carboxílicos encontrados na estrutura da parede celular (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

### *Algas*

As algas pertencem ao reino das plantas, são organismos uni e multicelulares, que possuem a parede celular mais complexa quando comparada aos fungos e bactérias. Podem ser subdivididas em três grupos: marrom, vermelha e verde. Por apresentar melhor capacidade de adsorção a alga marrom é a mais estudada. Os melhores resultados dessa classe estão associados à composição da parede celular, o grupo carboxílico é o grupo funcional mais abundante (DAVIS et al., 2003; ROMERA et al., 2006; ARAVINDHAN et al., 2009; MONTAZER-RAHMATI et al., 2011; BULGARIU; BULGARIU, 2012; HE; CHEN, 2014; FLORES-CHAPARRO et al., 2017).

### *Fungos*

Os fungos são organismos eucariontes, pertencem à essa classe as leveduras, os bolores e os cogumelos. São utilizados como biossorventes tanto na forma ativa (viva) como na inativa (morta). Quando utilizados na forma viva eles atuam primeiramente degradando compostos para obter o produto de interesse. Na forma inativa o processo ocorre na superfície(TAYLOR, 2001; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008; LANG et al., 2009; MATHIALAGAN; VIRARAGHAVAN, 2009; KUMAR; MIN, 2011; HUANG et al., 2012; JIAO et al., 2012; MACIEL et al., 2013).

As leveduras possuem boa capacidade de adsorção devido a composição da parede celular, a qual apresenta grande quantidade de polissacarídeos, principalmente os  $\beta$ -glucanos, e grupos funcionais como a carboxila(LUO et al., 2015). Além disso, a *S. cerevisiae* é o segundo maior subproduto da indústria

cervejeira e seu descarte normalmente é utilizado apenas como alimentação para animais (FERREIRA et al., 2010).

Estudos de adsorção utilizando a levedura como biossorvente já foram realizados, mas a sua grande maioria é para tratamento de águas residuais, na remoção de metais e corantes, por exemplo(VASUDEVAN et al., 2003; MENG XU, YOUSONG ZHANG, ZHIINH ZHANG, YAOU SHEN, MAOJUN ZHAO, 2011; ZHENG et al., 2017). A TABELA 1 exhibe alguns dos trabalhos realizados utilizando biossorção com *Saccharomyces cerevisiae*.

TABELA 1 - ESTUDOS RELACIONADOS À BIOSSORÇÃO COM *Saccharomyces cerevisiae*.

Referência	Objetivo	Resultado
(VASUDEVAN et al., 2003)	Avaliar a cinética da bioissorção do cádmio em leveduras inativas com tratamento ácido	Observou-se uma cinética de pseudo-segunda ordem. A quantidade adsorvida no equilíbrio é diretamente proporcional à concentração inicial de íons metálicos
(JILANI et al., 2015)	Avaliar o impacto da bioissorção em <i>Saccharomyces cerevisiae</i> na bioacessibilidade e capacidade antioxidante dos compostos fenólicos do chá verde e preto	Os resultados indicaram um aumento na recuperação de compostos fenólicos após a digestão <i>in vitro</i> . Todas as amostras apresentaram maior capacidade antioxidante após a bioissorção
(JILANI et al., 2016)	Recuperação de polifenóis provenientes do extrato de folhas de oliveira através da bioissorção em <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	O bioissorvente apresentou bons resultados, sendo indicado como uma boa fonte de distribuição dos compostos fenólicos, aumentando a taxa de liberação e a capacidade antioxidantes dos compostos bioativos estudados.
(STAFUSSA et al., 2016)	A adsorção de antocianinas, presentes no extrato da casca de uva (Bordô e Tannat), por <i>S. cerevisiae</i>	O uso da levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> mostrou grande potencial de aplicação tanto para a recuperação de antocianinas como para um novo produto na indústria farmacêutica .
(RUBIO, F. T. V. et al., 2017)	Comparação da adsorção de compostos bioativos em <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , com tratamentos químicos e térmico.	O bioissorvente com tratamento alcalino apresentou maior capacidade de adsorção, além de um aumento de 196% da capacidade antioxidante e 147% na bioacessibilidade, em comparação com a levedura sem tratamento.
(OLIVEIRA, A. L. S. M. et al., 2019)	Avaliação da digestão <i>in vitro</i> da levedura após bioissorção com compostos fenólicos do bagaço de uva (Merlot e Tannat)	Houve um aumento na bioacessibilidade <i>in vitro</i> de flavonóides em 68% para a amostra Merlot e 88% para Tannat
(RIBEIRO; MACIEL; et al., 2019)	Avaliação de modificações químicas na leveduras para bioissorção compostos fenólicos da erva mate e testes de digestão <i>in vitro</i>	Os resultados mostraram que a modificação química promoveu um aumento na eficiência da bioissorção e verificou-se um aumento da bioacessibilidade dos compostos bioativos da erva-mate adsorvidos em <i>S. Cerevisiae</i>
(RIBEIRO et al., 2021)	Bioissorção de biocompostos de chá branco e verde em resíduos de <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Diferentes tratamentos com leveduras e extratos com alteração de pH foram testados e foi observado melhora na capacidade bioissorvente com os tratamentos alcalinos. A análise colorimétrica mostrou que > 50% dos compostos fenólicos de ambos os extratos foram bioissorvidos na levedura.



### 1.3.2 TRATAMENTOS DO BIOSORVENTE

Os tratamentos, físicos e químicos, auxiliam na melhora da exposição e ativação de sítios ativos do biossorvente. Os tratamentos físicos atuam degradando o material de maneira a aumentar a área superficial, alguns métodos utilizados são o uso de vácuo e liofilização e ruptura mecânica. Os métodos químicos incluem o tratamento com vários reagentes orgânicos e inorgânicos, tais como ácidos, bases, metanol ou formaldeído, por exemplo (WANG; CHEN, 2006).

De uma maneira geral, o biossorventes com algum tipo de tratamento possuem melhores capacidades de adsorção. Os métodos químicos costumam apresentar melhores resultados em relação aos tratamentos físicos (PARK et al., 2010)

### 1.3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

As técnicas de caracterização são capazes de revelar aspectos sobre a superfície do adsorvente, fornecendo informações a respeito do processo de adsorção. As técnicas mais utilizadas são a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raio-X (RUBIO et al., 2017).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que fornece a "impressão digital" da amostra, baseada na absorção da radiação infravermelha das moléculas presentes. É muito eficaz para identificar tipos de ligações químicas em uma molécula, podendo ser utilizada para sólidos, líquidos e gases. A região infravermelha do espectro eletromagnético se estende do visível até o microondas (SANTOS et al., 2010).

A MEV permite avaliar a morfologia da superfície através das mudanças que ocorrem na parede celular do biossorvente. Enquanto que a difração de Raio-X

fornece informações sobre a cristalinidade do material, detectando estruturas monocristalinas, policristalinas ou amorfas. O uso combinado das técnicas é capaz de elucidar melhor as mudanças na estrutura do bioissorvente (RUBIO et al., 2017).

#### 1.3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

O processo de adsorção é afetado por diversos fatores, está relacionado com as forças envolvidas (físicas e químicas) e, também, depende da natureza do adsorvente e do adsorvato. As propriedades do adsorvente incluem área superficial, porosidade, volume e distribuição dos poros, natureza do material e grupos funcionais presentes na superfície do sólido. Para o adsorvato o que mais influencia é a polaridade, a qual está relacionada com a maior afinidade que o composto terá com a solução ou com o adsorvente, e o tamanho das moléculas (NASCIMENTO et al., 2014).

##### *Efeito da concentração inicial de adsorvato*

O aumento da concentração inicial de adsorvato implica em um aumento da força motriz e de maneira geral é observado uma melhora na adsorção. Há, porém, certos casos onde a eficiência do processo diminui devido à saturação dos sítios ativos e também pela redução da difusão na camada limite (EL-SAYED; EL-SAYED, 2014).

Em um estudo avaliando a capacidade de adsorção de compostos fenólicos em macro algas verdes modificadas, observou-se o comportamento esperado em que o aumento da concentração inicial de fenóis, na faixa de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>, resultou em um aumento significativo da adsorção (ARAVINDHAN et al., 2009).

Outro trabalho, realizado por Bayçın et al. (2007) avaliou a adsorção de compostos antioxidantes, presentes no extrato de folhas de oliveira, em fibroína de seda. Observou-se que o aumento da concentração inicial de oleuropeína aumentou significativamente a adsorção quando variada de 0,79 a 6,72 mg L<sup>-1</sup>, valores de

concentração maiores que  $6,72 \text{ mg L}^{-1}$  não resultaram em melhoras significativas. A rutina é o segundo componente mais abundante no extrato, porém sua concentração é muito menor que a oleuropéina, por isso, foi variada a concentração inicial de  $0,13$  a  $1,34 \text{ mg L}^{-1}$  e um aumento pouco significativo foi observado até o valor de  $0,88 \text{ mg L}^{-1}$  (BAYÇIN et al., 2007).

Thawornchaisit and Pakulanon (2007) observaram que a capacidade de adsorção de fenóis em lodo foi maior quando a concentração inicial aumentou, na faixa de  $4$  a  $110 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse resultado foi associado ao aumento de colisões entre as moléculas e o bioissorvente. Porém, para concentração inicial de fenol maior que  $110 \text{ mg L}^{-1}$  ocorreu um efeito inibitório resultando na redução da capacidade de adsorção.

A afinidade do adsorvato com o adsorvente pode ser afetada pela concentração, mas também é uma função dos outros compostos presentes na solução. Em soluções multicomponentes há uma concorrência pelos sítios ativos, sendo que os componentes com maiores afinidades acabam sendo mais adsorvidos. Jilani et al. (2015) avaliaram a adsorção de compostos fenólicos, provenientes da infusão do chá preto e do chá verde, em leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*). Nesse trabalho foi observado que, apesar do teor total de polifenóis ser semelhante para as duas infusões, a adsorção teve melhores resultados quando utilizado o chá preto. Sugere-se que há uma maior especificidade da levedura com polímeros de alta massa molecular, semelhante aos presentes no chá preto. Além disso, os compostos presentes no chá preto apresentam muitas estruturas conjugadas com anéis aromáticos e quininos, favorecendo a ocupação simultânea em diferentes sítios ativos, por isso é possível que haja maior interação com a superfície do bioissorvente quando comparado ao chá verde.

#### *Efeito da concentração inicial de adsorvente*

A concentração inicial de adsorvente é muito estudada para melhorar o processo de adsorção, principalmente por afetar economicamente o processo. A medida que a concentração de adsorvente aumenta há uma tendência a aumentar a capacidade adsortiva, devido ao maior número de sítios disponíveis para ligação. Porém, concentrações muito altas podem resultar em menores áreas superficiais,

decorrente da aglomeração das partículas, reduzindo a capacidade de adsorção (EL-SAYED; EL-SAYED, 2014).

Chassagne et al. (2004) estudaram a adsorção de fenóis voláteis, presentes em dois tipos de vinho (*Chardonnay* e *Pinnot Noir*) e uma solução sintética, em borras de leveduras. Foi observado que a adsorção dos voláteis aumentou com o aumento da concentração de adsorvente, na faixa de 0 a 30 g L<sup>-1</sup>, exceto para o 4-etilfenol que teve melhor resultado para a concentração de 5 g L<sup>-1</sup>.

Na adsorção em fibroína de seda de compostos antioxidantes, provenientes do extrato de folhas de oliveira, três diferentes dosagens de adsorvente foram analisadas, 0,025; 0,05 e 0,1 (razão sólido/líquido). A maior capacidade de adsorção da fibroína foi para a razão de 0,025. A eficiência de adsorção dos compostos (oleuropeína, rutina, limonina e narigina) aumentou com a diminuição da quantidade de adsorvente em concentrações iniciais constantes de adsorvato (ALTIOK et al., 2008).

Em um trabalho, realizado por Achak et al. (2009), que avaliou a adsorção de compostos fenólicos utilizando casca de banana como biossorvente, os autores verificaram que não houve melhoras no processo para dosagens maiores que 30 g L<sup>-1</sup> de adsorvente, a faixa estudada foi de 10 a 50 g L<sup>-1</sup>.

Aravindhhan et al. (2009) observaram que a concentração dos compostos fenólicos, adsorvidos em macro algas verdes, aumentou significativamente com o aumento da dosagem de adsorvente, porém a capacidade de biossorção (mg g<sup>-1</sup>) diminuiu. Isso foi relacionado ao fato de que possivelmente as moléculas de fenol disponíveis são insuficientes para cobrir todos os sítios do adsorvente.

Segundo Jilani et al. (2015), o rendimento da biossorção de compostos fenólicos, provenientes do chá verde e preto, em leveduras aumentou com o aumento de biossorvente, na faixa de 5-10 g L<sup>-1</sup>. Porém para concentrações na faixa de 10-20 g L<sup>-1</sup> esse aumento não foi observado, possivelmente pela saturação dos sítios. Ressalta-se, também, que o aumento de concentração do adsorvente reduziu significativamente a capacidade de adsorção, indicando que pode ter havido redução da área superficial devido à aglomeração das partículas.

A adsorção em leveduras de compostos fenólicos, do extrato de folhas de oliveira, foi estudada por Jilani et al.(2016). A dosagem de leveduras analisada foi de 5 a 20 g L<sup>-1</sup>, sendo que a maior capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) foi para a concentração de 5 g L<sup>-1</sup> e o maior rendimento para concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de levedura.

#### *Efeito da temperatura*

As condições operacionais também afetam a adsorção. A temperatura é um parâmetro que está relacionado à velocidade de adsorção, à taxa de difusão e mobilidade das espécies contidas na solução e ao estado de equilíbrio. Além disso, as temperaturas mais elevadas podem desobstruir alguns poros no interior do adsorvente permitindo a penetração de moléculas maiores (NASCIMENTO et al., 2014).

Para obter melhores rendimentos é necessário fazer alguns experimentos relacionados à temperatura, e também, conhecer o tipo de reação (endo ou exotérmica). De maneira geral, o rendimento é aumentado com o incremento de temperatura para reações endotérmicas, já para as exotérmicas o efeito é contrário (EL-SAYED; EL-SAYED, 2014).

O estudo do efeito da temperatura na biossorção já foi relatado por alguns autores. Chassagne et al. (2004) observaram que o aumento da temperatura resultou em um efeito negativo para a biossorção de fenóis voláteis em leveduras. Bayçın et al. (2007) não observaram diferenças significativas na adsorção da oleuropeína e rutina em fibroína de seda para as três temperaturas estudadas, 25, 30 e 35 °C. Esse resultado possivelmente está relacionado à proximidade das temperaturas estudadas, mas os autores justificam que temperaturas maiores que 40 °C degradam os compostos e menores que 25 °C não são viáveis.

#### *Efeito do pH*

Outro parâmetro muito importante é o pH, pois além de determinar as cargas da superfície do adsorvente, afeta as interações eletrostáticas entre o sólido e a solução (NASCIMENTO et al., 2014).

Bayçın et al. (2007) estudaram quatro diferentes valores de pH, 2,4; 4,0; 6,0 e 7,6, para a adsorção da oleuropeína e rutina em fibroína de seda. As propriedades de adsorção da fibroína foram próximas nas condições estudadas, exceto para o pH de 2,4 que teve diminuição significativa na adsorção da oleuropeína. Os melhores resultados foram encontrados para o pH 6,0.

Avaliando a remoção de fenol por adsorção em macro alga verde, os autores Aravindhyan et al. (2009) observaram um aumento na eficiência com o aumento do pH de 2,0 até 6,0, após esse valor observou-se um decaimento brusco até o pH 10,0. Os resultados indicam que o decréscimo na biossorção, para valores de pH superiores a 6,0, se deve à repulsão causada pela negatividade das cargas tanto no biossorvente quanto no adsorvato.

Mazzaracchio et al. (2012) avaliaram o efeito do pH 3,0 e 4,3, na adsorção de antocianinas em glúten de trigo. Para o experimento, que foi conduzido a uma temperatura de 25 °C, na condição mais ácida (pH 3,0) os resultados de adsorção foram melhores.

### 1.3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção avalia a velocidade que ocorre a transferência do adsorvato da fase fluida para o sólido. Para isso, é necessário conhecer os mecanismos de transporte e saber qual dessas etapas é a limitante, ou seja a mais lenta, que determinará a taxa de remoção do composto da solução. É possível dividir o processo de adsorção em três etapas, primeiro há uma difusão na fase líquida até a camada limite, após, ocorre a transferência de massa do componente da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão externa), onde ocorre a última etapa que é a difusão molecular dentro dos poros (difusão no poro). Os modelos cinéticos, TABELA 2 (a), são ferramentas utilizadas para melhor entender esses mecanismos (NASCIMENTO et al., 2014).

TABELA 2 - MODELOS E EQUAÇÕES UTILIZADOS PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS (a), ISOTERMICOS (b) E TERMODINÂMICOS (c)

Modelo		Equação
<b>Modelos cinéticos (a)</b>		
Balanço de massa	$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m}$	1
Seletividade	$\alpha_{AB} = \frac{S_A/S_B}{L_A/L_B}$	2
Pseudo 1° ordem	$q_t = q_1 \times (1 - \exp(-k_1 \times t))$	3
Pseudo 2° ordem	$q_t = \frac{k_2 \times q_2^2 \times t}{1 + k_2 \times q_2 \times t}$	4
Dif. Intrapartícula	$q_t = (k_d \times t^{0.5}) + C$	5
Elovich	$q_t = \frac{1}{b} \times \ln(1 + a \times b \times t)$	6
Blanchard	$q_t = \frac{(k_4 \times q_4 \times t) + (a_4 \times q_4 - 1)}{k_4 \times t + a_4}$	7
<b>Modelos de Isotermas (b)</b>		
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	8,9
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	10
Temkin	$q_e = b \ln(a_T C_e)$	11
Dubinin Radushkevich	$q_e = q_{\max} \exp(-k_{dr} \varepsilon^2), \varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right), E = \frac{1}{\sqrt{2k_{dr}}}$	12, 13, 14
Jovanovic	$q_e = q_{\max} \times (1 - \exp(-k_j \times C_e))$	15
Redilch Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$	16
Hill	$q_e = \frac{q_{\max} \times C_e^{nh}}{k_h + C_e^{nh}}$	17
Toth	$q_e = \frac{q_{\max} \times C_e}{(b_{to} + C_e^{nt})^{1/nt}}$	18
Sips	$q_e = \frac{q_{\max} \times K_s \times C_e^s}{1 + K_s \times C_e^s}$	19
Fritz-Schlünder	$q_e = \frac{Afs \times C_e^{kfs}}{1 + Bfs \times C_e^{gfs}}$	20
Koble Corrigan	$q_e = \frac{(AC_e^{kc})}{(1 + BC_e^{kc})}$	21
RadkePrausnitz	$q_e = \frac{(K_{rd} q_{\max} C_e)}{(1 + K_{rd} C_e)^M}$	22
<b>Parâmetros termodinâmicos(c)</b>		
$\Delta G$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	23
van't Hoff	$\ln(q_e/C_e) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$	24
$K_{ads}$	$K_{ads} = F_{PW} \times K_L K_{ads} = \left(\frac{K_F \times \rho}{1,000}\right) \times \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{(1-n)}$	25

Onde:  $q_t$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min),  $C_0$  e a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  concentração da solução no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  volume da solução (L),  $m$  massa de biossorbente (g),  $s$  é a composição do componente no sólido ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $L$  composição do componente na solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $q_1$  capacidade máxima de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_1$  constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_2$  capacidade máxima de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_2$  constante cinética ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_d$  coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ),  $C$  constante de difusão na camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a$  taxa de

adsorção inicial de Elovich ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ );  $b$  taxa de dessorção de Elovich ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_4$  capacidade máxima de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $a_4$  e  $k_4$  parâmetros de Blanchard,  $q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\text{max}}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$ : concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$  fator de separação,  $n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície,  $K_F$ : constante de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $b$ : constante relacionada ao calor de adsorção,  $a_T$ : constante isotérmica de Temkin,  $\epsilon$ : potencial de Polanyi,  $k_d$ : constante de adsorção,  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) energia livre de adsorção,  $k_j$ : constante de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  e  $g$  são parâmetros de Redlich-Peterson, onde  $g$  deve estar entre 0 e 1,  $k_h$  constante de adsorção;  $n_h$  coeficiente de cooperatividade,  $B_{to}$  e  $n_t$  são parâmetros de Toth,  $K_s$ : constante de adsorção  $s$  parâmetro de Sips,  $A_{fs}$  constante de adsorção,  $k_{fs}$ ,  $B_{fs}$  e  $g_{fs}$  são parâmetros de Fritz-Schlünder,  $A$ ,  $B$  e  $k_c$  são parâmetros de Koble-Corrigan,  $K_{rd}$  constante de adsorção,  $M$  constante de Radke-Prausnitz,  $G$  energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $H$  Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $S$  Entropia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  constante universal dos gases ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );  $T$  temperatura (K),  $F_{PW} = 55.5 \times 1,000$  número de mols de água por litro e  $\rho$  densidade (assumindo como água pura  $1.0 \text{ g mL}^{-1}$ ).

Os modelos cinéticos mais utilizados para descrever os processos de adsorção são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Em casos em que os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem não se ajustam bem aos dados experimentais, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula, para verificar se é essa etapa que limita o processo de transferência de massa (NASCIMENTO et al., 2014). Para adsorção em superfícies heterogêneas, a cinética pode ser descrita utilizando-se a equação de Elovich.

### 1.3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas construídas experimentalmente, variando-se a concentração inicial até o equilíbrio, a uma temperatura constante. Existem modelos que são ajustados aos dados experimentais, TABELA 2 (b), os mais utilizados são o modelo de Langmuir e Freundlich, mas existem também os modelos de Temkin, Dubinin–Radushkevich e Redlich-Peterson, por exemplo (NASCIMENTO et al., 2014).

#### *Langmuir*

O modelo de Langmuir considera que no processo a adsorção ocorre em monocamada, existe um número definido de sítios os quais têm energia equivalente,



comportam apenas uma molécula adsorvida e as moléculas adsorvidas não interagem entre si (LANGMUIR, 1916).

### *Freundlich*

O modelo de Freundlich propõe o processo de adsorção em multicamada, pode ser aplicado em sistemas não ideais, onde a superfície do adsorvente é heterogênea, considerando que os sítios possuem energias de adsorção diferentes (FREUNDLICH, 1906).

### *Temkin*

O modelo de Temkin foi proposto inicialmente para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina. Esse modelo considera interações entre o sólido e a solução (adsorvente/adsorvato), distribuição uniforme das energias de ligação e assume que o calor de adsorção das moléculas tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

### *Dubinin-Radushkevich*

A isoterma de Dubinin-Radushkevich foi desenvolvida para a adsorção por vapores subcríticos em superfícies heterogêneas, assim como a isoterma de Temkin, é mais indicada para adsorção em fase gasosa, sendo menos aplicável à processos de adsorção em meio líquido (NASCIMENTO et al., 2014).

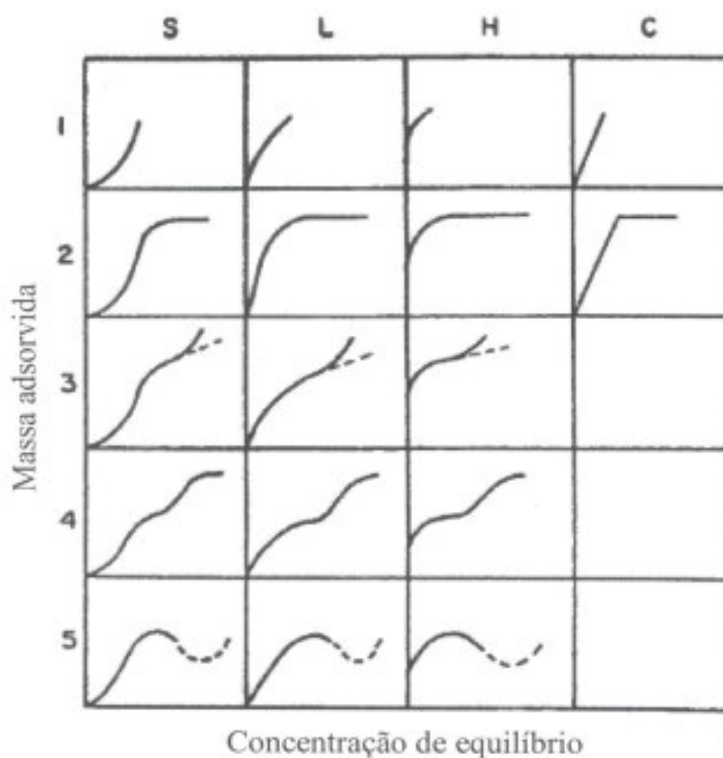
### *Redlich-Peterson*

A isoterma de Redlich-Peterson é um modelo de três parâmetros que pode ser utilizado tanto para sistemas homogêneos como heterogêneos. Esse modelo apresenta características das isotermas de Langmuir, em baixas concentrações, e de Freundlich em concentrações mais elevadas (NASCIMENTO et al., 2014).

O comportamento da adsorção é similar à reação inversa na dessorção, porém pode ser observado uma histerese na isoterma, resultado da diferença entre o estado inicial e final. De maneira geral, as isotermas são classificadas em quatro tipos (C, L, H e S), FIGURA 5. As isotermas do Tipo C, onde a curva é representada

por uma reta iniciada no ponto zero, indicam que a relação entre a concentração do composto na solução e adsorvido é a mesma em qualquer situação.

FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DE ISOTERMAS



FONTE: Adaptado de LIMOUSIN ( 2007)

Quando a concentração do composto na solução em relação ao sólido diminui com o aumento da concentração do soluto, diz-se que é uma isoterma do Tipo L, resultando em uma curva côncava. A isoterma do Tipo H é uma variação da isoterma Tipo L, onde a afinidade dos compostos é tão elevada que a inclinação inicial não pode ser observada para grandes períodos de tempo. No caso da isoterma do Tipo S, observa-se um ponto de inflexão, indicando que há pelo menos dois mecanismos opostos. Ou seja, quando a superfície está completamente coberta por um determinado adsorvato outras moléculas são adsorvidas com mais facilidade (LIMOUSIN et al., 2007).

### 1.3.7 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

A termodinâmica é ciência que examina as variações de estado das substâncias puras ou misturas a partir de alterações das condições, como temperatura e pressão. O estudo termodinâmico fornece informações a respeito da espontaneidade do processo, capacidade máxima de adsorção, heterogeneidade da superfície do adsorvente e uma visão dos possíveis mecanismos da biossorção. Em geral, são baseados na variação da Energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), TABELA 2 (c), relacionada com a entropia ( $\Delta S$ ) e a entalpia ( $\Delta H$ ) (NASCIMENTO et al., 2014).

A  $\Delta G$  nos fornece informações a respeito da espontaneidade da reação, relacionando o fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança. Quando a energia deixa o sistema os valores de  $\Delta G$  são negativos, diz-se então, que o processo é espontâneo. De maneira análoga, quando a energia entra no sistema a variação é positiva e o processo não ocorre espontaneamente. A energia livre de Gibbs não fornece informações a respeito do tempo e está relacionada com as variações de entalpia e entropia (NASCIMENTO et al., 2014).

Na prática, as medidas de entalpia são mais fáceis de serem efetuadas, portanto, também são mais comumente utilizadas. A  $\Delta H$  está relacionada ao calor da reação, reações exotérmicas resultam em valores negativos e as endotérmicas possuem valores positivos. O calor de adsorção pode ser um indicativo do tipo de ligação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente (química ou física), tendo em vista que em ligações químicas há maior quantidade de energia liberada (NASCIMENTO et al., 2014). A análise da entropia fornece informações a respeito da aleatoriedade do processo, quando  $\Delta S$  resulta em valores positivos a aleatoriedade aumenta, enquanto que para valores negativos a aleatoriedade diminui durante o a adsorção (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016).

### 1.3.8 EQUILÍBRIO E CINÉTICA NA BIOSSORÇÃO

Diversos estudos relacionados à cinética de adsorção utilizando matrizes biológicas já foram realizados. A isoterma de Langmuir melhor representou o processo de adsorção de antioxidantes em fibroína de seda (BAYÇIN et al., 2007), a remoção de compostos fenólicos em água por macro alga verde (ARAVINDHAN et al., 2009) e a adsorção de antocianinas em glúten de trigo (MAZZARACCHIO et al., 2012).

O uso de um adsorvente base de quitosana, alginato e sódio, foi estudado para remoção de compostos fenólicos, a cinética foi bem representada por Langmuir e Freundlich, porém os dados foram melhor ajustados com o modelo de Dubinin–Radushkevich (NADAVALA et al., 2009). Biomassa morta de *Rhizopus arrhizus* encapsulada em quitosana, é outro adsorvente que também foi estudado para o uso de remoção de compostos fenólicos, o modelo de Fritz–Schlunder teve o melhor ajuste ao processo seguido por Redlich–Peterson, Freundlich e Langmuir (LANG et al., 2009).

O enriquecimento de compostos bioativos através da biossorção utilizando resíduos de lignocelulose teve melhor ajuste para a isoterma de Freundlich, apesar do modelo de Langmuir também ter apresentado bom resultado (JIAO et al., 2012). O equilíbrio da adsorção de antocianinas em leveduras inativas foi estudado comparando quatro isotermas, Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich, todas tiveram boa representação, sendo que o melhor ajuste foi dado pela isoterma de Temkin (STAFUSSA et al., 2016).

Os modelos cinéticos também foram estudados relacionados à biossorção. O modelo de pseudo primeira-ordem foi observado para a biossorção de compostos fenólicos em biomassa morta de *Rhizopus arrhizus* encapsulada em quitosana (LANG et al., 2009).

O modelo de pseudo segunda-ordem foi relatado para a adsorção de cádmio em leveduras (VASUDEVAN et al., 2003), para a remoção de íons de cádmio, chumbo e níquel por alga marrom quimicamente modificada (MONTAZER-RAHMATI

et al., 2011), para a bio sorção de compostos fenólicos em casca de banana e em macro alga verde (ACHAK et al., 2009; ARAVINDHAN et al., 2009), para a o enriquecimento de compostos bioativos em resíduos de lignocelulose (JIAO et al., 2012) e também para a bio sorção de antocianinas em leveduras (STAFUSSA et al., 2016).

#### **1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Diversos resíduos agroindustriais são descartados, muitas vezes de maneira incorreta, gerando problemas ambientais e custos adicionais pela diposição final do resíduo. Apesar disso, estudos indicam que muitos desses subprodutos apresentam potencial de recuperação de compostos bioativos em quantidades significativas quando comparado com a matriz original. Além do mais, o uso de bio sorventes para tratamento de efluentes pode ser uma alternativa de uso, valorizando economicamente esses subprodutos. Dessa maneira, se faz necessário mais estudos e novas tecnologias para o reaproveitamento, reuso ou exploração do potencial de resíduos agrícolas e industriais.

**CAPÍTULO 2: O USO DA POLPA E SEMENTE DE AÇAÍ COMO FONTE DE  
COMPOSTOS FENÓLICOS PARA ENRIQUECIMENTO DE LEVEDURAS  
RESIDUAIS (*Saccharomyces cerevisiae*) ATRAVÉS DO PROCESSO DE  
BIOSSORÇÃO**

## RESUMO

A extração de compostos bioativos de resíduos agroindustriais é uma tendência no mundo atual. Além disso, estudos de enriquecimento de leveduras de *Saccharomyces cerevisiae* usando esses extratos mostraram uma melhora na bioacessibilidade *in vitro* desses compostos. Diferentes modelos de adsorção são usados para descrever o comportamento cinético e isotérmico e ajudam a entender os mecanismos entre adsorvato e adsorvente. Esses modelos são fundamentais principalmente para estudos que utilizam matrizes biológicas ainda pouco exploradas, como a bioadsorção de compostos bioativos em leveduras de *S. cerevisiae*. A produção de açaí aumenta anualmente, mas, ao mesmo tempo, há uma enorme geração de resíduos produzidos pelo despulpamento. Nesse contexto, extratos aquosos de polpa de açaí (APE) e sementes (ASE) foram utilizados para enriquecer leveduras residuais de cervejaria *S. cerevisiae* através do processo de bioadsorção. O ASE mostrou quatro vezes o total de compostos fenólicos (TPC) quando comparado com o APE. A bioadsorção usando o APE apontou para ser multicamada, enquanto que ao usar o ASE sugere-se uma adsorção em monocamada. Nos dois casos, houve uma liberação de energia observada pela variação da entalpia, inferindo que o processo é exotérmico. As sementes de açaí demonstraram ser um resíduo com grande potencial para obter compostos fenólicos, principalmente flavonoides (30% de TPC). A bioadsorção mostrou-se eficaz na recuperação de cerca de 20% do total de compostos fenólicos presentes nos extratos de APE e mais de 60% dos compostos fenólicos presentes no ASE.

Palavras chave: compostos fenólicos, modelos não lineares, parâmetros termodinâmicos, cinética de adsorção, isotermas de adsorção.

## 2.1 INTRODUÇÃO

O açaí (*Euterpe oleraceae*) é um fruto comumente consumido no Brasil, principalmente na região Norte. O consumo anual está aumentando devido às suas propriedades nutricionais e funcionais. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2019 o Brasil produziu mais de 1 milhão de toneladas de açaí (IBGE, 2019) e seu consumo está aumentando cerca de 15% ao ano (MAPA, 2017).

O açaí é composto por 10% de polpa e casca e cerca de 90% de sementes (FELSSNER et al., 2016). No entanto, as polpas de açaí são o principal produto de interesse usado como matéria-prima para o consumo in natura, para as indústrias alimentícia e farmacêutica e como corante natural (BARROS et al., 2015). Por outro lado, as sementes de açaí são descartadas como resíduos agroindustriais e apenas uma parte desse resíduo retorna ao solo para o plantio das sementes. Além disso, as sementes do açaí também podem ser utilizadas como biomassa na geração de calor ou na produção de artesanato. No entanto, estudos revelaram que as sementes também possuem uma alta quantidade de compostos bioativos e esses compostos podem ser um fator importante na proposta de uma destinação de maior valor para esse subproduto (RODRIGUES et al., 2006; WYCOFF et al., 2015).

A polpa de açaí apresenta em sua composição proteínas, carboidratos, lipídeos, fibras alimentares (RUFINO et al., 2011) e grande quantidade de polifenóis extraíveis, que são os principais responsáveis pelas atividades antioxidantes, anti-inflamatórias e anticâncer (SILVA et al., 2014; BARROS et al., 2015; CAREY et al., 2017; ALESSANDRA-PERINI et al., 2018). Os principais compostos fenólicos da polpa de açaí pertencem à classe dos flavonoides, seguidos pelos ácidos hidroxicinâmico e hidroxibenzóico (STAFUSSA et al., 2018). As sementes de açaí também apresentaram alta capacidade antioxidante e alguns estudos sugerem que os extratos podem ter um efeito protetor contra o câncer devido aos compostos fenólicos, principalmente flavonoides (RODRIGUES et al., 2006; MARTINEZ et al., 2018). Apesar de apresentar efeitos benéficos à saúde, as sementes de açaí não



são comestíveis, portanto, é necessário encontrar tecnologias para recuperar esses compostos.

A biossorção de compostos fenólicos pode ser usada como uma alternativa para preservar suas propriedades bioativas durante a digestão gastrointestinal (RIBEIRO; FERNANDES; et al., 2019). O uso de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* como biossorvente mostrou alto potencial de recuperação de compostos bioativos dos chás (JILANI et al., 2015) e também antocianinas dos extratos de bagaço de uva (STAFUSSA et al., 2016). Além disso, o enriquecimento de *Saccharomyces cerevisiae* com compostos bioativos de matrizes vegetais foi eficiente na proteção dos compostos fenólicos durante uma digestão simulada gastrointestinal e foi observada uma melhoria da bioacessibilidade dos compostos bioativos (JILANI et al., 2016; RUBIO et al., 2018; OLIVEIRA, A. L. M. S. DE et al., 2019; RIBEIRO; MACIEL; et al., 2019).

Embora estudos de biossorção tenham mostrado uma técnica promissora para recuperar e preservar compostos fenólicos, poucas informações são encontradas na literatura. Existem vários modelos cinéticos e de isotermas que podem ser usados para entender melhor os mecanismos de biossorção. Pesquisas de adsorção geralmente usam esses modelos em sua forma linearizada, às vezes executadas incorretamente, resultando em erros e inconsistências na previsão dos parâmetros. Assim, um estudo abrangente dos mecanismos que podem estar ocorrendo durante o processo deve ser mais explorado.

É importante ressaltar que, quando são utilizadas matrizes naturais, podem ser observadas variações no processo devido à diferença na composição dos extratos. Portanto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a biossorção de compostos fenólicos da polpa de açaí (APE) e sementes (ASE) extratos aquosos em leveduras residuais de *Saccharomyces cerevisiae*, utilizando modelos cinéticos e de isotermas não linearizados, para elucidar os mecanismos desse processo.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico (> 99%). Nitrito de sódio, carbonato de sódio, acetato de sódio e decahidratado de cloreto de alumínio foram adquiridos da Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brasil). O hidróxido de sódio e o ácido clorídrico foram adquiridos da Synth (Diadema, SP, Brasil). Folin-Ciocalteu, ácido gálico, Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico), catequina, ABTS [2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina), persulfato de potássio, TPTZ (2,4,6-Tri (2-piridil) -s-triazina) e cloreto de ferro foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brasil).

### 2.2.2 PREPARO DE AMOSTRAS

A FIGURA 6 ilustra as etapas realizadas para a biossorção dos compostos fenólicos da polpa e semente do açaí. As sementes de açaí foram coletadas em Belém (Pará, Brasil), trituradas (FIGURA 6 etapa 1) e peneiradas (FIGURA 6 etapa 2) entre 20 e 60 mesh (0,25 - 0,84 mm). Além disso, o pó das sementes foi mantido em uma estufa a 50 ° C por 30 minutos para reduzir a umidade. Extratos da polpa de açaí foram obtidos a partir de pó de açaí comercial (Mawê - São José dos Campos, São Paulo, Brasil). A água deionizada foi utilizada na extração de compostos fenólicos (FIGURA 6 etapa 3), por ser considerada mais saudável e um solvente ecológico em comparação com solventes orgânicos, como etanol e metanol. A velocidade de agitação (0,75 e 150 rpm), o tempo (15; 37,5 e 60 min) e a relação soluto / solvente (1:20, 1:30 e 1:40) foram testados para encontrar a melhor condição de extração dos compostos fenólicos para cada matriz.

FIGURA 6 - ETAPAS DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA POLPA E DA SEMENTE DO AÇAÍ



FONTE: o autor (2021)

### 2.2.3 BIOSSORVENTE

O bioissorvente utilizado foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, residual do processo de fabricação de cerveja tipo Pilsen, gentilmente fornecida pela Cervejaria Bier Hoff - Curitiba - PR, Brasil. As leveduras passaram por um processo de lavagem com água destilada e secagem pelo processo de liofilização por 48 horas, embaladas a vácuo e armazenadas a uma temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.3 CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS (TPC)

A quantificação dos compostos fenólicos totais (TPC) foi realizada através do método colorimétrico Folin-Ciocalteu. O preparo das amostras foi realizado utilizando 100 µL do extrato juntamente com 500 µL do reagente de Folin-Ciocalteu, após 3 minutos de reação, adicionou-se 2 mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15% . As amostras foram acondicionadas em ambiente livre de luz por 2 horas (RUBIO et al., 2017). Após esse período, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro digital UV-Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de 765 nm. O ácido gálico foi utilizado como padrão e os resultados são expressos em miligramas de ácido gálico equivalente.

### 2.2.4 CONCENTRAÇÃO DE FLAVONOIDES TOTAIS (TFC)

A quantificação dos flavonoides totais foi realizada pelo método colorimétrico descrito por Oliveira et al. (2019) com adaptações. Adicionou-se 250 µL do extrato analisado em tubos de ensaio contendo 1.250 µL de água deionizada, em seguida foram inseridos 75 µL de nitrito de sódio 5% e após o tempo de 6 minutos 150 µL de cloreto de alumínio hexahidratado 10%. As amostras foram agitadas em vortex para homogeneização e após 5 minutos foram adicionados 500 µL de hidróxido de sódio 1 M. A leitura foi realizada em espectrofotômetro digital UV-Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de 510 nm. A catequina foi utilizada como padrão e os resultados são expressos em miligramas de catequina equivalente.

### 2.2.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE ABTS

Preparou-se uma solução (50:50 v:v) de ABTS 7,4 mmol/L com persulfato de potássio 2,6 mmol/L. A mistura das soluções foi armazenada por 16 h em temperatura ambiente (25 °C) livre de luz. Após o tempo de preparo, as amostras foram adicionadas na proporção de 1:25, armazenadas no escuro por 2 h e a absorbância medida em espectrofotômetro digital UV-Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de 734 nm. Os resultados foram expressos em miligramas de trolox equivalente por litro de extrato (ZIELINSKI et al., 2015).

### 2.2.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE FRAP

Utilizou-se a metodologia de FRAP descrita por Benzie and Strain (1996). Para o preparo do reagente misturou-se tampão acetato de sódio 300 mM com a solução de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) 10mM e HCl 40 mM; (na proporção de 10:1:1). Para a análise da atividade antioxidante adicionou-se 3 mL do reagente FRAP a 100 µL da amostra e a leitura da absorbância foi feita à 593 nm. Foi utilizado Trolox na construção da curva padrão e os resultados foram expressos em miligramas de trolox equivalente por litro de extrato.

### 2.2.7 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

Com base em estudos anteriores (STAFUSSA et al., 2016; RUBIO, T. F. V. et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2019) e testes preliminares, determinou-se as condições para os ensaios cinéticos. Em Erlenmeyers de 100 mL foram adicionados 0,05 g de biossorvente juntamente com 10 mL do extrato. Os frascos foram mantidos em uma incubadora com agitação de 120 rpm a 30 °C, nos tempos de 1, 5,

15, 30, 45, 60, 100, 140, 180 e 240 min. Ao final de cada tempo, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm durante 10 min e o sobrenadante foi utilizado para a análise do conteúdo de fenólicos totais final. A capacidade de adsorção  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada utilizando a equação 01, TABELA 2(a). O efeito do pH da solução e modificação química do bioissorvente foram avaliados para determinar a melhor condição de bioissorção. O ajuste do pH (pH 3, 7 e 11) e a modificação química do bioissorvente foi realizada utilizando ácido clorídrico (HCl 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M).

Para elucidar os mecanismos de adsorção e as etapas controladoras do processo, foram analisados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, modelo de Difusão intrapartícula, Elovich e Blanchard, TABELA 2(a). Os modelos foram ajustados utilizando o software Origin® 8.5.

#### 2.2.8 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

Os ensaios de isotermas foram realizados com em quatro diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50°C) mantendo a agitação de 120 rpm e tempo de equilíbrio encontrado nos ensaios cinéticos. Os compostos fenólicos totais (TPC), as concentrações totais de flavonoides (TF) e a atividade antioxidante (ABTS e FRAP) foram analisados para as quatro temperaturas (20, 30, 40 e 50 ° C). O efeito da temperatura foi avaliado para o extrato bruto (EB) e para o extrato após bioissorção (EAB) em *Saccharomyces cerevisiae* (TABELA 3). A termolabilidade dos compostos fenólicos não foi considerada, uma vez que os EB também foram mantidos nas mesmas condições durante a bioissorção. Os modelos da TABELA 2(b) foram utilizados para analisar o melhor ajuste da bioissorção. Os ajustes dos modelos foram realizados utilizando o software Origin® 8.5.

## 2.2.9 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A energia livre de Gibbs (G) está relacionada à entalpia (H) e entropia (S) e foi calculada, para cada condição de temperatura (20, 30, 40 e 50 °C), usando a equação de Gibbs – Helmholtz (Equação 23, TABELA 2(c)). Os parâmetros termodinâmicos Entalpia (H) e Entropia (S) foram obtidos graficamente a partir dos dados experimentais, usando a equação de van't Hoff (equações 24 e 25 (TABELA 2 (c)) (PARK et al., 2010).

## 2.2.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão e a análise estatística foi realizada usando o software Origin <sup>TM</sup> 8.5 / 2010. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram utilizados para identificar diferenças significativas entre as médias ( $p \leq 0,05$ ). Os dados experimentais foram ajustados para modelos não lineares usando o software Origin <sup>TM</sup> 8.5 / 2010. O melhor ajuste foi determinado com base no coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 2.3.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS, FLAVONOIDES TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

As melhores condições de extração obtidas pelo delineamento experimental com base nos dados do TPC foram de 1:30 m / v (razão soluto / solvente), durante 15 min a 150 rpm para extratos de polpa de açaí (APE) (cerca de 940 mg GAE L<sup>-1</sup>) e 1 : 30 m / v, 37,5 min e 75 rpm e para os extratos das sementes de açaí (ASE) (cerca de 1900 mg de GAE L<sup>-1</sup>) (TABELA 3). Rodrigues et al. (2006) avaliaram a extração de polifenóis de sementes de açaí usando um extrator Soxhlet e dois solventes diferentes, etanol e metanol. O extrato de sementes de açaí roxo apresentou cerca de 2532 mg L<sup>-1</sup> de polifenóis quando o metanol foi utilizado como solvente e o principal composto identificado foram as procianidinas. Assim, pode-se considerar que o ASE apresentou concentração semelhante de TPC quando comparado com outros métodos de extração e solventes. Além disso, os extratos apresentaram maiores concentrações quando comparados aos vinhos brancos (≈ 250 mg L<sup>-1</sup>) e em torno da mesma concentração de vinhos tintos (1000 - 4000 mg L<sup>-1</sup>) (OLAS, 2018).

Ambas as matrizes apresentaram quantidades significativas de flavonoides. Essa classe representou cerca de 33% (317 mg de CAE L<sup>-1</sup>) do total de compostos fenólicos (938 mg de GAE L<sup>-1</sup>) no APE e cerca de 31% (583 mg de CAE L<sup>-1</sup>) no ASE (TPC em torno de 1844 mg de GAE L<sup>-1</sup>) Os flavonoides são as principais classes fenólicas presentes nos frutos do açaí, onde as principais subclasses encontradas são a quercetina e antocianinas como cianidina 3-O-glicosídeo, cianidina 3-O-rutinosídeo, pelargonidina 3-O-glicosídeo e peonidina 3-O-rutinosídeo , seguido de ácidos fenólicos (ALQURASHI et al., 2016). Os principais flavonoides identificados por Barros et al. (2015) em sementes de açaí foram catequina isomérica como + (-) catequina, - (-) epicatequina e suas formas poliméricas, como procianidinas. Além disso, compostos importantes como ácido p-hidroxibenzóico, ácido vanílico, ácido coumarico e resveratrol foram identificados em sementes de açaí (MELO et al., 2016). Felssner et al.(2016) também relataram que extratos aquosos de sementes de açaí apresentaram altas concentrações de compostos fenólicos, entre eles taninos e antocianinas.

Considerando que existem diferentes mecanismos que atuam na oxidação, dois métodos foram utilizados para medir a atividade antioxidante (AA) dos extratos (ABTS e FRAP). A capacidade antioxidante do ABTS medida para APE (627 µmol



TE L<sup>-1</sup>) foi menor que para ASE (cerca de 1021  $\mu\text{mol TE L}^{-1}$ ). A capacidade antioxidante do FRAP medida para o APE (5.375  $\mu\text{mol TE L}^{-1}$ ) foi um pouco maior quando comparada ao ASE (5091  $\mu\text{mol TE L}^{-1}$ ). Isto pode ser explicado pois há diferença entre os compostos que representam esses TPC e também a composição que compreende fibras, açúcares, lipídeos e vários outros compostos, diferem essas duas matrizes. Além disso, a composição dos extratos varia de acordo com outros fatores, como matriz, variedade, cultivo e região. Rodrigues et al.(2006) verificaram uma diferença de TPC e AA no extrato de sementes de açaí entre as sementes de açaí branco e roxo (baixa e alta safra).

### 2.3.2 REDUÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE APÓS A BIOSSORÇÃO

A concentração de compostos fenólicos totais do APE foi cerca de 14 a 20% menor após a biossorção, enquanto uma redução de cerca de 25 a 32% foi observada para a classe de flavonoides. Além disso, observou-se que a classe de flavonoides representou cerca de 32% no EB e cerca de 28% do TPC foram representados por flavonoides no EAB. Esses resultados sugeriram que houve uma redução na concentração da solução (APE) de FT após a biossorção. O mesmo pode ser observado ao usar o ASE. A análise mostrou uma redução de 58-68% da TPC após biossorção, enquanto a redução dos flavonoides variou de 60 a 70%. A classe flavonóide representou cerca de 30% no EB e após biossorção essa classe representou cerca de 28%.

O aumento da temperatura influenciou negativamente a capacidade de biossorção de TPC do APE, porque a 20 °C houve uma redução de cerca de 20%, enquanto em outras condições de temperatura a redução foi de cerca de 14%. O efeito oposto foi verificado na capacidade de biossorção de TPC do ASE, verificou-se uma redução de 68% a 50 °C, enquanto nas outras temperaturas a redução foi de cerca de 59%. Para a biossorção de flavonoides, não foi possível estabelecer uma

relação com a temperatura. O APE apresentou maior capacidade de biossorção a 40 > 20 > 50 > 30 °C e para o ASE a melhor condição para a biossorção de flavonoides foi a 40 > 50 > 20 > 30 °C.

TABELA 3 - VARIACÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) ABTS E FRAP PARA A POLPA E SEMENTE APÓS A BIORSORÇÃO **NO TEMPO DE EQUILÍBRIO CINÉTICO**

TPC (mg GAEL <sup>-1</sup> )				
T	Polpa		Semente	
	Antes	Depois	Antes	Depois
20	938,36 <sup>a</sup> ±8,20	744,01 <sup>b</sup> ± 10,26	1844,49 <sup>b</sup> ±10,93	738,93 <sup>a</sup> ±14,29
30	909,90 <sup>b</sup> ±6,26	774,74 <sup>a</sup> ± 6,26	1805,09 <sup>c</sup> ±5,86	746,84 <sup>a</sup> ±16,84
40	858,06 <sup>c</sup> ±9,59	743,07 <sup>b</sup> ±11,99	1892,93 <sup>a</sup> ±11,73	751,93 <sup>a</sup> ±18,57
50	921,96 <sup>ab</sup> ±7,47	786,99 <sup>a</sup> ±9,16	1869,18 <sup>ab</sup> ±18,66	596,42 <sup>b</sup> ±12,44

Flavonoides (mg CAE L <sup>-1</sup> )				
T	Polpa		Semente	
	Antes	Depois	Antes	Depois
20	317,52 <sup>a</sup> ±6,35	224,86 <sup>a</sup> ±8,96	583,34 <sup>a</sup> ±9,83	211,07 <sup>a</sup> ±4,76
30	294,76 <sup>b</sup> ±7,80	218,17 <sup>a</sup> ±5,74	536,97 <sup>b</sup> ±8,47	210,35 <sup>a</sup> ±8,66
40	279,59 <sup>b</sup> ±4,58	188,10 <sup>b</sup> ±6,83	577,66 <sup>a</sup> ±12,73	173,93 <sup>c</sup> ±5,28
50	291,86 <sup>b</sup> ±8,54	210,14 <sup>a</sup> ±7,58	559,34 <sup>ab</sup> ±6,58	192,97 <sup>b</sup> ±5,46

ABTS (μmol TEL <sup>-1</sup> )				
T	Polpa		Semente	
	Antes	Depois	Antes	Depois
20	627,30 <sup>a</sup> ±6,52	364,30 <sup>b</sup> ±9,97	1021,35 <sup>a</sup> ±14,67	668,91 <sup>a</sup> ±12,71
30	626,85 <sup>a</sup> ±5,36	396,00 <sup>a</sup> ±9,83	1019,55 <sup>a</sup> ±9,69	656,85 <sup>ab</sup> ±9,93
40	626,40 <sup>a</sup> ±9,16	376,73 <sup>ab</sup> ±7,74	1051,80 <sup>a</sup> ±17,64	637,13 <sup>b</sup> ±11,14
50	563,76 <sup>b</sup> ±10,87	378,68 <sup>ab</sup> ±9,33	872,99 <sup>b</sup> ±12,85	528,38 <sup>c</sup> ±9,83

FRAP (μmol TE L <sup>-1</sup> )				
T	Polpa		Semente	
	Antes	Depois	Antes	Depois
20	5375,73 <sup>c</sup> ±13,15	4591,45 <sup>d</sup> ±11,24	5091,97 <sup>b</sup> ±19,46	2842,87 <sup>a</sup> ±12,58
30	5911,78 <sup>c</sup> ±37,55	4844,25 <sup>c</sup> ±20,75	5158,91 <sup>a</sup> ±29,00	2648,65 <sup>b</sup> ±18,55
40	6145,05 <sup>b</sup> ±24,20	5265,37 <sup>b</sup> ±13,87	5055,52 <sup>c</sup> ±23,47	1629,72 <sup>c</sup> ±12,45
50	6213,18 <sup>a</sup> ±24,90	5441,66 <sup>a</sup> ±14,03	4595,36 <sup>d</sup> ±18,38	1347,12 <sup>d</sup> ±10,57

Nota: TPC: Compostos fenólicos totais, T: temperatura, °C: GAE: ácido gallico equivalente, CAT +(-)catequina equivalente, AA: atividade antioxidante, A análise estatística está relacionada com as temperaturas estudadas (colunas) e seguem em ordem alfabética de maneira crescente (a>b>c)

Foi observada uma redução na capacidade antioxidante ABTS a 50 °C para extratos de polpa (10% menor) e semente (20% menor), o aumento da temperatura possivelmente degradou alguns compostos sensíveis ao calor, causando essa perda de AA. A biossorção, ao analisar a atividade antioxidante ABTS, mostrou uma redução entre 32% (50 °C) a 42% (20 °C) para APE e 35% (20 e 30 °C) a 40% (40 e 50 °C) para ASE. A redução da atividade antioxidante do FRAP variou de 13% (40 °C) a 17% (30 °C) para a biossorção de APE e de 12% (50 °C) a 18% (30 °C)

para biossorção de ASE. A adsorção a 30 °C foi mais eficiente na redução da atividade antioxidante (FRAP) nos dois extratos. Não foi observada relação para a redução da atividade antioxidante entre os dois métodos avaliados, o aumento da temperatura também não mostrou relação com a redução da atividade antioxidante (ABTS e FRAP) nos extratos. Além disso, observou-se que a redução da atividade antioxidante não ocorreu da mesma forma que o TPC ou flavonoides. Estes resultados são possivelmente devidos ao fato de que os mecanismos de oxidação são diferentes para cada condição de temperatura.

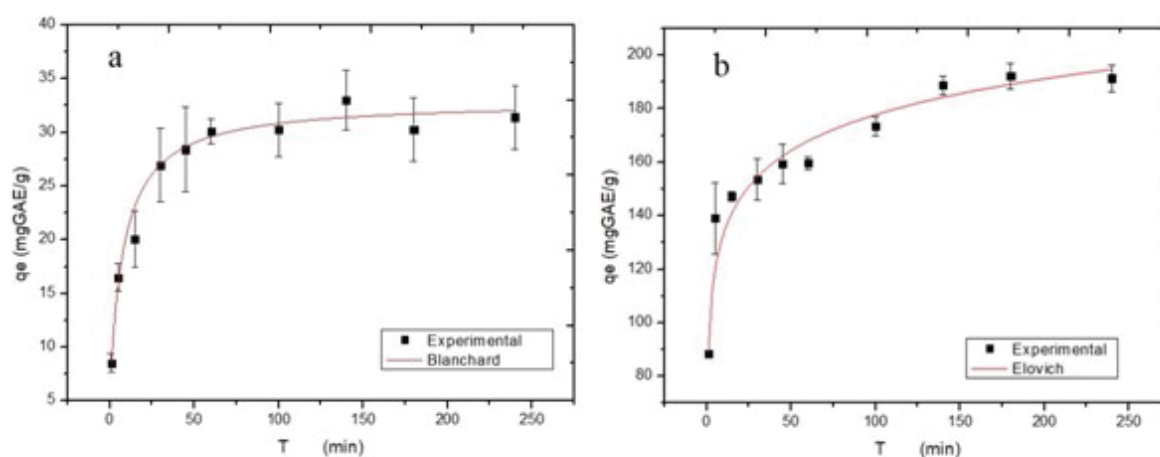
### 2.3.3 TEMPO DE EQUILÍBRIO

A variação do pH da solução foi indicou que a biossorção foi melhor para os pHs 3 e 7, nessas condições a capacidade máxima de biossorção foi de 123,7 e 124,6 mg g<sup>-1</sup> respectivamente, não houve diferença significativa. Enquanto que quando usando a solução com pH 11 a capacidade máxima de biossorção no tempo de equilíbrio foi 60% menor (49,9 mg g<sup>-1</sup>). Optou-se por essa razão trabalhar com o pH natural da solução (pH 7). A biossorção realizada em pH 7, para as leveduras sem tratamento e modificada com NaOH, não apresentou diferença significativa na capacidade de biossorção e a levedura tratada com HCl apresentou uma capacidade um pouco maior (7%). Porém, foi observado que a levedura com tratamento básico apresentou uma cinética mais lenta, ou seja, necessita de mais tempo para alcançar o equilíbrio. Com base nos resultados obtidos o biossorvente sem tratamento foi utilizado para os ensaios posteriores.

Ao analisar os dados cinéticos, percebeu-se que a maior parte da adsorção ocorre nos primeiros minutos, para os dois extratos estudados. A FIGURA 7 (a) mostra que mais de 60% dos compostos biossorvidos de APE (cerca de 20 mg de GAE g<sup>-1</sup>) são transferidos para as células de levedura nos primeiros 15 minutos, então é observada uma redução na taxa de adsorção. O processo de adsorção do equilíbrio cinético foi alcançado no tempo de 60 minutos, com a capacidade máxima de recuperação de 32,99 ± 1,24 mg de GAE g<sup>-1</sup>. Quando os extratos obtidos das

sementes foram avaliados (FIGURA 7(b), ocorreu uma capacidade máxima de adsorção de  $186,46 \pm 8,81$  mg GAE  $g^{-1}$  dos compostos bioativos em *Saccharomyces cerevisiae* (tempo de equilíbrio de 100 minutos com mais de 70% (cerca de  $145$  mg GAE  $g^{-1}$  dos compostos bioativos nos primeiros 15 minutos).

FIGURA 7 - CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE TPC ( $q_e$  versus  $t$ ) DO APE (a) E ASE (b) REALIZADA A  $30$  °C  $120$  rpm



Stafussa et al. (2016) observaram que o equilíbrio de biossorção de antocianinas de bagaço de uva ocorre com 180 min de reação. Em estudo semelhante realizado por Rubio et al. (2018), usando leveduras quimicamente modificadas, o tempo de equilíbrio da biossorção dos compostos fenólicos totais do bagaço de uva (Bordeaux e Cabernet Sauvignon) foi alcançado em 120 min. Oliveira et al. (2019) ao avaliar a biossorção de flavonoides de bagaço de uva (Merlot e Tannat) em leveduras, obtiveram o tempo de equilíbrio cinético de 240 min. Ribeiro et al. (2019b) avaliaram a biossorção de compostos bioativos da erva-mate em *S. cerevisiae* e relataram que o equilíbrio cinético foi alcançado em 180 minutos. Portanto, neste estudo, o tempo de equilíbrio cinético pode ser considerado rápido para os dois extratos estudados.

Entre os diferentes modelos cinéticos analisados (TABELA 4), o modelo de difusão intrapartícula apresentou o menor coeficiente de determinação ( $R^2_{APE} = 0,81$ ;  $R^2_{ASE} = 0,86$ ). Observando o valor da constante  $k_d$  (velocidade de adsorção), pode-

se concluir que a magnitude dessa constante é muito maior em comparação com as constantes de adsorção dos outros modelos, para ambos os extratos. Além disso, a constante  $C$  está relacionada à espessura da camada limite e os altos valores encontrados para essa constante ( $C_{APE} = 9,36$ ;  $C_{ASE} = 83,99$ ) sugerem que a camada limite tem um grande efeito no processo de adsorção. Portanto, a difusão intrapartículas não deve ser a etapa que controla o processo. Tao et al. (2018) mediram a porosidade ( $\epsilon$ ) de leveduras de *S. cerevisiae* e concluíram que é um sólido não poroso porque possui um volume vazio muito próximo de zero ( $\epsilon = 0,0017$ ), portanto, essas informações podem justificar o baixo valor de  $R^2$  para este modelo.

O modelo de três parâmetros de Blanchard (BTP) foi proposto pela primeira vez para adsorção de metais pesados usando zeólitas, assumindo que a adsorção ocorre seguindo o mecanismo de troca iônica (BLANCHARD et al., 1984). Quando o valor da constante  $a_4$  é igual a  $1/q_4$  a equação se reduz ao modelo de dois parâmetros, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), e sugere que a adsorção é controlada pela quimisorção, envolvendo a troca de elétrons entre o biossorvente e a solução. Apesar de os dados apresentarem bons ajustess para os dois modelos, prefere-se o uso da equação com três parâmetros (BTP), pois apresentou melhor  $R^2$  em relação ao PSO e também a capacidade de adsorção teórica ( $q_e$ ) fornecida pelo BTP está mais próxima dos valores encontrado experimentalmente.

TABELA 4 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO EXTRATO DA POLPA (a) E SEMENTE (b) DO AÇÁI REALIZADOS A 30 °C E 120 rpm

APE (a)			ASE (b)		
Modelo	R <sup>2</sup>	Parâmetro	Modelo	R <sup>2</sup>	Parâmetro
Blanchard	0,99	k <sub>4</sub> 4,00x10 <sup>-03</sup> ±8,3x10 <sup>-04</sup>	Elovich	0,99	B 0,05±2,00x10 <sup>-03</sup>
		q <sub>4</sub> 32,93±0,80			A 1912,28±357,89
Elovich	0,98	a <sub>4</sub> 0,04±1,00x10 <sup>-03</sup>	Blanchard	0,98	k <sub>4</sub> 1,00x10 <sup>-03</sup> ±3,5x10 <sup>-04</sup>
		B 0,20±0,01			q <sub>4</sub> 184,88±6,27
Pseudo 2° ordem	0,96	A 24,34±5,33	Pseudo 2° ordem	0,95	a <sub>4</sub> 9,30x10 <sup>-03</sup> ±4,70x10 <sup>-04</sup>
		k <sub>2</sub> 0,01±2,00x10 <sup>-03</sup>			k <sub>2</sub> 7,00x10 <sup>-03</sup> ±8,50x10 <sup>-04</sup>
Pseudo 1° ordem	0,90	q <sub>2</sub> 31,10±1,10	Pseudo 1° ordem	0,92	q <sub>2</sub> 167,31±5,20
		q <sub>1</sub> 29,37±1,53			q <sub>1</sub> 161,17±5,82
Dif. Intrapartícula	0,81	k <sub>1</sub> 0,20±0,04	Dif. Intrapartícula	0,86	k <sub>1</sub> 0,80±0,07
		k <sub>d</sub> 2,10±0,33			k <sub>d</sub> 9,28±1,24
		C 9,36±2,09			C 83,99±5,65

Onde, q<sub>1</sub> capacidade máxima de adsorção teórica (mg g<sup>-1</sup>); k<sub>1</sub> constante cinética (min<sup>-1</sup>), q<sub>2</sub> capacidade máxima de adsorção teórica (mg g<sup>-1</sup>); k<sub>2</sub> constante cinética (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), k<sub>d</sub> coeficiente de difusão intrapartícula (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>), C constante de difusão na camada limite (mg g<sup>-1</sup>), a taxa de adsorção inicial de Elovich (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>); b taxa de desorção de Elovich (mg g<sup>-1</sup>), q<sub>4</sub> capacidade máxima de adsorção teórica (mg g<sup>-1</sup>); a<sub>4</sub> e k<sub>4</sub> parâmetros de Blanchard

O modelo de Elovich também apresentou bom coeficiente de determinação para as duas soluções estudadas. Este modelo propõe que a superfície do adsorvente apresente locais energeticamente heterogêneos e a constante "a" está relacionada à taxa de adsorção inicial, enquanto a constante "b" está relacionada à dessorção. Através dessas constantes é possível verificar que, em ambos os casos, a taxa de adsorção inicial é maior que a taxa de dessorção, mas especificamente para a bioadsorção usando ASE essa diferença é muito mais acentuada. Assim, esses dados podem sugerir que a adsorção ocorre de maneira semelhante à quimissorção. Essa hipótese é consistente ao observar que o modelo de pseudo-primeira ordem, que propõe adsorção física, não apresenta bom ajuste quando comparado aos de segunda ordem.

#### 2.3.4 ISOTERMAS

A TABELA 5 apresenta os três melhores modelos de isotermas para cada temperatura e seus parâmetros para a bioadsorção de compostos fenólicos de APE (a) e ASE (b) em *S. cerevisiae*. Esses modelos empíricos podem fornecer informações sobre o processo de bioadsorção. Utilizando o parâmetro obtido no modelo de Langmuir ( $k_L$ ), é possível calcular o parâmetro do fator de separação ( $R_L$ ) e prever se a bioadsorção é favorável ( $0 < R_L < 1$ ), irreversível ( $R_L = 0$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ ) (TRAN et al., 2017). Este parâmetro foi calculado usando os dados experimentais obtidos a 20 °C, onde o modelo de Langmuir apresentou bom coeficiente de determinação. Para as duas soluções estudadas, o valor de  $R_L$  indica que o processo de bioadsorção foi favorável (0,93 para o APE e 0,49 para o ASE).



TABELA 5 - PARÂMETROS DE ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO APE (a) E ASE (b) REALIZADOS NO TEMPO DE EQUILÍBRIO CINÉTICO E 120 rpm.

T (°C)	APE (a)				ASE (b)			
	Modelo	R <sup>2</sup>	Parâmetro		Modelo	R <sup>2</sup>	Parâmetro	
20	Temkin	0,99	b	6,54±0,21	Jovanovic	0,99	q <sub>max</sub>	160,34±2,70
			a <sub>t</sub>	0,03±1,00x10 <sup>-03</sup>			K <sub>j</sub>	6,00x10 <sup>-03</sup> ±4,30x10 <sup>-04</sup>
	Jovanovic	0,99	q <sub>max</sub>	31,92±4,30	Langmuir	0,98	q <sub>max</sub>	196,49±7,38
			K <sub>j</sub>	2,0E-03±6,97E-04			k <sub>L</sub>	5,00x10 <sup>-03</sup> ±7,98x10 <sup>-04</sup>
	Langmuir	0,99	q <sub>max</sub>	57,84±8,44	Temkin	0,98	b	43,67±2,64
			k <sub>L</sub>	1,00x10 <sup>-03</sup> ±4,68x10 <sup>-04</sup>			a <sub>t</sub>	0,05±0,01
30	Freundlich	0,98	K <sub>F</sub>	0,05±0,02	Jovanovic	0,99	q <sub>max</sub>	162,03±5,50
			n	0,99±0,06			K <sub>j</sub>	5,00x10 <sup>-03</sup> ±4,22x10 <sup>-04</sup>
	Dubinin Radushkevich	0,97	q <sub>max</sub>	693,31±241,33	Temkin	0,99	b	49,94±2,42
			k <sub>dr</sub>	0,01±2,00x10 <sup>-03</sup>			a <sub>t</sub>	0,04±4,00x10 <sup>-03</sup>
	Koble Corrigan	0,96	A	0,03±0,02	Langmuir	0,98	q <sub>max</sub>	216,40±12,27
			K	1,12±0,12			k <sub>L</sub>	5,0x10 <sup>-03</sup> ±6,02x10 <sup>-04</sup>
			B	6,29E-20	Temkin	0,97	b	60,71±4,47
							a <sub>t</sub>	0,04±3,00x10 <sup>-03</sup>
40	Sips	0,99	K <sub>s</sub>	1,75x10 <sup>-05</sup> ±1,85x10 <sup>-06</sup>	Jovanovic	0,91	q <sub>max</sub>	187,38±31,29
			s	2,06±0,23			K <sub>j</sub>	0,01±1,00x10 <sup>-03</sup>
	Temkin	0,99	q <sub>max</sub>	18,30±1,67	Langmuir	0,90	q <sub>max</sub>	271,20±64,23
			b	8,06±0,33			k <sub>L</sub>	4,00x10 <sup>-03</sup> ±1,00x10 <sup>-03</sup>
	Dubinin Radushkevich	0,97	q <sub>max</sub>	250,28±73,68	Temkin	0,90	b	69,74±8,98
			k <sub>dr</sub>	0,01±1,00x10 <sup>-03</sup>			a <sub>t</sub>	0,02±4,00x10 <sup>-03</sup>
Temkin	0,97	b	5,83±0,42	Jovanovic	0,87	q <sub>max</sub>	190,15±35,38	
		a <sub>t</sub>	0,02±2,00x10 <sup>-03</sup>			K <sub>j</sub>	3,00x10 <sup>-03</sup> ±1,00x10 <sup>-03</sup>	
Dubinin Radushkevich	0,94	q <sub>max</sub>	318,44±163,41	Langmuir	0,85	q <sub>max</sub>	282,31±81,73	
		k <sub>dr</sub>	0,01±2,00x10 <sup>-03</sup>			k <sub>L</sub>	2,00x10 <sup>-03</sup> ±1,00x10 <sup>-03</sup>	
Freundlich	0,94	K <sub>F</sub>	0,04±0,03					
		n	0,99±0,14					

q<sub>max</sub>: capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>), k<sub>L</sub>: constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>), n: constante relacionada a heterogeneidade da superfície, K<sub>F</sub>: constante de Freundlich (L mg<sup>-1</sup>), b: constante relacionada a calor de adsorção de Temkin, a<sub>T</sub>: constante de Temkin, k<sub>dr</sub>: constante associada à energia de adsorção, k<sub>j</sub>: constante Jovanovic (L mg<sup>-1</sup>), K<sub>s</sub>: constante de Sips, s: parâmetro de Sips, A, B and k parâmetros de Koble-Corrigan.

O modelo de Freundlich é um modelo de isoterma bastante utilizado. Embora não forneça informações sobre a saturação biossorvente (q<sub>max</sub>), fornece informações

sobre a heterogeneidade da superfície através do parâmetro de intensidade ( $n$ ). Quando o valor da constante possui valores menores que 1, pode-se assumir que o processo de adsorção é considerado favorável (TRAN et al., 2017). A análise deste parâmetro sugeriu que a adsorção foi favorável para ambos os extratos ( $0,87 < n < 0,99$  para o APE e  $0,41 < n < 0,62$  para o ASE).

O modelo de Temkin permite avaliar o calor de adsorção através da constante  $b$ , para ambos os extratos estudados os valores obtidos para essa constante foram positivos, sugerindo a ocorrência de processo exotérmico. Para a condição de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, pode-se observar que essa constante é cerca de 10 vezes menor para a adsorção de compostos fenólicos do APE ( $b\ 5,8\ \text{J mol}^{-1}$ ) quando comparado ao ASE ( $b\ 69,7\ \text{J mol}^{-1}$ ). Assim, pode-se inferir que o calor de adsorção na levedura ao usar o APE é menor que a biossorção com o ASE. Essa diferença na energia liberada está relacionada ao tipo de ligação formada durante a adsorção.

Ajustando os dados no modelo de Dubinin-Radushkevich é possível calcular a energia livre de adsorção ( $E$ ) para verificar se o processo é predominante físico ( $E < 8\ \text{kJ mol}^{-1}$ ) ou predominante químico ( $8 < E < 18\ \text{kJ mol}^{-1}$ ). O valor  $E$  da biossorção de compostos fenólicos da polpa foi calculado para as quatro temperaturas diferentes e o  $E$  resultou em valores abaixo de  $8\ \text{kJ mol}^{-1}$  (entre  $5,99$  e  $7,37\ \text{kJ mol}^{-1}$ ), indicando que o fenômeno físico predomina no processo de adsorção. Resultados semelhantes foram encontrados para a biossorção de compostos bioativos a partir de extratos de bagaço de uva (RUBIO et al., 2018; OLIVEIRA, A. L. M. S. DE et al., 2019). A biossorção em diferentes temperaturas estudadas utilizando os extratos de sementes apresentou um valor  $E$  superior a  $8\ \text{kJ mol}^{-1}$  ( $8,4$  e  $9,7\ \text{kJ mol}^{-1}$ ), sugerindo que os fenômenos químicos são predominantes. Nota-se que em ambos os casos o valor calculado para  $E$  está próximo do limite entre físico e químico.

O estudo da biossorção de antocianinas de bagaço de uva em levedura realizado por Stafussa et al., (2016) apontou que o melhor ajuste do modelo isotérmico foi dado por Dubinin Radushkevich, seguido por Temkin e Freundlich. Da mesma forma, Rubio et al. (2018) e Oliveira et al. (2019) também observaram um bom ajuste nesses modelos ao avaliar a biossorção de diferentes metabólitos secundários em *Saccharomyces cerevisiae*. Ribeiro et al. (2019b) avaliaram a biossorção em leveduras de compostos bioativos a partir de extratos de erva-mate e

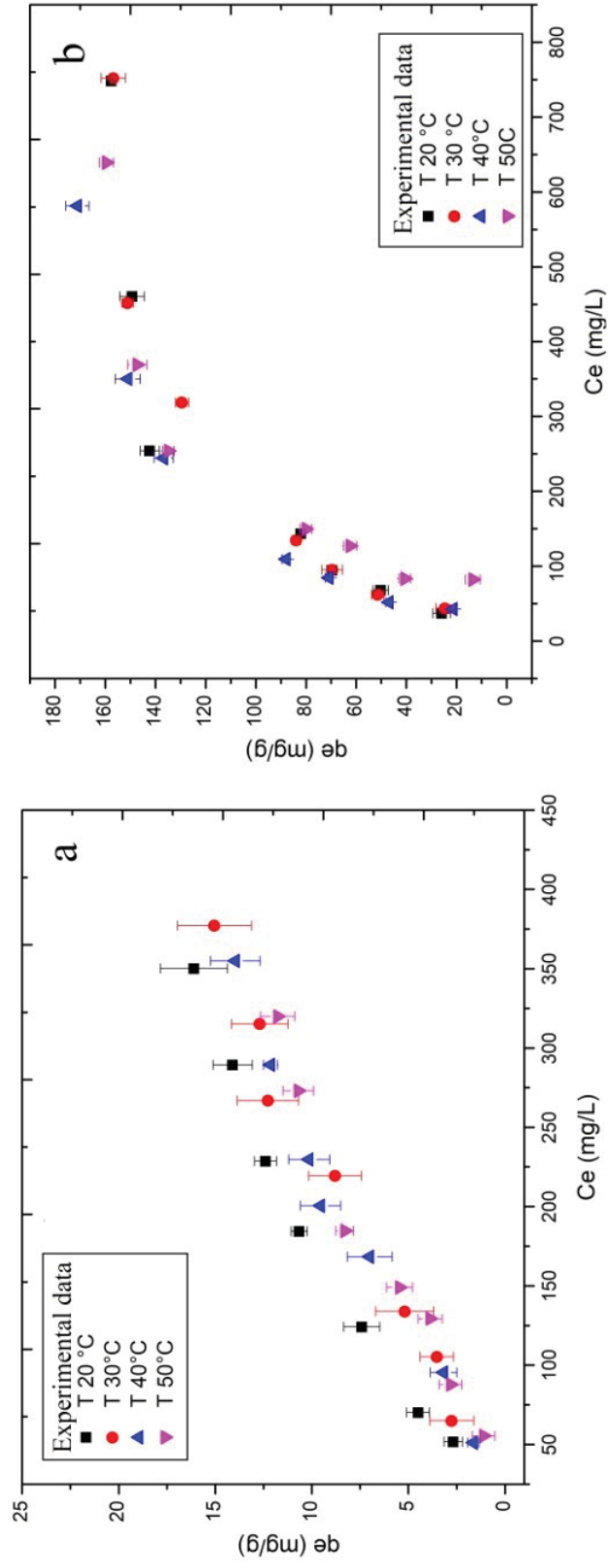
concluíram que o modelo de três parâmetros de Hill fornece o melhor ajuste, sugerindo que a adsorção era um fenômeno cooperativo.

Houve influência da temperatura nos fenômenos que ocorrem durante o processo de biossorção de compostos fenólicos da APE, principalmente a 20 °C. Para esta condição de temperatura, os modelos de monocamada (Jovanovic e Langmuir) apresentaram melhor ajuste, enquanto para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C os dados experimentais apresentaram bom ajuste para os modelos de Freundlich, Sips e Temkin.

A 30 °C, o melhor ajuste foi para a isoterma de Freundlich, este modelo sugere uma adsorção multicamada em superfície heterogênea de biossorvente. Os dados experimentais obtidos a 40 °C apresentaram o melhor ajuste para o modelo de Sips, esta equação isotérmica é derivada de acordo com a lei do equilíbrio químico e o parâmetro  $K_s$  está relacionado ao inverso da constante de adsorção. O modelo de Sips também é baseado nas isotermas de Langmuir e Freundlich, quando o fator exponencial  $s = 1$  a equação é reduzida ao modelo de Langmuir. Caso contrário, quando o parâmetro  $K_s \ll 1$ , a equação é reduzida ao modelo de Freundlich. Analisando os parâmetros de Sips encontrados ( $K_s$  e  $s$ ) a 40 °C, pode-se concluir que a equação é mais semelhante à isoterma de Freundlich, sugerindo que os locais de ligação possuem afinidades diferentes com o sorbato e a adsorção ocorre de forma heterogênea.

Na FIGURA 8(a) foi observada uma tendência linear, a capacidade do biossorvente aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração inicial da solução, esse comportamento é mais evidente para a condição de 20 °C (isoterma do tipo C). Por outro lado, um ponto de inflexão começa a aparecer a 30, 40 e 50 °C. Essa curva sigmoidal indica uma isoterma do tipo S, sugerindo que pelo menos dois mecanismos opostos possam ocorrer. Assim, a superfície sólida é coberta por compostos com maior afinidade com o biossorvente e, após essa ligação, outros

FIGURA 8 - ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO (qe versus Ce) DE TPC DO APE (a) E ASE (b) REALIZADAS A 120 rpm E TEMPO DE EQUILÍBRIO



compostos podem ser adsorvidos mais facilmente, formando multicamadas (LIMOUSIN et al., 2007).

O aumento da temperatura não mostrou diferença no comportamento de biossorção de compostos fenólicos da ASE (TABELA 5(b)). Apesar disso, os modelos de isotermas sugeriram que a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) aumenta ao aumentar a temperatura. Além disso, o modelo de Temkin mostrou que o aumento da temperatura também aumentou o calor da adsorção (Bt).

Os dados experimentais foram bem ajustados aos modelos Temkin, Langmuir e Jovanovic Monocamada para todas as temperaturas estudadas. Jovanovic Monocamada (JM) apresentou melhor  $R^2$  quando comparado ao modelo de Langmuir, também o  $q_{\max}$  fornecido por JM foi mais próximo dos valores encontrados experimentalmente. Ambos os modelos de isotermas (Langmuir e Jovanovic Monocamada) sugerem que a adsorção ocorre em monocamada sem interações. O bom ajuste para os modelos de monocamada pode estar relacionado à adsorção em sítios ativos específicos. Esses resultados também podem ser vistos na Figura 8(b), que apresentou uma curva côncava, isotérmica do tipo L, característica da adsorção em monocamada. O degrau indica que ocorreu a saturação do biossorvente, o que pode ser explicado pela alta concentração de compostos fenólicos presentes no ASE.

### 2.3.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os estudos termodinâmicos fornecem informações sobre a espontaneidade do processo e uma idéia dos possíveis mecanismos que estão ocorrendo durante a biossorção. Em geral, esses parâmetros são baseados na energia livre de Gibbs (G), entropia (S) e entalpia (H). A energia livre de Gibbs fornece informações sobre a espontaneidade da reação, quando os valores de  $\Delta G$  são negativos o processo é dito espontâneo, quando  $\Delta G$  é positivo a reação não ocorre espontaneamente.  $\Delta H$  está relacionado ao calor da reação, reações exotérmicas e endotérmicas resultam

em valores negativos e positivos, respectivamente. A análise de entropia fornece informações sobre a aleatoriedade do processo. Quando  $\Delta S$  resulta em valores positivos, a aleatoriedade aumenta, enquanto que para valores negativos, a aleatoriedade diminui durante a adsorção (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016).

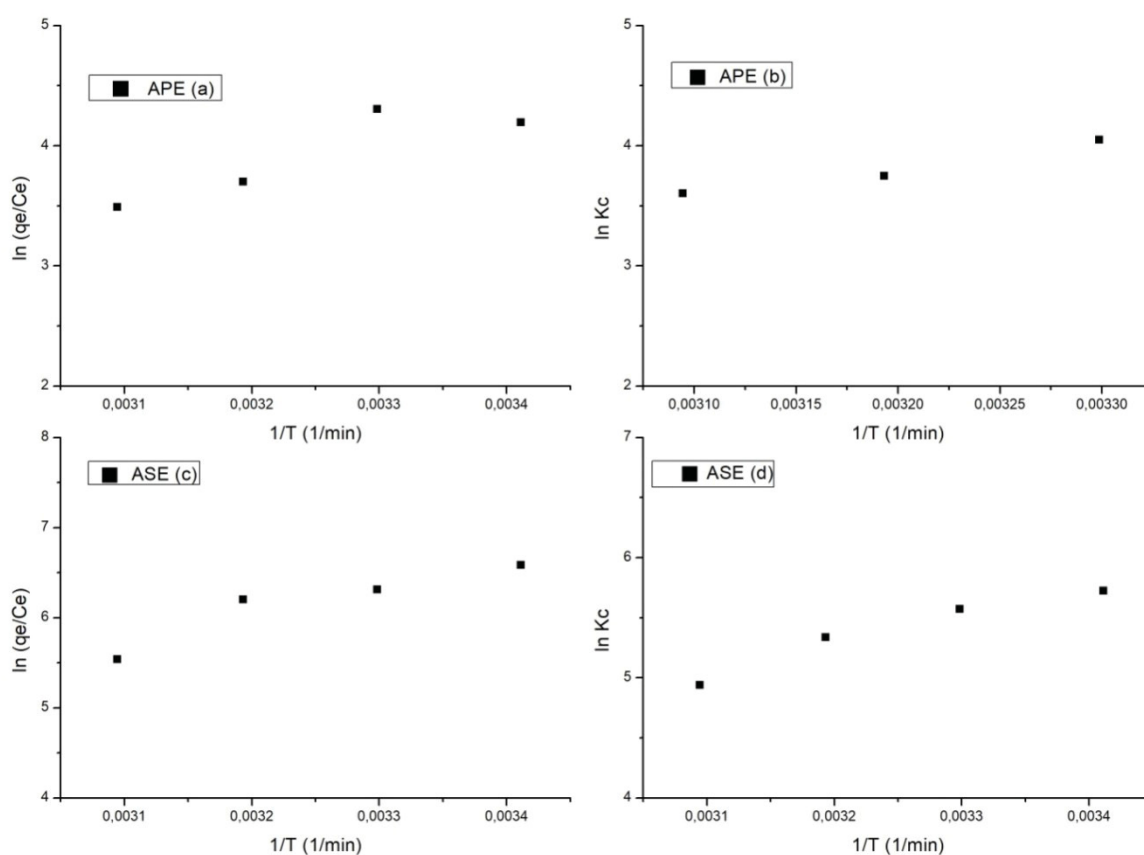
A literatura apresenta diferentes formas de calcular os parâmetros termodinâmicos, mas inconsistências na escolha dos dados a serem utilizados devem ser evitadas. O uso da equação de van't Hoff é apropriado apenas quando o valor de  $K_{ads}$  é adimensional. Portanto, é necessário fazer as conversões necessárias antes de plotar o gráfico ( $\ln(K_{ads})$  versus  $1/T$ ). Além disso, a escolha do modelo isotérmico que fornece o valor correto de  $K_{ads}$  também influencia significativamente o resultado final (TRAN et al., 2017). Para calcular a energia livre de Gibbs, o gráfico de van't Hoff foi plotado usando duas maneiras diferentes. Primeiro, os parâmetros termodinâmicos em diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) foram obtidos a partir de dados experimentais ( $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $C_e$  (mg g<sup>-1</sup>)) e em seguida, utilizando o coeficiente  $K_{ads}$  (calculado com a equação 24) fornecida pelo modelo isotérmico que apresentou o melhor ajuste.

A FIGURA 9(a) apresenta o gráfico de van't Hoff usando o  $q_e$  e  $C_e$  obtidos da biossorção de compostos fenólicos do APE ( $\ln(q_e / C_e) = 2,551xT-1 - 4,368$  ( $R^2 = 0,79$ )) e a FIGURA 9(b) usando os  $K_{ads}$  calculados com o  $K_F$  (constante isotérmica de adsorção de Freundlich) ( $\ln(K_{ads}) = 2,9192xT-1 - 3,203$  ( $R^2 = 0,96$ )). Como o modelo de Freundlich não representou bem os dados experimentais de 20 °C, o coeficiente  $K_F$  nesta condição não foi utilizado no gráfico de van't Hoff para evitar inconsistência. Da mesma forma, a FIGURA 9(c) apresenta o gráfico de van't Hoff usando os dados experimentais para o ASE ( $\ln(q_e / C_e) = 3,050xT-1 - 3,751$  ( $R^2 = 0,88$ )) e FIGURA 9(d) usando os  $K_{ads}$  calculados com a  $K_L$  (constante isotérmica de adsorção de Langmuir) ( $\ln(K_{ads}) = 2,426xT-1 - 2,492$  ( $R^2 = 0,94$ )). Os resultados mostraram consistência entre os dois métodos utilizados para prever os parâmetros termodinâmicos. A regressão linear a partir das constantes isotérmicas proporcionou melhor coeficiente de determinação quando comparado ao  $R^2$  encontrado nos dados experimentais.

Os parâmetros termodinâmicos calculados com ambas as equações (dados experimental e constantes de isoterma) são apresentados na TABELA 6. Os valores

de  $\Delta G$  foram todos negativos, tanto para extratos de polpa quanto para sementes, indicando que o processo ocorre espontaneamente. Foi observada uma pequena diferença entre os valores obtidos pelos dados experimentais e os obtidos pelos modelos isotérmicos.

FIGURA 9 - GRÁFICO DE VAN'T HOFF PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS UTILIZANDO  $q_e$  E  $C_e$  EXPERIMENTAL (a) E COM CONSTANTE DE ADSORÇÃO OBTIDA POR FREUNDLICH (b) DO APE,  $q_e$  E  $C_e$  EXPERIMENTAL (c) E CONSTANTANTE DE ADSORÇÃO OBTIDA POR LANGMUIR (d) DO ASE



O aumento da temperatura mostrou diferença para  $\Delta G$ , principalmente para a biossorção realizada a 50 °C. Sabe-se que o aumento da temperatura do sistema também aumenta as forças de interação entre sorbato e solvente, o que pode causar efeitos negativos na adsorção dos compostos.

A variação de entalpia para a biossorção de compostos fenólicos realizada com os dois extratos apresentou valores negativos; portanto, pode-se inferir que a

adsorção ocorre exotermicamente. Esses resultados corroboram o pressuposto encontrado pelo modelo Temkin.

Os valores de variação da entropia foram negativos para adsorção, nos dois extratos, indicando que o sorbato é moldado na superfície do biossorvente em um arranjo mais ordenado.

TABELA 6 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ESTIMADOS A PARTIR DE DADOS DE EQUILÍBRIO EXPERIMENTAL (i) E MODELOS TEÓRICOS (ii) PARA BIODSORÇÃO REALIZADA A 120 rpm, PARA APE (a) E ASE (b).

Dados experimentais (i)				Coeficiente de adsorção (ii)		
APE(a)						
T	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
20	-10,56			-		
30	-10,20	-21,41	-36,90	-10,21	-18,22	-26,63
40	-9,84			-9,76		
50	-9,47			-9,68		
ASE(b)						
T	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
20	-16,22			-13,95		
30	-15,90	-25,36	-31,19	-14,04	-20,17	-20,72
40	-15,59			-13,90		
50	-15,28			-13,27		

T temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), G Energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), H Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) and S Entropia ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

## 2.4 CONCLUSÃO

As sementes de açaí demonstraram ser um resíduo com grande potencial para obtenção de compostos fenólicos. Da mesma forma, a polpa também apresentou grandes quantidades de compostos bioativos, principalmente da classe flavonoides. O estudo da cinética de biossorção revelou que o equilíbrio é alcançado em um tempo relativamente curto. Os melhores modelos cinéticos foram para Blanchard e Elovich para ambos os extratos. Os modelos de isotermas indicaram



que a bioadsorção ocorre com mecanismos diferentes para os extratos estudados. A bioadsorção realizada com os extratos de polpa tende a ser do tipo multicamada, enquanto a bioadsorção usando os extratos de sementes indicou ocorrer em monocamada. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que, para ambas as matrizes estudadas, a adsorção ocorre espontânea e exotermicamente.

A bioadsorção ocorre com diferentes mecanismos atuando simultaneamente, principalmente no caso de soluções multicomponentes. O uso de diferentes modelos cinéticos e isotérmicos foi fundamental para melhor elucidar os mecanismos de bioadsorção para as duas matrizes estudadas. O uso de *Saccharomyces cerevisiae* residual para recuperar compostos fenólicos mostrou ser eficaz para as duas matrizes, apresentando redução da quantidade de compostos fenólicos e atividade antioxidante nos extratos após a bioadsorção.

**CAPÍTULO 3 - O USO DA SEMENTE DE AÇAÍ COMO UM NOVO  
BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

## RESUMO

A indústria têxtil gera diariamente quantidades significativas de efluentes. A água residual do processo de coloração apresenta muitas vezes compostos tóxicos e de difícil tratamento e remoção. O uso de bioissorventes tendo como fonte resíduos alimentícios e agroindustriais é uma alternativa economicamente atrativa e demonstrou eficiência no tratamento de efluentes. Embora seja uma alternativa eficiente e barata, ao final do processo da bioissorção ainda há a geração de um novo resíduo, o qual deve ser disposto de maneira adequada para não se tornar um novo passivo ambiental. A composição do resíduo agroindustrial possibilita empregá-lo como componente de meios de cultivos para produção de enzimas ligninolíticas. Isto ocorre pois esses resíduos são ricos em nutrientes para o crescimento dos organismos produtores de enzimas como, por exemplo, o fungo da podridão branca *Trametes villosa*. Nesse contexto, o uso do resíduo do despulpamento do açaí (a semente) foi proposto como um novo bioissorvente para remoção de dois corantes da indústria têxtil (*Acid Yellow* e *Acid Red* e efluente têxtil real). A semente do açaí provou ser um resíduo eficiente para bioissorção dos dois corantes em solução individual, binária e real (efluente). A redução do pH da solução resultou em um aumento de mais de 97% na capacidade de bioissorção e o tratamento ácido do bioissorvente promoveu uma remoção do corante de 30 a 40% maior em relação ao bioissorvente não tratado. Verificou-se através de ensaios cinéticos que mais de 50% da carga foi removida nos primeiros 15 minutos e uma redução de mais de 80% na concentração final das soluções. O aumento da temperatura foi positivo resultando em uma maior capacidade de bioissorção a 40 °C. O estudo com as soluções binárias inferiu que houve interação entre os corantes fazendo com que houvesse modificação nos mecanismos em comparação com a adsorção realizada com a solução individual. O aproveitamento da semente de açaí após a bioissorção em efluente foi positivo pois os três meios estudados foram eficientes para a produção de lacase. Entretanto, o meio com maior concentração de bioissorvente apresentou o melhor resultado promovendo uma atividade de até 32% maior em relação aos outros meios testados.

Palavras chave: bioissorção de corantes; modelos não lineares; tratamento de efluentes; modelos cinéticos; produção enzimática, valorização de biomassa.



### 3.1 INTRODUÇÃO

O uso de corantes na indústria têxtil resulta em uma grande geração de efluentes, os quais são considerados perigosos devido à composição tóxica e coloração da água residual. Por serem resistentes, os corantes apresentam dificuldades para serem degradados e a remoção desses compostos requer diversas etapas de tratamento. Por essa razão, a adsorção é considerada uma técnica eficaz na solução desse problema ambiental (ZÜMRIYE AKSU, 2002).

Adsorventes convencionais, como resinas e carvão ativado, são muito utilizados e apresentam boa eficiência. Porém, o custo é elevado e com o tempo ocorre a saturação dos sítios ativos, gerando um novo resíduo potencialmente tóxico (IDAN et al., 2017). A utilização de resíduos industriais e agrícolas como biossorventes é estudada como uma técnica promissora e de baixo custo, tendo em vista que são subprodutos gerados em grandes quantidades e normalmente não possuem destinação com valoração econômica (BHATTACHARJEE et al., 2020). Biomassas provenientes de resíduos agrícolas e industriais já foram propostos para a remoção de corantes têxteis com sucesso (PONNUSAMI et al., 2006; FARAH et al., 2007; SAFA; BHATTI, 2011; EL; EL, 2020; SEMIÃO et al., 2020; GRABI et al., 2021). O reaproveitamento desses resíduos como biossorventes no tratamento de efluentes representa uma alternativa de baixo custo, alta disponibilidade e eficiência, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

A composição química do biossorvente é uma das principais características que afetam a adsorção, em geral os resíduos de plantas são utilizados pois apresentam alto teor de celulose e a presença de grupos funcionais, como a hidroxila (OH) ou a carbonila (COOH), favorecem a adsorção de compostos orgânicos (TRAN et al., 2015). Tais grupos já foram observados na estrutura da semente do açaí e estão associados à celulose em sua composição (COSTA; LIMA, 2017).

A grande quantidade de sementes de açaí resultante do processo de despulpamento da fruta gera anualmente toneladas de resíduo (SILVA, DA et al.,

2018) e a composição da semente, rica em celulose, apresenta características da superfície as quais sugerem que esse subproduto possa ser considerado na adsorção para tratamento de efluentes (MARTINS et al., 2009). Gonçalves Junior et al. (2016) investigaram a capacidade da semente do açaí para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas. Os resultados demonstraram que o uso do endocarpo do açaí como biossorvente é uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas.

Embora seja uma alternativa eficiente e barata, ao final do processo da biossorção ainda há a geração de um resíduo o qual deve ser disposto de maneira adequada para não se tornar um novo passivo ambiental. A composição do resíduo agroindustrial possibilita empregá-lo como componente de meios de cultivos para produção de enzimas ligninolíticas. Isto ocorre pois esses resíduos são ricos em nutrientes para o crescimento dos organismos produtores de enzimas como, por exemplo, o fungo da podridão branca *Trametes villosa*.

Outro aspecto a ser considerado é que a produção de enzimas geralmente é associada a custos elevados dos meios de cultivos empregados (LONAPPAN et al., 2017). Então, o reaproveitamento dos resíduos na produção de enzima, além de ser uma prática ambientalmente sustentável, viabiliza a comercialização desses produtos. Dentre essas, as lacases (1.10.3.2, p-diphenol: dioxygenoxidoreductases) recebem grande atenção do ponto de vista biotecnológico, particularmente, por possuírem baixa especificidade ao substrato e requisitos mínimos para as reações de biocatálise, carecendo apenas de  $\text{O}_2$  e substrato para atuarem. Essas enzimas catalisam a oxidação de compostos fenólicos, aminas aromáticas e diversos outros substratos ricos em elétrons, com redução de  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}$  (BRUGNARI et al., 2018).

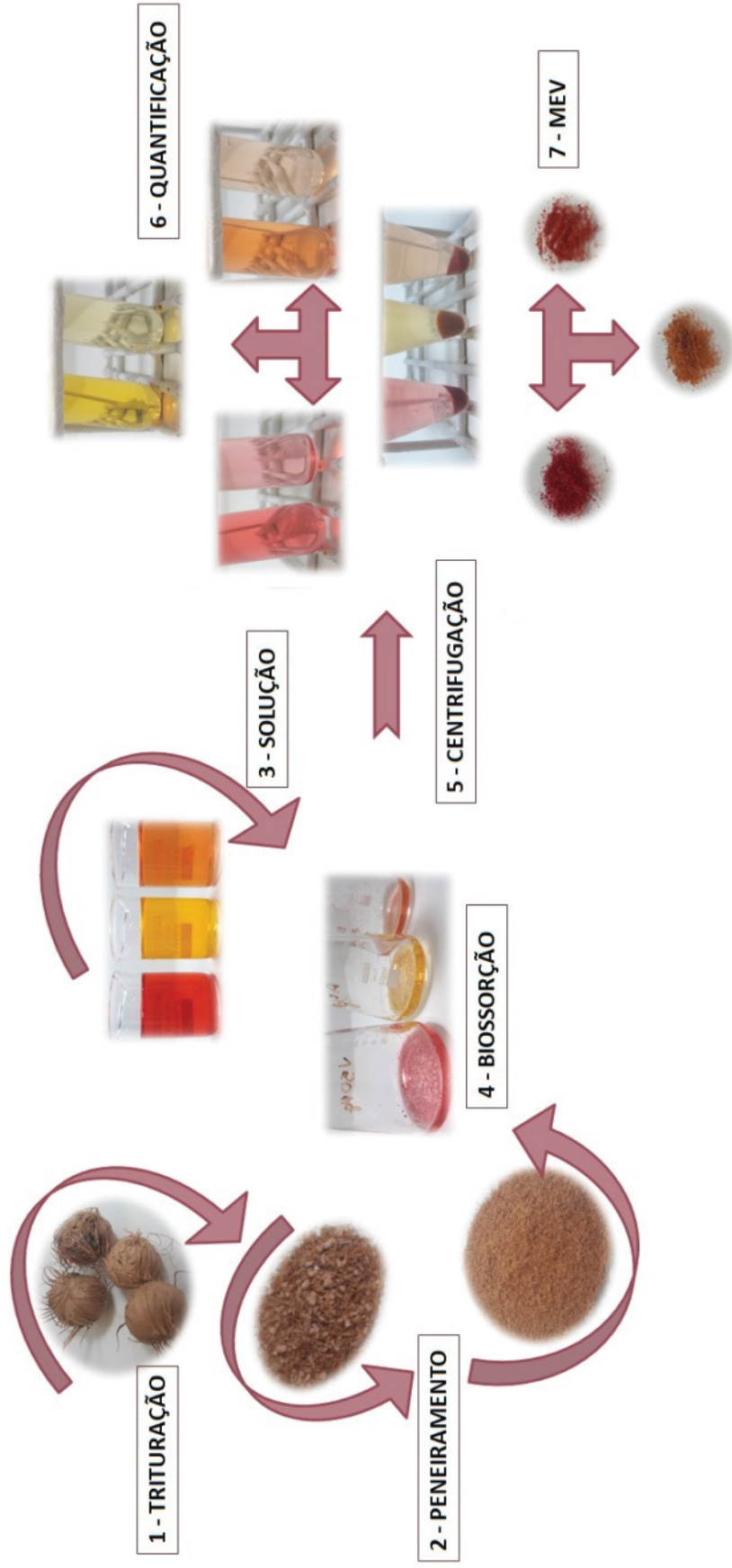
Devido a versatilidade de aplicações, nas últimas décadas há um crescente interesse no uso da lacase em diversos setores, incluindo os alimentícios, têxteis, farmacêuticos e cosméticos (MATE; ALCALDE, 2017). As investigações sobre a utilização de resíduos agroindustriais para a produção de lacase apresentou resultados satisfatórios em pesquisas anteriores (AKPINAR; OZTURK UREK, 2017; LONAPPAN et al., 2017; PAPADAKI et al., 2019; MATEI et al., 2020).

Nesse contexto, o presente trabalho visa propor o uso da semente do açaí triturada para remoção de corantes sintéticos usados na indústria têxtil, *Acid Yellow* e *Acid Red*, em solução individual e mistura binária e também para tratamento de um efluente têxtil real. Para tal, avaliou-se o efeito do pH da solução, tratamento ácido do biossorvente e temperatura de operação para elucidar os mecanismos de adsorção através de uma análise aprofundada de modelos de cinética e isoterma. Além disso, o reaproveitamento do biossorvente após a biossorção de corantes foi proposto pela primeira vez para a produção de lacase de *Trametes villosa* por fermentação em estado semi-sólido.

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

A FIGURA 10 ilustra as etapas realizadas para o estudo da biossorção dos corantes em semente de açaí. A primeira etapa é o preparo do biossorvente e da solução corante, posteriormente o processo de biossorção e quantificação da concentração. Há, então, a caracterização da morfologia do biossorvente antes e depois da biossorção. A FIGURA 11 ilustra o uso da semente residual da biossorção com efluente têxtil para a produção de lacase por *T. villosa*, onde há o preparo do biossorvente (semente de açaí) o qual é utilizado para tratamento de um efluente têxtil real e após o processo de biossorção a semente residual é utilizada como meio de cultivo em diferentes proporções.

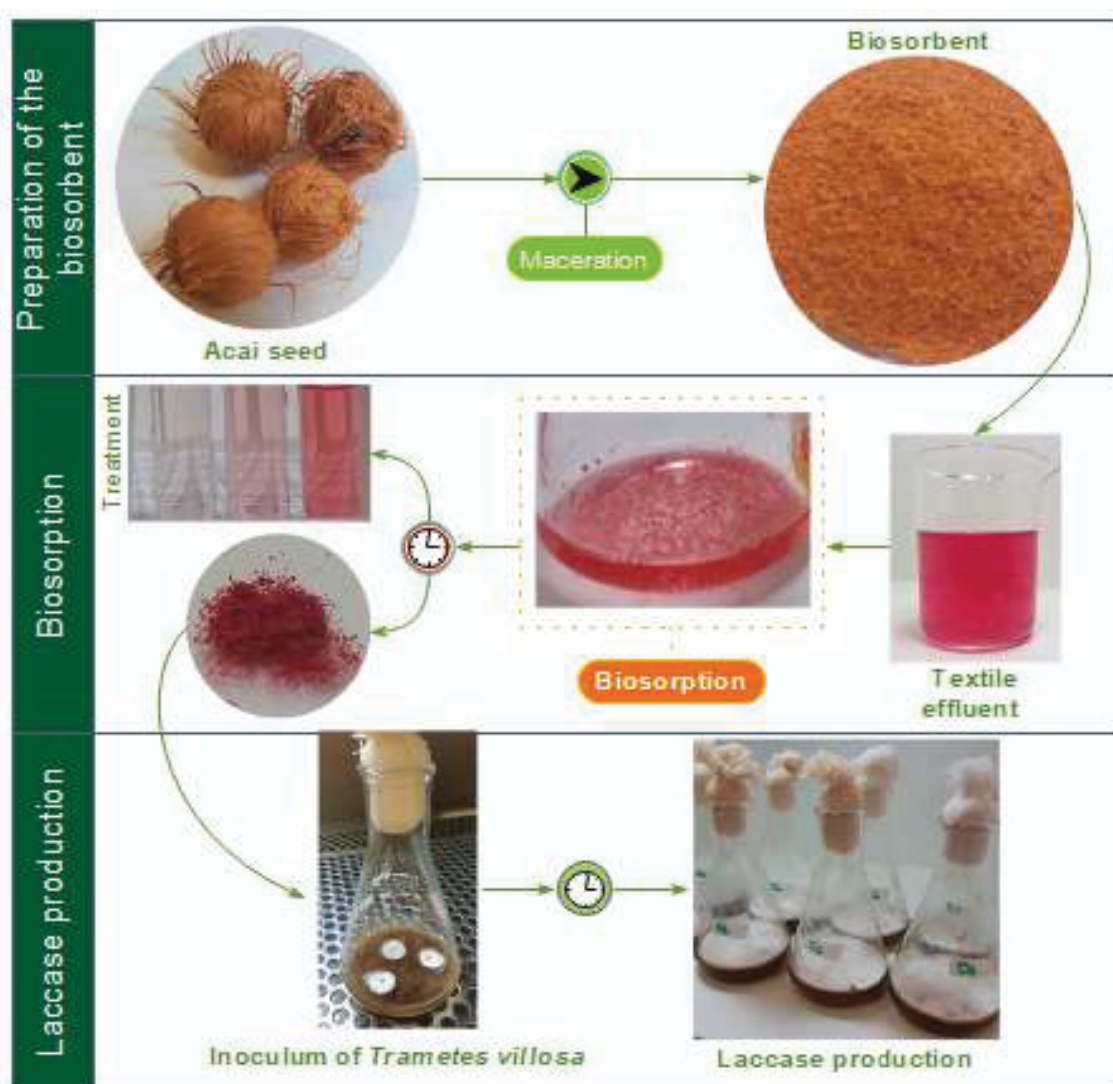
FIGURA 10 - ETAPAS PARA O ESTUDO DA BIORSORÇÃO DOS CORANTES ACID YELLOW E ACID RED EM SEMENTES DE AÇAÍ



FONTE: o Autor (2021)



FIGURA 11 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE LACASE UTILIZANDO SEMENTE DE AÇAÍ COMO MEIO DE CULTIVO



FONTE: o Autor (2021)

### 3.2.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza analítico (>99%). O ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram adquiridos da Sigma-Aldrich e o ácido

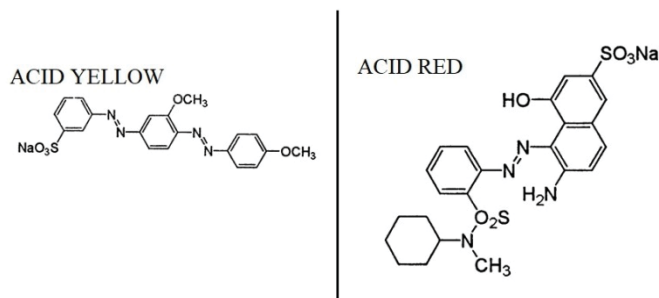
2,2' - azino - di- [3 - etilbenzotiazolina - 6 - sulfônico] (ABTS) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Os Corantes *Acid Yellow* e *Acid Red* e o efluente foram fornecidos por uma indústria têxtil (Curitiba, PR, Brasil).

### 3.2.2 SOLUÇÃO CORANTE

Neste trabalho dois corantes sintéticos foram utilizados: *Acid Yellow*(AY) ( $C_{20}H_{17}N_4NaO_5S$  - MM 448,43 g mol<sup>-1</sup>) e *Acid Red*(AR) ( $C_{23}H_{25}N_4NaO_6S_2$  - MM 540,59 g mol<sup>-1</sup>) FIGURA 12. Preparou-se uma solução mãe contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada corante e a partir dessa foram realizadas as diluições necessárias para cada etapa. Utilizou-se o método colorimétrico para quantificação da concentração de corante em solução (espectrofotômetro UV-M51 BEL Engineering, Monza, MB, Italy). A curva de calibração foi realizada com 7 concentrações conhecidas da solução (10-100 mg L<sup>-1</sup>) na absorvância ( $\lambda$ ) máxima do corante, AY 384 nm (Abs=0,028C-0,099; R<sup>2</sup>=0,998) e AR 511 nm (Abs=0,022C+0,005; R<sup>2</sup>=0,999). De maneira análoga, foi construída uma curva de calibração nos dois comprimentos de onda para cada corante em solução binária para descontar a interferência na absorvância final. Assim, a curva padrão MIX 384 nm fornece a concentração de AY na solução binária (Abs=0,030C-0,023; R<sup>2</sup>=0,999) e a curva padrão MIX 511 nm fornece a concentração de AR na solução binária (Abs=0,026C+0,005; R<sup>2</sup>=0,999).

O efluente têxtil possui valores de DBO<sub>5</sub> = 763,20 ± 325,83 mgO<sub>2</sub>/L; DQO = 2,055 ± 143,77 mgO<sub>2</sub>/L e pH = 5,0, previamente caracterizado no trabalho de Paula (2019). A redução da cor foi analisada usando o espectrofotômetro (UV-M51 BEL Engineering, Monza, MB, Itália) na absorvância máxima ( $\lambda$ ) do efluente, 534 nm.

FIGURA 12 - ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE ACID YELLOW E ACID RED



### 3.2.3 PREPARO DO BIOSSORVENTE

As sementes coletadas na cidade de Belém (Pará- Brasil) foram trituradas, homogeneizadas em peneiras (MESH < 80). Realizou-se tratamento ácido conforme metodologia proposta por Rubio, F. T. V. et al. (2017), a semente foi mantida agitada em solução de HCl 0,1 M durante 24h. Após o tratamento químico, as amostras foram lavadas com água deionizada para remoção do ácido, centrifugadas, liofilizadas. As sementes com e sem tratamento foram embaladas e armazenadas a -20°C.

### 3.2.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO BIOSSORVENTE

As amostras na forma de pó (sem tratamento (ST), com tratamento (AT) e após a biossorção) foram dispersas em fita de cobre para análise da composição elementar da superfície por meio da energia dispersiva (*energy dispersive x-ray detector* -EDS). Em seguida para análise da estrutura extracelular, as amostras foram revestidas com 90 nm de ouro em preparação para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de acordo com as especificações do equipamento (Tescan, Vega3 LMU, Brno, CZ), operando a 10kV e ampliações de 100 a 1000x.

### 3.2.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO E EFEITO DO pH

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) do bioissorvente com e sem tratamento foi determinado seguindo a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO; ROBLES, 2004). O procedimento consiste em preparar soluções aquosas de 50 mL em 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, e 11), ajustados com soluções de ácido clorídrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M, onde foram adicionados 0,05 g do bioissorvente. Após 24 h de contato, os valores do pH de equilíbrio das amostras foram medidos com o auxílio de um pHmêtro de bancada (Gehaka PG200- São Paulo, SP, Brasil). Com os valores obtidos foi construído um gráfico de pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) versus pH final ( $\text{pH}_f$ ) onde o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  corresponde a faixa em que o pH se manteve constante.

Os valores de pH da solução corante foram ajustados utilizando solução de ácido clorídrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M. 10 mL da solução aquosa com os diferentes pHs ( $\text{pH}_{\text{solução}}$  1,0; 3,0; 5,0 e 7,0) foram adicionados aos frascos contendo 0,05 g da biomassa e agitados a 100 rpm durante 180 minutos ( $T$  20 °C). O pH inicial das amostras foram medidos utilizando um pHmêtro de bancada (Gehaka PG200- São Paulo, SP, Brasil). O mesmo ensaio sem bioissorvente foi realizado para descontar interferências do processo (controle).

### 3.2.6 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

Em Erlenmeyers de 50 mL foram inseridos 0,05 g do bioissorvente e adicionados 10 mL da solução corante (10 e 50  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os frascos foram mantidos em uma incubadora com agitação de 100 rpm a 20 °C nos tempos de 1, 5, 15, 45, 60 120 e 180 min. As amostras foram coletadas e centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min e o sobrenadante foi utilizado para a quantificação espectrofotométrica da concentração final de corante em solução. Para cada tempo, foram preparadas amostras controle (sem biomassa) mantidas nas mesmas condições experimentais.

O experimento com o efluente têxtil foi realizado nos tempos de 1 a 140 minutos (1, 5;...140) e os valores de porcentagem de redução da cor foram calculados com base na Equação 3.1.

$$\% \text{ red} = \left(1 - \frac{\lambda_t}{\lambda_0}\right) \times 100 \quad 3.1$$

Onde  $\lambda_0$  é a absorvância inicial do efluente,  $\lambda_t$  é a absorvância da solução após a bioadsorção no tempo  $t$  (min).

### 3.2.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

As isotermas foram construídas em diferentes concentrações (10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>), utilizando os dados de tempo de equilíbrio fornecidos pelos ensaios de cinética para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C. As amostras foram centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min e o sobrenadante foi utilizado para a quantificação da concentração de corante na solução final. O mesmo ensaio foi realizado sem bioadsorvente (controle).

### 3.2.7 PRODUÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE LACASE

O fungo da podridão branca *Trametes villosa* foi empregado para a produção de lacase por fermentação em estado semi-sólido. A cepa fúngica (Laboratório de Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná) foi previamente cultivada em *potato dextrose agar* (PDA) a 28 °C por 7 dias para obtenção do inóculo viável. A lacase foi produzida em três diferentes meios de cultivos semi-sólidos todos os quais compostos por: glicose (10 g/L), peptona (0,5%), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (3 g/L), bagaço de cana (2%) e FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> (1 mM) (MATEI et al., 2020),

diferindo na adição de casca de arroz, bagaço de uva e bioissorvente com tratamento ácido (AT), conforme TABELA 7 (B12,5, B25 e B37,5).

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DOS MEIOS DE CULTIVO PARA PRODUÇÃO DE LACASE

MEIO	Casca de arroz (g)	Bagaço de uva (g)	Bioissorvente (g)	Bagaço de cana (g)
<b>B12,5</b>	0,25	x	0,125	0,5
<b>B25</b>	x	0,125	0,25	0,5
<b>B37,5</b>	x	x	0,375	0,5

Em B12,5 adicionou-se casca de arroz (0,25 g) e bioissorvente AT (0,125 g); B25 foi adicionado de bagaço de uva (0,125 g) e bioissorvente AT (0,25 g); em B37,5 somente o bioissorvente AT (0,375 g) foi adicionado, totalizando 25 mL de solução aquosa em todos os cultivos. Nos meios previamente autoclavados, foram adicionados três discos miceliais (12 mm diâmetro) do inóculo viável e os cultivos foram mantidos a 28 °C por 7 dias (MATEI et al., 2020).

O extrato bruto para quantificação da lacase foi filtrado e centrifugado (10.000 rpm durante 10 minutos). A atividade de lacase do extrato bruto foi determinada em espectrofotômetro a 420 nm ( $\epsilon_{420} = 3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pelo monitoramento da oxidação do ABTS em tampão acetato (50 mM, pH 5.0) depois de 5 min de reação a 40 °C (SHIN; LEE, 2000). Uma unidade de atividade (U) foi definida como a quantidade de enzima necessária para transformar 1  $\mu\text{mol}$  de ABTS por minuto.

### 3.2.8 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE ESTÁTISTICA

Os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão e a análise estatística foi realizada usando o software Origin <sup>TM</sup> 8.5 / 2010. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram utilizados para identificar diferenças significativas entre as médias ( $p \leq 0,05$ ).

A modelagem cinética foi realizada com a aplicação de equações não linearizadas encontradas na TABELA 2 (a). Os modelos da TABELA 2(b) foram utilizados para analisar o equilíbrio da biossorção dos corantes em semente de açaí. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados com as equações da TABELA 2 (c). Os dados experimentais foram ajustados para modelos não lineares usando o software Origin <sup>TM</sup> 8.5 / 2010. O melhor ajuste foi determinado com base no coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.3.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DA SEMENTE (MEV/EDS)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biossorvente revelou três estruturas diferentes. A FIGURA 13 (d) apresenta as três estruturas da semente após o tratamento ácido com aproximação de 100x, na FIGURA 13(e) foi utilizada uma aproximação de 500x para uma estrutura que foi associada à E1, a FIGURA 13(f) foi associada à E2 (500x) e a FIGURA 13(g) foi associada à E3 (500x).

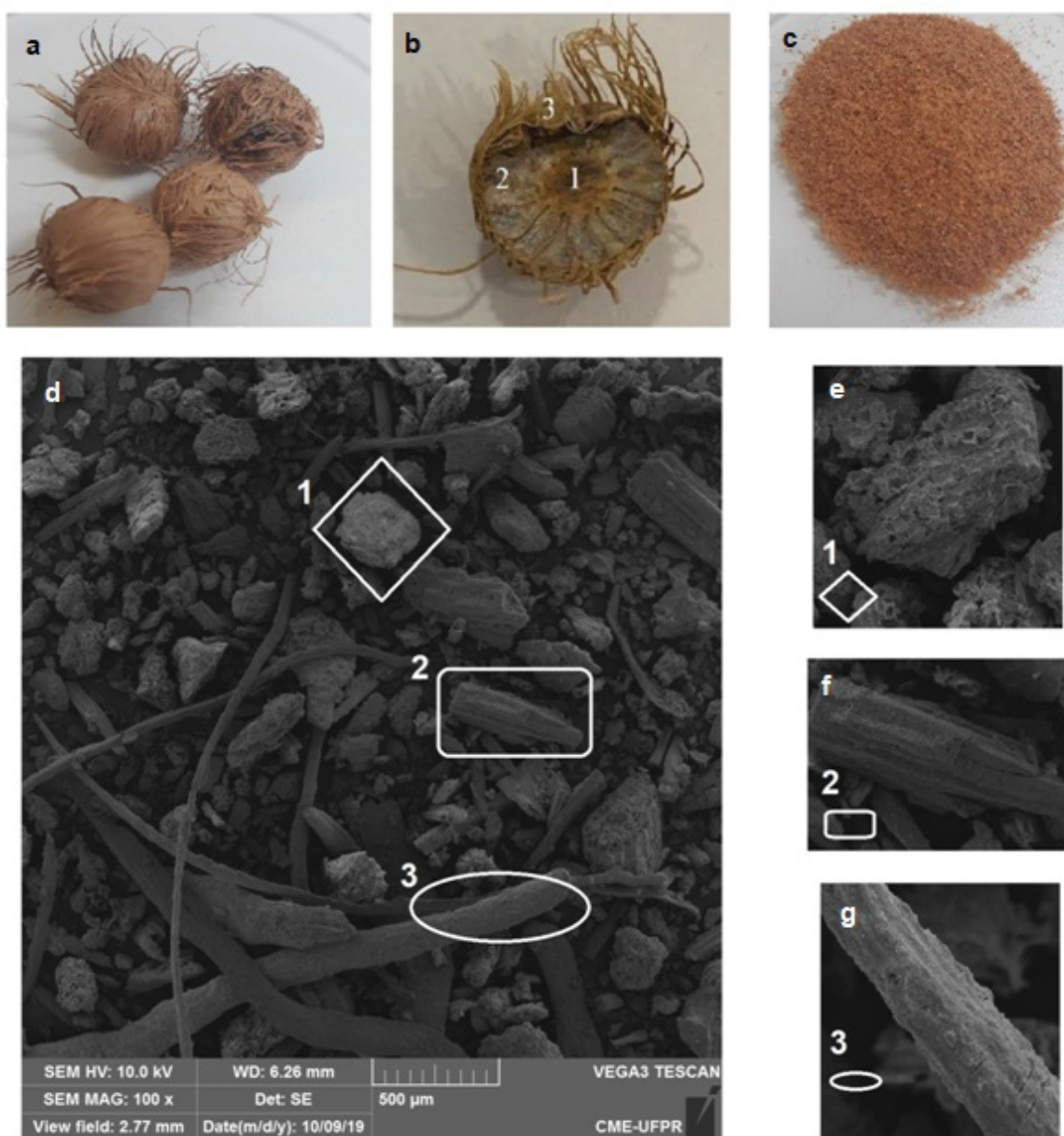
A composição de cada fração foi analisada por Energia dispersiva (EDS), antes da biossorção, sem (ST) e com tratamento (AT), após a biossorção com o corante amarelo (AY), vermelho (AR) e com a mistura dos dois corantes (MIX) na

semente modificada quimicamente. Foi verificado que mais de 95% da composição é representada por Carbono e Oxigênio. Esse resultado é esperado pela estrutura orgânica da semente, rica em lignina e celulose (GONÇALVES JUNIOR et al., 2016) e também pela composição química dos corantes.

A E1 apresentou Potássio em sua composição antes da modificação química, porém o mesmo não foi identificado nas outras partes da semente. Resultado este que corrobora com os dados obtidos por Castro et al. (2019), cujo estudo identificou a presença de Potássio (K) e Enxofre (S) nas sementes de açaí *in natura*. A E3 apresentou Silício em sua composição, enquanto que as frações internas da semente (1 e 2) não apresentaram esse elemento. Costa e Lima (2017) analisaram os grupos funcionais da semente do açaí e também identificaram pequenas concentrações de Silício além de Enxofre, Potássio e Cálcio. Esses elementos identificados nas frações da semente de açaí já eram previstos. Isso porque, além de serem encontrados na maioria das sementes de diferentes plantas e frutos esses elementos são fundamentais para o crescimento inicial, produtividade e proteção da integridade interna ou externa das plantas e frutos (TRIPATHI et al., 2014).



FIGURA 13 - SEMENTE DO AÇAÍ INTEGRAL (a), CORTADA AO MEIO (b) E TRITURADA (c). MEV DA SEMENTE DE AÇAÍ COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) 100x (d), ESTRUTURAS E1 (e), E2 (f) e E3 (g) (500x)



FONTE: o Autor (2021)

Uma pequena quantidade de cloro foi observada na semente AT antes da biossorção, possivelmente resultante do tratamento ácido realizado no biossorvente. Apesar disso, o cloro não foi identificado nas amostras após o processo de adsorção

(exceto para a E1 após a biossorção com AY), indicando que esse elemento foi desorvido ou reagiu com algum componente da solução.

TABELA 8 - EDS DA SEMENTE DE AÇAÍ COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) ANTES DA BIODSORÇÃO E APÓS A BIODSORÇÃO COM CORANTE ACID YELLOW (AY), ACID RED (AR) E SOLUÇÃO BINÁRIA (MIX)

	% E1					% E2					% E3				
	ST	AT	AY	AR	MIX	ST	AT	AY	AR	MIX	ST	AT	AY	AR	MIX
C	62,92	60,94	57,95	62,71	63,88	60,12	58,88	53,94	58,41	55,87	62,97	61,13	62,66	65,66	60,09
O	33,57	35,73	37,47	33,65	34,66	36,17	38,06	43,97	35,35	37,04	33,29	34,65	33,8	29,96	34,77
N	2,5	2,89	3,91	3,29	1,46	3,41	2,22	2,08	6,02	6,86	2,89	2,85	3,11	2,74	4,16
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85	1,19	0,43	1,16	0,86
S	0,27	0,1	0,27	0,35	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	0,34	0,12
Cl	-	0,2	0,21	-	-	-	0,84	-	-	-	-	0,18	-	-	-
P	-	0,15	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-
K	0,74														
CO	96,49	96,67	95,42	96,36	98,54	96,29	96,94	97,92	93,76	92,91	96,26	95,78	96,46	95,62	94,86
CO <sub>M</sub>	96,70					95,56					95,80				

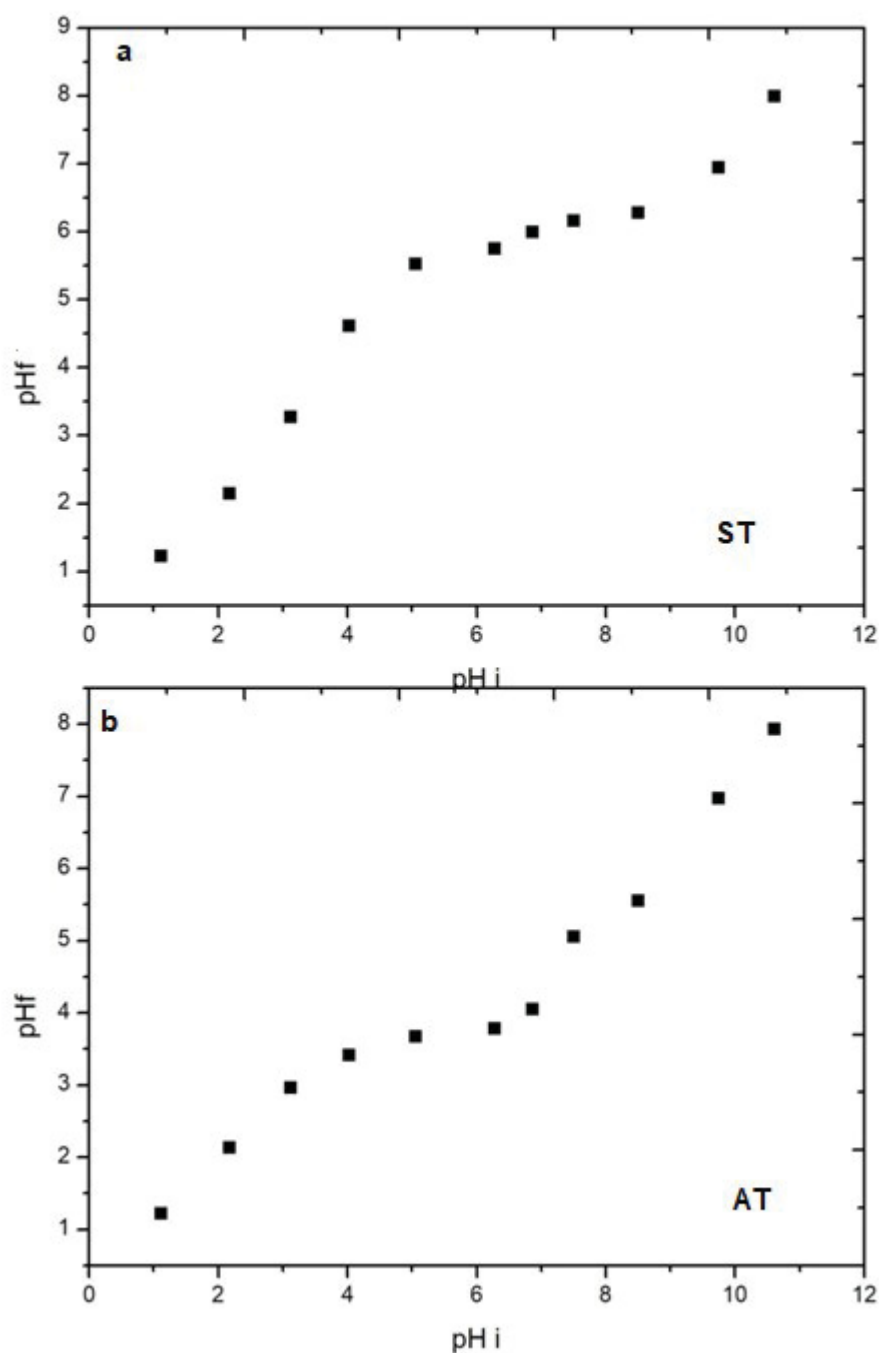
Foi observado um aumento de Enxofre na E1 e o aparecimento desse composto nas estruturas E2 e E3 após a adsorção. Além disso, também foi verificado um aumento da concentração de Nitrogênio, principalmente na E2 após a biossorção utilizando corante AR e MIX. Esse resultado está relacionado com o corante biossorvido no sólido devido à presença desses compostos na molécula dos corantes.

### 3.3.2 PONTO DE CARGA ZERO (PZC), EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BIODSORVENTE

O pH da solução é um parâmetro importante, pois pode influenciar diretamente na interação dos grupos funcionais do biossorvente bem como na solubilidade do adsorvato. O ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) tem como objetivo

demonstrar o pH no qual a superfície do bioissorvente tem uma carga neutra. O gráfico  $pH_i$  versus  $pH_f$  (FIGURA 14) forneceu que o  $pH_{PZC}$  do bioissorvente sem tratamento foi de 5,94 e após o tratamento ácido foi 3,62. A partir desses valores de ponto de carga zero é possível inferir como a superfície do bioissorvente se comporta em determinada solução. Em soluções aquosas com pH abaixo do  $pH_{PZC}$ , a adsorção de aniões é favorecida devido a carga positiva da superfície do bioissorvente nesse valor de pH. Já em soluções com pH mais alto que o  $pH_{PZC}$ , a superfície do bioissorvente estará carregada negativamente e portanto irá atrair substâncias catiônicas (REGALBUTO; ROBLES, 2004). Gonçalves Junior et al. (2016) avaliaram o  $pH_{PZC}$  do epicarpo do açaí e obtiveram valor similar 5,09.

FIGURA 14 - GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO BIOSORVENTE SEM TRATAMENTO(a) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (b)

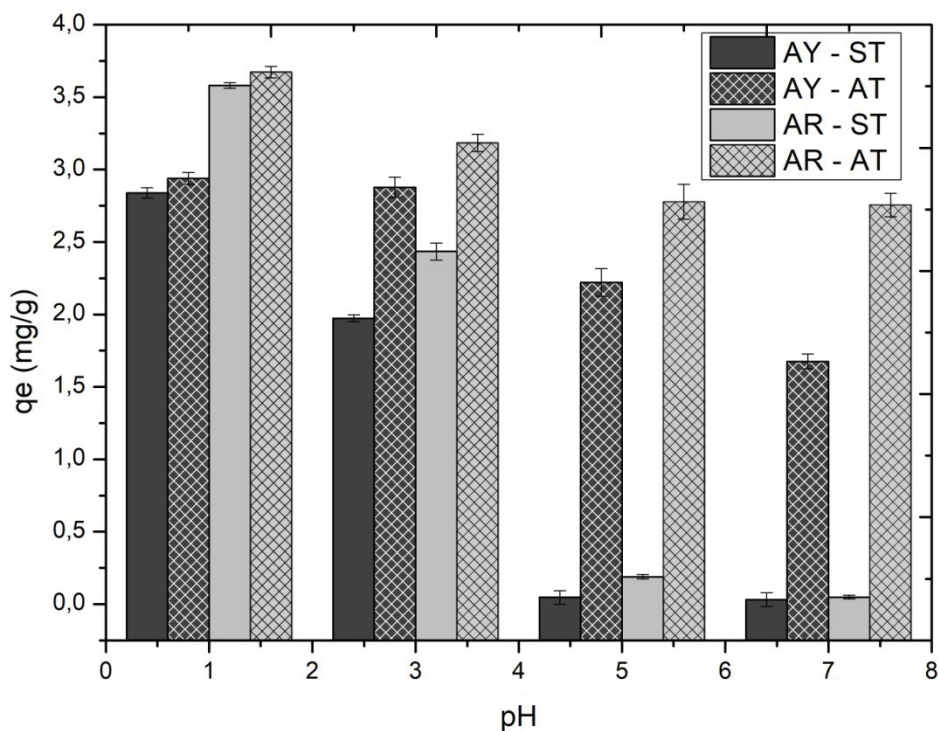


Com o objetivo de avaliar a condição de pH que favorece a biossorção, a variação do pH da solução foi avaliada na faixa de 1 a 7, para a semente com e sem tratamento ácido. Verificou-se que o aumento do pH resultou em uma diminuição da capacidade de biossorção ( $q_e$ ) para os dois corantes estudados, principalmente para

o bioissorvente sem tratamento (ST), FIGURA 15. A redução do pH de 7 para 1 resultou em um aumento de mais 97% da capacidade de bioissorção dos corantes AY e AR para o bioissorvente ST. O pH da solução está diretamente relacionado com a natureza do sorbato e do bioissorvente. Errais et al. (2011) observaram que o pH 2.0 foi a melhor condição para bioissorção de corante aniônico em levedura residual. A mesma condição foi encontrada para a adsorção de corantes ácidos em *acid treated okara* (GAO et al., 2011). Por outro lado, a adsorção de corantes básicos em levedura apresentou maior capacidade na faixa de pH 4-10 (WU et al., 2011).

O tratamento ácido resultou em um efeito positivo na bioissorção dos corantes AY e AR. Observou-se que 53% do corante amarelo foi removido pela bioissorção com a semente sem tratamento (ST) no tempo de 180 minutos (100 rpm; pH 3 e 20 °C). Enquanto que, nessa mesma condição de operação, observou-se uma remoção de 77% para adsorção com o bioissorvente após tratamento ácido (AT). Em termos de capacidade de adsorção ( $q_e$ ) isso representa uma capacidade 46% maior após a modificação química. Resultado semelhante foi encontrado para o corante AR (180 minutos; pH 3; 20 °C e 100 rpm), o bioissorvente sem tratamento reduziu 46% do corante em solução e após a modificação química mais de 61% do corante foi removido, resultando em um aumento de 32% na capacidade de bioissorção. A redução do pH 3 para 1 não apresentou diferença significativa para o corante amarelo, enquanto que quando utilizando o corante vermelho um aumento de 13% na capacidade de bioissorção foi observado para o bioissorvente AT.

FIGURA 15 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO ( $q_e$ ) PARA OS CORANTES ACID YELLOW (AY) E ACID RED (AR) EM SEMENTES DE AÇAÍ SEM TRATAMENTO (ST) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT) COM DIFERENTES pHs DE SOLUÇÃO.



Optou-se por realizar os testes posteriores com o bioissorvente quimicamente tratado (AT) e o pH da solução igual a 3. Essa condição foi escolhida por ser abaixo do  $pH_{PZC}$  favorecendo a adsorção de corantes ácidos, além de ser menos agressivo e mais próxima das condições de um efluente real (pH 4-5), tendo em vista que o objetivo principal é propor uma alternativa para tratamento de efluentes têxteis.

### 3.3.3 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO COM OS CORANTES SINTÉTICOS

A variação da concentração da solução ( $10-50 \text{ mg L}^{-1}$ ) não apresentou mudanças no comportamento da bioissorção individual dos corantes em relação aos ajustes de modelos cinéticos, FIGURA 16. Porém, o aumento da concentração

resultou no aumento da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e também maior tempo necessário para atingir o equilíbrio. O tempo de equilíbrio cinético com o corante amarelo foi de 30 minutos para concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  ( $q_e = 1,40 \text{ mg g}^{-1}$ ) e 120 minutos para  $50 \text{ mg L}^{-1}$  ( $q_e = 7,54 \text{ mg g}^{-1}$ ). Cerca de 50-60% do corante AY foi removido nos primeiros 15 minutos e foi observada uma remoção de 55-75% no tempo de equilíbrio.

A biossorção atingiu o equilíbrio cinético em 30 minutos para o corante vermelho com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo que a remoção nos primeiros 15 minutos foi de 75% e atingiu o equilíbrio com 30 minutos removendo cerca de 88% ( $q_e = 1,76 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para a solução mais concentrada ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) 48% do corante foi removido nos primeiros 15 minutos de adsorção, o tempo de equilíbrio cinético foi alcançado aos 45 minutos removendo aproximadamente 64% do corante ( $q_e = 6,33 \text{ mg g}^{-1}$ ). Além disso, foi observado que a capacidade de adsorção do corante AY é menor em relação ao AR quando a solução é menos concentrada, porém, na condição de maior concentração a capacidade de adsorção do AY foi maior que do corante AR.

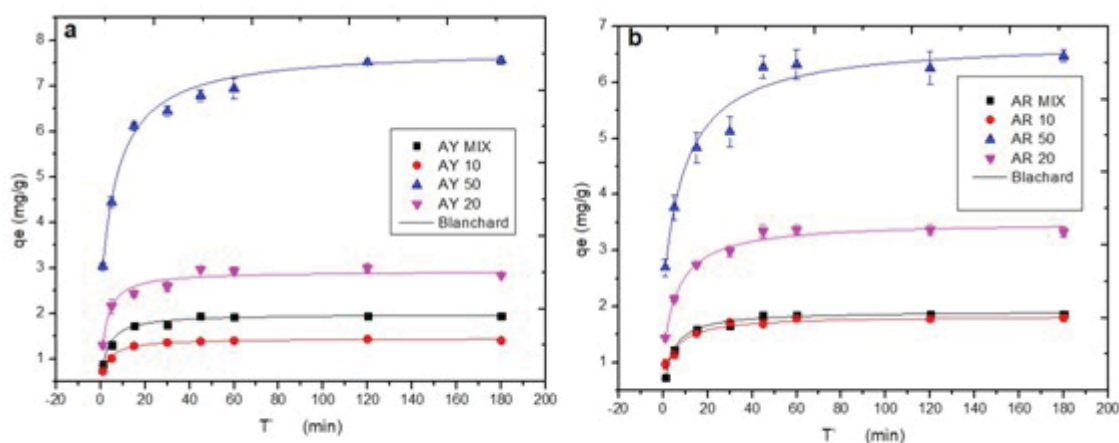
Wu et al. (2011) ao estudar a remoção dos corantes *Basic Violet 5BN* e *Basic Green* em levedura residual também verificaram uma diminuição da taxa de adsorção e um aumento no tempo necessário para alcançar equilíbrio com o aumento da concentração inicial, para os dois corantes estudados. Resultado similar foi encontrado por Castro et al. (2017) ao verificar que os corantes anionicos apresentaram maior capacidade de biossorção em leveduras residuais para menores concentrações iniciais da solução. Os autores relacionaram o fato com a possível saturação dos sítios ativos do biossorvente em soluções mais concentradas. Por outro lado, Errais et al. (2011) ao avaliar a adsorção de corantes anionicos em argila observaram um aumento da capacidade e também na velocidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de corante. Esse resultado pode ser relacionado com a diferença da natureza e superfície do biossorvente, o qual pode fornecer mecanismos de adsorção diferentes.

A interação resultante da mistura binária demonstrou um efeito benéfico, aumentando a capacidade de adsorção para os dois corantes. Em contrapartida, observa-se um tempo maior para atingir o equilíbrio (45 minutos). Esse aumento



pode ser relacionado com o fato da solução conter maior concentração total de corantes ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) aumentando a resistência, tendo em vista que para as soluções individuais contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  também foi necessário 45 minutos para que o equilíbrio cinético fosse alcançado. Na solução binária dos corantes *Acid Blue 127* e *Acid Yellow 17*, também ocorreu uma maior remoção dos corantes quando comparado com as soluções separadas, utilizando flyash como adsorvente. Os autores sugerem que os corantes não competem um com o outro e são adsorvidos em diferentes sítios de ligação, o que resulta em um aumento na capacidade adsorção quando utilizado a mesma concentração inicial (ATUN et al., 2019)

FIGURA 16 - CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DO CORANTE ACID YELLOW (AY) E ACID RED (AR) REALIZADAS A  $20^\circ \text{C}$  E 100 rpm



Verificou-se que o melhor ajuste dos dados foi para o modelo de três parâmetros Blanchard (BTP) apresentando  $R^2$  entre 0,966 (AR  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,996 (MIX AR  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), TABELA 9. Ao avaliar os parâmetros desse modelo, é possível observar que o aumento da concentração dos corantes resulta em menores valores de  $k_4$ . Infere-se que a resistência aumenta com o aumento da concentração reduzindo a velocidade de adsorção, justificando o maior tempo para atingir o equilíbrio. O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) também apresentou bons ajustes, mas a inclusão do terceiro parâmetro (BTP) forneceu valores teóricos mais próximos aos encontrados experimentalmente.



TABELA 9 - AJUSTE DOS DADOS DE BIORSORÇÃO DOS CORANTES AY E AR EM SEMENTE DE AÇAÍ AOS MODELOS CINÉTICOS

<b>Blanchard</b>	<b>k<sub>4</sub></b>	<b>q<sub>4</sub></b>	<b>a<sub>4</sub></b>		<b>R<sup>2</sup></b>	
AR 50	0,02±0,01	6,75±0,17	0,22±0,01	-	0,98	-
AR 10	0,15±0,02	1,84±0,03	0,91±0,13	-	0,97	-
AR MIX 10	0,16±0,03	1,92±0,02	0,67±0,03	-	0,99	-
AY 50	0,02±3x10 <sup>-3</sup>	7,82±0,08	0,19±0,01	-	0,99	-
AY 10	0,24±0,05	1,45±0,01	1,07±0,06	-	0,99	-
AY MIX 10	0,20±0,04	1,99±0,03	0,70±0,11	-	0,97	-
<b>Pseudo 2º ordem</b>	<b>k<sub>2</sub></b>	<b>q<sub>e</sub></b>			<b>R<sup>2</sup></b>	
AR 50	0,09±0,02	6,32±0,24	-	-	0,89	-
AR 10	0,21±0,04	1,80±0,04	-	-	0,89	-
AR MIX 10	0,31±0,03	1,88±0,02	-	-	0,99	-
AY 50	0,06±0,02	7,48±0,20	-	-	0,93	-
AY 10	0,63±0,10	1,42±0,02	-	-	0,96	-
AY MIX 10	0,36±0,07	1,92±0,03	-	-	0,94	-
<b>Pseudo 1º ordem</b>	<b>k<sub>1</sub></b>	<b>q<sub>e</sub></b>			<b>R<sup>2</sup></b>	
AR 50	0,39±0,14	6,07±0,34	-	-	0,74	-
AR 10	0,15±0,02	1,72±0,05	-	-	0,65	-
AR MIX 10	0,44±0,08	1,83±0,04	-	-	0,94	-
AY 50	0,34±0,12	7,19±0,30	-	-	0,77	-
AY 10	0,66±0,16	1,38±0,03	-	-	0,82	-
AY MIX 10	0,64±0,20	1,80±0,05	-	-	0,75	-
<b>Difusão Intrapartícula</b>	<b>k<sub>d1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>k<sub>d2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>R1<sup>2</sup></b>	<b>R2<sup>2</sup></b>
AR 50	2,22±0,27	0,59±0,10	6,07±0,12	0,02±5x10 <sup>-3</sup>	0,92	0,71
AR 10	0,79±0,13	0,19±0,03	1,59±0,05	0,02±5x10 <sup>-3</sup>	0,92	0,64
AR MIX 10	0,43±0,07	0,31±0,04	1,82±0,01	0,03±9x10 <sup>-4</sup>	0,97	0,80
AY 50	1,98±0,06	1,07±0,02	5,45±0,09	0,19±0,01	0,99	0,99
AY 10	1,15±0,02	0,03±3x10 <sup>-3</sup>	1,31±0,01	0,01±2x10 <sup>-3</sup>	0,98	0,94
AY MIX 10	0,61±0,04	0,29±0,01	1,44±0,11	0,07±0,02	0,99	0,80

NOTA: AR 50: *Acid Red* 50 mg L<sup>-1</sup>; AR 10: *Acid Red* 10 mg L<sup>-1</sup>, AY 50: *Acid Yellow* 50 mg L<sup>-1</sup> e AY 10: *Acid Yellow* 10 mg L<sup>-1</sup>, MIX: solução binária, a<sub>4</sub> e k<sub>4</sub>: parâmetro de Blanchard parameters; q<sub>4</sub>: máxima capacidade de adsorção teórica (mg g<sup>-1</sup>); R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação; k<sub>2</sub>: constante cinética (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>); k<sub>1</sub>: constante cinética (min<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>); k<sub>d1</sub> e k<sub>d2</sub>: coeficiente de difusão intrapartícula (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-0.5</sup>); C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>: constante de difusão na camada limite (mg g<sup>-1</sup>).

O modelo de difusão intrapartícula indicou que a etapa de difusão dentro da partícula não limitou o processo. O gráfico  $q_e$  versus  $t^{0,5}$  apresentou duas regiões lineares e o coeficiente linear do primeiro segmento diferente de zero. O valor  $k_d$  é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula (Tabela 8); assim, quanto maior o valor desse coeficiente, menor é a resistência da massa e mais rápido ocorre a adsorção. O valor C é uma constante associada à camada limite. Portanto, quanto maior o valor de C, maior o efeito da camada limite. A primeira etapa apresentou a constante da taxa de adsorção menor que a segunda etapa ( $k_{d1} < k_{d2}$ ) e a constante C teve efeito oposto (os valores foram maiores na segunda etapa ( $C_1 > C_2$ )). Além disso, os valores das duas constantes ( $k_d$  e C) foram maiores com o aumento da concentração inicial. Os resultados sugeriram que o aumento da concentração promove um aumento na taxa de adsorção e conseqüentemente um aumento na espessura da camada limite.

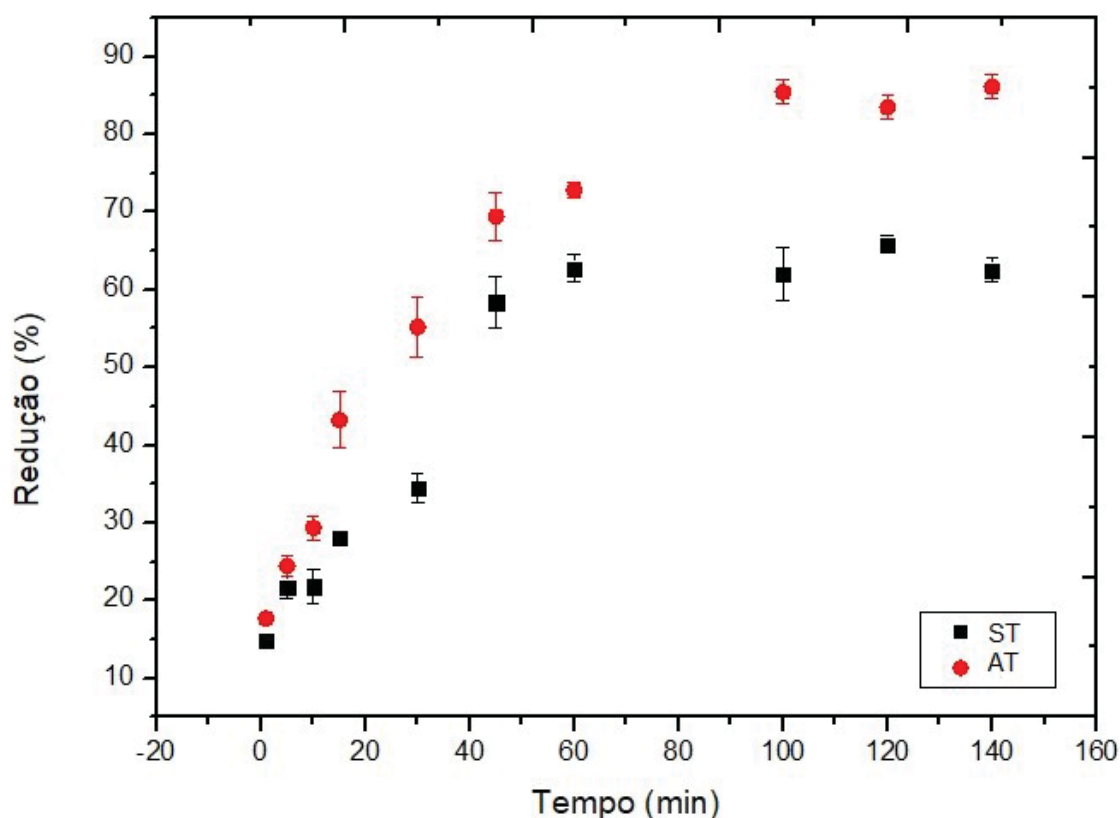
### 3.3.4 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO COM EFLUENTE TÊXTIL

Os ensaios realizados com o efluente têxtil também apresentaram resultados positivos, Figura 17. A adsorção com o bioissorvente sem tratamento (ST) atingiu o equilíbrio em 60 min (redução > 60%). Ao passo que ao usar o bioissorvente com tratamento ácido o tempo de equilíbrio foi de 100 minutos com uma redução de mais de 87% da coloração. O tempo de equilíbrio mais longo, quando usando o bioissorvente quimicamente modificado, pode estar relacionado com o aumento da capacidade de adsorção. Tendo em vista que é necessário mais tempo para adsorver uma carga maior.

Além disso, o pH da solução é sempre um fator importante a ser analisado. Sendo que o pH final do efluente após bioissorção com o bioissorvente sem tratamento não sofreu alteração, permanecendo em 5,5. Ao passo que ao usar o bioissorvente com tratamento ácido houve uma ligeira redução do pH para 5. Esse resultado corrobora com os ensaios com soluções de corante sintéticas, onde foi possível concluir que a capacidade de bioissorção aumenta com a redução do pH.

Observa-se ainda, que para o bioissorvente sem tratamento, o pH da solução estava abaixo ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,94$ ) favorecendo a adsorção de ânions. Enquanto que para o bioissorvente com tratamento ácido foi favorecido a adsorção de cátions pois o  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,63$ .

FIGURA 17 - CINÉTICA DE REDUÇÃO (%) DA COR DO EFLUENTE TÊXTIL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE BIOSSORÇÃO EM SEMENTE DE AÇAÍ SEM TRATAMENTO (ST) E COM TRATAMENTO ÁCIDO (AT)



### 3.3.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

A influência da temperatura foi avaliada em 20, 30 e 40 °C. Verificou-se que há uma melhora na bioissorção quando o processo é realizado na condição de maior temperatura (40 °C),

FIGURA 18. A capacidade de biossorção do corante AY foi de 8 a 17% maior para a temperatura de 40 °C quando comparada com a biossorção realizada a 20 °C. Para a adsorção do corante AR esse efeito foi ainda mais pronunciado, resultando em um aumento de 18 a 33% da capacidade de biossorção a 40 °C em comparação com o resultado encontrado a 20 °C.

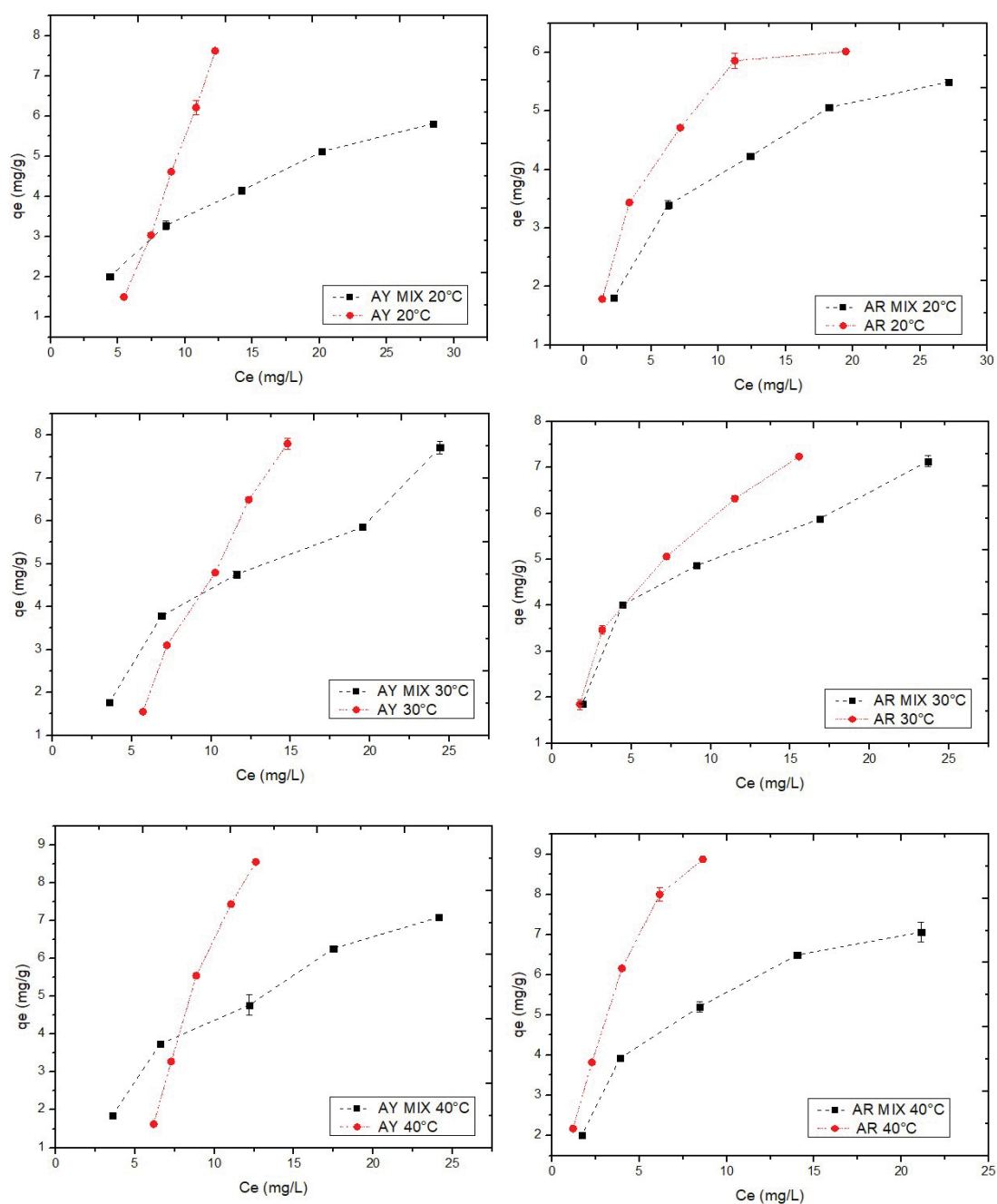
Os ensaios realizados com a solução binária (AY+AR) demonstraram que há interação entre os corantes as quais modificam os mecanismos de biossorção, principalmente para as condições onde a solução inicial é mais concentrada. Observou-se uma redução da capacidade de adsorção do corante AY quando comparando o processo realizado com a solução binária à solução do componente individual. Em contra partida, esse resultado não foi tão pronunciado para o corante AR em solução binária, o qual para a temperatura de 40 °C apresentou uma melhora da capacidade de biossorção quando comparada à solução do corante individual.

Observa-se que a maneira que ocorre a biossorção é diferente para os corantes AY e AR em solução individual. A biossorção do corante *Acid Yellow* aumenta de uma maneira linear com o aumento da concentração inicial (isoterma tipo C - multicamada), enquanto que a biossorção do corante AR apresentou um comportamento de isoterma tipo L, curva côncava, típico de adsorção monocamada. Isso pode ser verificado pelos ajustes com os modelos de isotermas (TABELA 9 e TABELA 10), tendo em vista que a biossorção do corante AY apresentou boa correlação para o modelo de Freundlich e a isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste em relação ao modelo de Freundlich para o corante AR.

As TABELAS 9 e 10 apresentam os parâmetros de isotermas para os corantes AY e AR em solução individual e binária, respectivamente. Os dados experimentais, para os dois corantes, apresentaram bons ajustes para o modelo de Sips. Esse resultado é explicado pois o modelo é proposto com base nos modelos de Langmuir e de Freundlich, Para tal, é necessário avaliar os parâmetros ( $K_s$  e  $s$ ). Quando o exponencial ( $s$ ) é igual a 1 a equação de Sips é reduzida ao modelo de Langmuir e quando o valor de  $K_s \ll 1$  a equação é reduzida ao modelo de Freundlich. Assim, analisando os valores encontrados para  $K_s$ (AY) verificou-se que o ajuste corrobora com o bom ajuste do modelo de Freundlich, porém isso não é observado para a adsorção do corante AY MIX, inferindo que houve diferença nos mecanismos

de bioadsorção resultante da interação entre os corantes. De maneira análoga, analisando o exponencial de Sips fornecido para a bioadsorção do corante AR, os valores encontrados estão próximos de 1, indicando adsorção em monocamada (Langmuir). A adsorção em solução binária (AR MIX) resultou na alteração dos valores dos parâmetros, mas os mecanismos foram similares à adsorção com a solução individual.

FIGURA 18 - ISOTERMA DE BIOSSORÇÃO DOS CORANTES ACID YELLOW (AY) E ACID RED (AR) NAS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40 °C (SINGLE E SOLUÇÃO BINÁRIA)



Através da análise do parâmetro  $n$  de Freundlich inferiu-se que a biossorção dos corantes (AY, AY MIX, AR e AR MIX) foi favorável, pois em todas as condições estudadas os valores encontrados para esse parâmetro estavam entre 0 e 1. Além disso, as constantes de adsorção do corante AY MIX, AR e AR MIX obtidas pelo modelo de Langmuir foram utilizadas para calcular o fator de separação  $R_L$  e

verificou-se que o a biossorção foi favorável ( $0 < R_L < 1$ ) em todas as condições de temperatura avaliadas. Esse parâmetro não foi calculado para a biossorção do corante AY em semente de açaí pois não apresentou um bom ajuste para esse modelo.

A constante  $b$  do modelo de Temkin está relacionada com o calor de adsorção. Os valores obtidos para essa constante foram positivos para os dois corantes estudados, sugerindo que o processo é exotérmico. Observa-se que para a adsorção em solução individual do corante AY essa constante ( $b$ ) apresenta valores maiores quando comparada à biossorção em solução binária AY MIX.

TABELA 10 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DA BIORSORÇÃO DOS CORANTES AY E AY MIX EM SEMENTES DE AÇAÍ

T (°C)	20			30			40		
AY									
Modelo	R			R			R		
Sips	0,999	Ks	$0,001 \pm 1,80 \times 10^{-4}$	0,998	Ks	$0,002 \pm 4,46 \times 10^{-4}$	0,998	Ks	$8,76 \times 10^{-6} \pm 4,06 \times 10^{-6}$
		s	$2,77 \pm 0,149$		s	$2,463 \pm 0,452$		s	$5,566 \pm 0,274$
		q <sub>max</sub>	$15,023 \pm 1,605$		q <sub>max</sub>	$13,330 \pm 7,747$		q <sub>max</sub>	$9,021 \pm 0,425$
Langmuir	DC	q <sub>max</sub>	-	DC	q <sub>max</sub>	-	DC	q <sub>max</sub>	-
		kl	-		kl	-		kl	-
		R <sub>L</sub>	-		R <sub>L</sub>	-		R <sub>L</sub>	-
Freundlich	0,993	Kf	$0,067 \pm 0,016$	0,997	Kf	$0,060 \pm 0,013$	0,854	Kf	$0,014 \pm 0,009$
		n	$0,523 \pm 0,030$		N	$0,532 \pm 0,024$		N	$0,383 \pm 0,049$
Temkin	0,973	b	$7,419 \pm 0,614$	0,999	b	$5,543 \pm 0,107$	0,997	b	$10,357 \pm 0,295$
		At	$0,219 \pm 0,0113$		At	$0,232 \pm 0,004$		At	$0,189 \pm 0,001$
Dubinin	0,994	q <sub>max</sub>	$270,060 \pm 13,440$		q <sub>max</sub>	$196,118 \pm 8,920$	0,864	q <sub>max</sub>	$132,024 \pm 24,320$
		K <sub>DR</sub>	$0,015 \pm 7,58 \times 10^{-4}$		K <sub>DR</sub>	$0,013 \pm 6,42 \times 10^{-4}$		K <sub>DR</sub>	$0,018 \pm 0,002$
		E	5,826		E	6,079		E	5,307
AY MIX									
Sips	0,992	Ks	$0,024 \pm 0,013$	0,978	Ks	$0,041 \pm 0,017$	0,995	Ks	$0,0398 \pm 0,013$
		s	$1,366 \pm 0,337$		s	$1,638 \pm 0,507$		s	$1,676 \pm 0,271$
		q <sub>max</sub>	$8,310 \pm 1,635$		q <sub>max</sub>	$7,125 \pm 1,433$		q <sub>max</sub>	$7,601 \pm 0,595$
Langmuir	0,991	ql	$11,797 \pm 0,922$	0,975	Ql	$13,298 \pm 2,229$	0,988	Ql	$11,955 \pm 1,273$
		kl	$0,035 \pm 0,005$		Kl	$0,043 \pm 0,009$		Kl	$0,063 \pm 0,0136$
		R <sub>L</sub>	0,739		R <sub>L</sub>	0,698		R <sub>L</sub>	0,613
Freundlich	0,979	Kf	$0,753 \pm 0,099$	0,963	Kf	$0,706 \pm 0,069$	0,971	Kf	$1,061 \pm 0,221$
		n	$0,618 \pm 0,044$		n	$0,727 \pm 0,049$		n	$0,619 \pm 0,073$
Temkin	0,996	b	$2,725 \pm 0,084$	0,988	b	$2,526 \pm 0,140$	0,998	B	$2,723 \pm 0,065$
		At	$0,303 \pm 0,015$		At	$0,562 \pm 0,027$		At	$0,573 \pm 0,028$
Dubinin	0,989	q <sub>max</sub>	$0,163 \pm 0,031$	0,968	q <sub>max</sub>	$0,396 \pm 0,108$	0,976	q <sub>max</sub>	$0,274 \pm 0,091$
		K <sub>DR</sub>	$0,005 \pm 3,17 \times 10^{-4}$		K <sub>DR</sub>	$0,006 \pm 3,64 \times 10^{-4}$		K <sub>DR</sub>	$0,005 \pm 5,36 \times 10^{-4}$
		E	10,553		E	9,432		E	10,133



TABELA 11 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DA BIOSSORÇÃO DOS CORANTES AR E AR MIX EM SEMENTES DE AÇAÍ

T (°C)	20			30			40		
	AR								
ModelO	R			R			R		
Sips	0,999	Ks	0,258±0,010	0,998	Ks	0,107±0,021	0,994	Ks	0,150±0,015
		s	1,109±0,059		s	0,776±0,189		S	1,233±0,145
		q <sub>max</sub>	6,885±0,133		q <sub>max</sub>	15,274±5,630		q <sub>max</sub>	13,151±1,852
Langmuir	0,999	q <sub>max</sub>	7,164±0,060	0,998	q <sub>max</sub>	11,44±0,254	0,991	q <sub>max</sub>	17,706±1,720
		kl	0,271±0,007		kl	0,111±1,720		kl	0,121±0,016
		R <sub>L</sub>	0,270		R <sub>L</sub>	0,474		R <sub>L</sub>	0,452
Freundlich	0,973	Kf	2,182±0,152	0,997	Kf	1,989±0,089	0,966	Kf	2,182±0,152
		n	0,674±0,054		n	0,471±0,016		n	0,674±0,054
Temkin	0,996	B	1,508±0,049	0,994	b	2,728±0,108	0,964	b	3,377±0,326
		At	2,833±0,293		At	0,0913±0,094		At	1,422±0,171
Dubinin	0,979	q <sub>max</sub>	0,054±0,008		q <sub>max</sub>	0,142±0,010	0,975	q <sub>max</sub>	0,557±0,161
			0,002±2,08x10 <sup>-4</sup>	0,998		0,003±9,84x10 <sup>-5</sup>			0,004±2,95x10 <sup>-4</sup>
		K <sub>DR</sub>			K <sub>DR</sub>			K <sub>DR</sub>	
		E	14,086		E	12,127		E	10,898
	AR MIX								
Sips	0,998	Ks	0,137±0,012	0,997	Ks	0,140±0,010	0,999	Ks	0,178±0,006
		s	0,896±0,137		S	1,716±0,125		s	1,294±0,083
		q <sub>max</sub>	8,743±1,324		q <sub>max</sub>	6,216±0,189		q <sub>max</sub>	7,677±0,281
Langmuir	0,999	q <sub>max</sub>	7,948±0,134	0,963	q <sub>max</sub>	8,280±0,920	0,995	q <sub>max</sub>	9,254±0,381
		kl	0,140±0,008		kl	0,161±0,031		kl	0,170±0,015
		R <sub>L</sub>	0,416		R <sub>L</sub>	0,384		R <sub>L</sub>	0,371
Freundlich	0,991	Kf	1,409±0,135	0,903	Kf	1,416±0,199	0,972	Kf	1,626±0,172
		n	0,468±0,032		n	0,519±0,070		n	0,528±0,047
Temkin	0,999	B	1,808±0,034	0,974	B	1,943±0,160	0,998	b	2,129±0,042
		At	1,254±0,066		At	1,389±0,162		At	1,525±0,054
Dubinin	0,994	q <sub>max</sub>	0,084±0,011	0,916	q <sub>max</sub>	0,131±0,051	0,978	q <sub>max</sub>	0,156±0,036
			0,003±1,98x10 <sup>-4</sup>			0,004±4,92x10 <sup>-4</sup>			
		K <sub>DR</sub>			K <sub>DR</sub>			K <sub>DR</sub>	0,004±3,1x10 <sup>-4</sup>
		E	11,935		E	11,426		E	11,381

O modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich foi utilizado para o cálculo da energia de adsorção e verificar quando o processo é predominante químico ( $8 < E < 18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ou físico ( $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Os resultados indicaram que as forças envolvidas na biossorção do corante AY são predominantemente do tipo física, apresentando valores de  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{20^\circ\text{C}} = 5,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{30^\circ\text{C}} = 6,08 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_{40^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ao analisar a biossorção para o corante AY MIX, verifica-se um aumento na energia livre E ( $E_{20^\circ\text{C}} = 10,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{30^\circ\text{C}} = 9,43 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_{40^\circ\text{C}} = 10,13$

$\text{kJ mol}^{-1}$ ) inferindo que em solução binária a adsorção é predominantemente química. Para o corante AR a adsorção pode ser considerada predominantemente química pois apresentou valores de  $E_{20^{\circ}\text{C}}=14,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{30^{\circ}\text{C}}=12,13 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_{40^{\circ}\text{C}}=10,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Observa-se ainda que a energia livre de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura.

Para a adsorção em solução binária (AR MIX) os valores da energia livre também inferiram que o processo ocorre de maneira predominantemente química ( $E_{20^{\circ}\text{C}}=11,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{30^{\circ}\text{C}}=11,43 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_{40^{\circ}\text{C}}=11,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Observa-se que não houve grande variação na energia livre com o aumento da temperatura, porém, para as condições de 20 e 30°C os valores encontrados foram inferiores em relação ao processo realizado em solução individual. A variação na energia livre de adsorção encontrada pelo modelo de Dubinin-Radushkevich corrobora com os resultados obtidos anteriormente de os mecanismos foram modificados pela interação entre os corantes.

### 3.3.6 FATOR DE SELETIVIDADE

O fator de seletividade ( $\alpha_{AB}$ ) indica a afinidade de um composto com o adsorvente em relação ao outro composto a ser adsorvido. A seletividade de biossorção do corante AR (A) em relação a AY (B) foi calculada através da Equação 2. No início, havia uma maior afinidade de adsorção para o corante amarelo ácido ( $\alpha_{AB} = 0,88$ ; t 1 min). No entanto, após 5 minutos, a adsorção tornou-se mais seletiva para o corante vermelho ácido ( $\alpha_{AB} = 1,168$ ; t 5 min). O fator de seletividade no tempo de equilíbrio (180 minutos) também indicou que o biossorvente era mais seletivo para o corante AR em  $\alpha_{AB} = 1,82$ .

A seletividade também foi analisada de acordo com a variação de temperatura. Um aumento de temperatura foi mais favorável para a adsorção do corante AR (TABELA 12). No entanto, o aumento na concentração inicial da solução binária também aumentou a afinidade do corante AY com o biossorvente, reduzindo assim o coeficiente de seletividade para um valor próximo a 1. A afinidade do

bioissorvente foi a mesma para os dois corantes a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, indicando que não houve competição pelos locais de ligação entre os dois corantes. Esse resultado foi um fator positivo, pois o objetivo era remover os dois corantes da solução.

Estes resultados justificam os resultados encontrados nos ensaios isotérmicos. Os testes realizados na solução binária (AY + AR) mostraram que houve interação entre os corantes que modificaram os mecanismos de bioissorção principalmente para as condições em que a solução inicial estava mais concentrada. Houve uma redução na capacidade de adsorção do corante AY ao comparar o processo realizado na solução binária com o componente único. Por outro lado, esse resultado não foi tão pronunciado para o corante AR na solução binária. A temperatura de 40 ° C mostrou uma melhora na capacidade de bioissorção quando comparada à solução de corante individual.

TABELA 12 - FATOR DE SELETIVIDADE PARA A BIISSORÇÃO DA SOLUÇÃO BINÁRIA EM SEMENTE DE AÇAÍ QUIMICAMENTE MODIFICADA A 20, 30 e 40 °C,

C <sub>i</sub>	$\alpha_{AB}$ 20°C	$\alpha_{AB}$ 30°C	$\alpha_{AB}$ 40°C
10	1,80±0,03	1,97±0,01	2,28±0,02
20	1,41±0,05	1,65±0,04	1,77±0,03
30	1,17±0,05	1,30±0,06	1,57±0,02
40	1,10±0,02	1,16±0,03	1,29±0,02
50	0,99±0,05	0,95±0,14	1,14±0,15

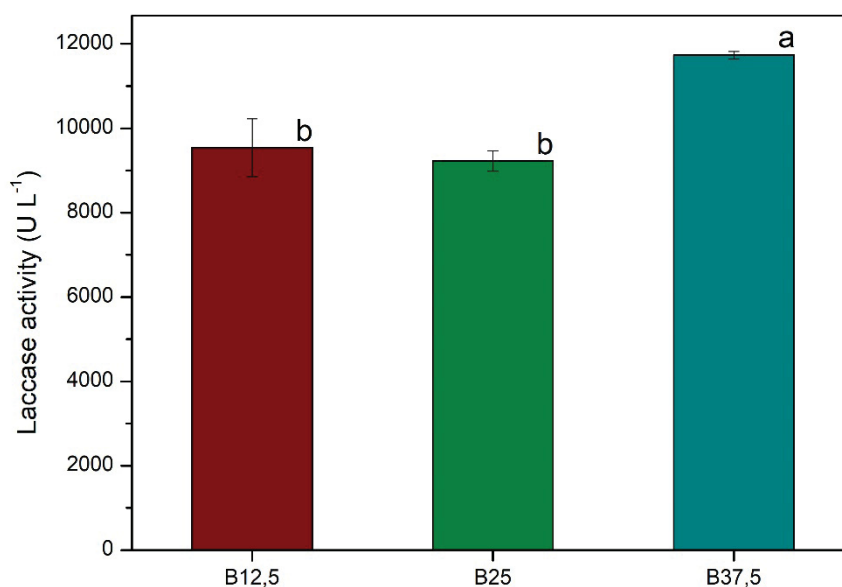
NOTA: C<sub>i</sub>: concentração inicial mg L<sup>-1</sup>;  $\alpha_{AB}$ : fator de seletividade de adsorção do corante AR em relação ao AY.

### 3.3.6 PRODUÇÃO DE LACASE

Os resultados apresentados na FIGURA 19 mostram que os três meios foram eficientes para a produção de lacase. Entretanto, o meio com maior concentração de bioissorvente (B37,5) apresentou o melhor resultado, diferindo significativamente dos demais.

Os meios de cultivo B12,5, B25 e B37,5 apresentaram, respectivamente,  $9540,45 \pm 685,21$ ,  $9229,93 \pm 236,64$  e  $11729,93 \pm 94,19$  U/L de atividade de lacase. Matei et al. (2020), obtiveram  $7942,72 \pm 418,19$  U/L ao utilizarem casca de arroz e bagaço de uva como componentes do meio de cultivo de *Trametes villosa*. Após a substituição do bagaço de uva por bioissorvente residual (B12,5) em um meio similar ao que foi usado por Matei et al. (2020) ocorreu um aumento de 17% na atividade de lacase. Em B25, quando o bioissorvente residual substituiu a casca de arroz foi observado um aumento de 14% na atividade de lacase em relação ao valor obtido pelos mesmos autores. A substituição da casca de arroz e bagaço de uva pelo bioissorvente residual em B37,5, promoveu um aumento significativo de 32% na atividade de lacase em relação aos outros meios testados.

FIGURA 19 - PRODUÇÃO DE LACASE POR *Trametes villosa* UTILIZANDO BIOISSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NO MEIO.



A natureza do substrato é um parâmetro fundamental para a síntese e secreção de enzimas. A produção de lacase obtida por diferentes indutores enzimáticos pode estar relacionada com a composição da biomassa utilizada e a habilidade do *T. villosa* em utilizar as fontes de carbono e nitrogênio disponíveis no

meio de cultivo (Matei et al., 2020). Estudos prévios mostraram que a semente de açaí contém carboidratos (91,1%), fibras (9,6%), proteínas (6.7%) e é uma fonte rica em macro e micronutrientes, como cálcio, potássio, magnésio, sódio, manganês, ferro, fósforo, zinco e cobre (Silva et al., 2018), todos os quais podem ter efeitos indutores na produção de lacase. Lonappan et al. (2017), indicaram, por exemplo, que os íons metálicos como ferro, magnésio e zinco, são co-fatores para enzimas celulares, como a lacase. O mesmo acontece com os átomos de cobre (AKPINAR; OZTURK UREK, 2017).

Os dados obtidos por EDS (TABELA 8) apontam que o biossorvente é um material lignocelulósico (composto majoritariamente por C e O) e rico em nitrogênio, fatores com efeito direto na produção enzimática. Lonappan et al. (2017), ressaltaram a importância da seleção de substratos que contenham adequadas relações C/N e composição de nutrientes na produção de lacase. Com efeito, o biossorvente avaliado mostrou-se apropriado, uma vez que maiores atividades de lacase foram obtidas no meio com maior concentração de substrato empregado.

Além disso, a semente de açaí é rica em compostos fenólicos, os quais demonstraram relação positiva com o crescimento da biomassa fúngica em estudos prévios (PAPADAKI et al., 2019). A complementação do meio de cultivo com resíduos ricos em compostos fenólicos possibilita o aumento da atividade de lacase (GONZÁLEZ BAUTISTA et al., 2019), dado que diferentes compostos orgânicos dessa classe podem induzir a produção dessa enzima (YANG et al., 2013).

Não há relatos na literatura indicando a produção de lacase usando biossorvente residual após o tratamento de efluentes têxteis. Todavia, comparando com outros resíduos agroindustriais reportados em estudos anteriores para a produção de lacase, o meio com semente de açaí apresenta melhor resultado. Valores de  $204 \pm 5,96$ ,  $595,33 \pm 33$  e  $2010$  U/L foram relatados com a utilização de casca de café (GONZALEZ et al., 2013), casca de batata (SCHALCHLI et al., 2017) e farelo de trigo (RIEGAS-VILLALOBOS et al., 2020), respectivamente, como substratos para a produção de lacase de *Trametes* spp. Esses resultados reforçam que o biossorvente residual avaliado é um substrato promissor para produção enzimática, possibilitando o seu reaproveitamento após o uso no tratamento de efluentes.

Adicionado ao fato de que o bioissorvente representa um ótimo substrato para produção de lacase fúngica, a enzima produzida é frequentemente relatada pela capacidade de degradar corantes têxteis sintéticos (AKPINAR; OZTURK UREK, 2017; DAUDA; ERKURT, 2020; RIEGAS-VILLALOBOS et al., 2020). Assim sendo, o corante adsorvido no bioissorvente após o tratamento pode ser removido pela lacase, representando mais uma vantagem no processo. Porém, investigações futuras devem ser consideradas para reforçar essa hipótese.

### **3.4 CONCLUSÃO**

A semente de açaí demonstrou grande potencial para a remoção de corantes têxteis pelo método de bioissorção, principalmente após o tratamento ácido, o qual resultou no aumento da remoção dos corantes da solução. A variação do pH da solução sintética indicou que a adsorção ocorre de maneira mais favorável em meio ácido. O aumento da concentração inicial da solução resultou em um maior tempo de equilíbrio cinético e também em maior capacidade de bioissorção para os dois corantes estudados. O comportamento da bioissorção com o aumento da concentração inicial da solução é diferente para os corantes AY e AR em solução individual, além disso a interação dos corantes em solução binária alterou os mecanismos de adsorção. O aumento da temperatura interfere positivamente no processo, tendo em vista que a mudança de condição influenciou a capacidade de bioissorção dos corantes na semente do açaí.

O uso da solução real (efluente têxtil) também teve resultado positivo. O meio com semente de açaí apresentou maior produção da enzima ao ser comparando com outros resíduos agroindustriais reportados em estudos anteriores. Sendo assim, o bioissorvente residual demonstrou ser uma fonte viável e econômica para a produção da enzima lacase.

## REFERÊNCIAS

ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUAZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 117–125, 2009.

AKPINAR, M.; OZTURK UREK, R. Induction of fungal laccase production under solid state bioprocessing of new agroindustrial waste and its application on dye decolorization. **3 Biotech**, v. 7, n. 2, p. 1–10, 2017. Springer Berlin Heidelberg.

ALESSANDRA-PERINI, J.; RODRIGUES-BAPTISTA, K. C.; MACHADO, D. E.; NASCIUTTI, L. E.; PERINI, J. A. Anticancer potential, molecular mechanisms and toxicity of Euterpe oleracea extract (açai): A systematic review. **PLoS ONE**, v. 13, n. 7, p. 1–16, 2018.

ALQURASHI, R. M.; COMMANE, D. M.; ROWLAND, I. R. Açai Fruit as a Source of Bioactive Phytochemicals. **Journal of Life Sciences**, v. 10, n. 8, p. 391–404, 2016.

ALTIOK, E.; BAYÇIN, D.; BAYRAKTAR, O.; ÜLKÜ, S. Isolation of polyphenols from the extracts of olive leaves (*Olea europaea* L.) by adsorption on silk fibroin. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 2, p. 342–348, 2008.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>>. .

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1877–1883, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.005>>. .

ATUN, G.; AYAR, N.; KURTOĞLU, A. E.; ORTABOY, S. A comparison of sorptive removal of anthraquinone and azo dyes using fly ash from single and binary solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. March, p. 94–107, 2019.

BARROS, L.; CALHELHA, R. C.; QUEIROZ, M. J. R. P.; et al. The powerful in vitro bioactivity of Euterpe oleracea Mart. seeds and related phenolic compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 318–322, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.086>>. .

BAYÇIN, D.; ALTIOK, E.; ÜLKÜ, S.; BAYRAKTAR, O. Adsorption of Olive Leaf (*Olea europaea* L.) Antioxidants on Silk Fibroin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 4, p. 1227–1236, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf062829o>>. .

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma ( FRAP )

as a Measure of “ Antioxidant Power ”: The FRAP Assay. **Analytical biochemistry**, v. 292, p. 70–76, 1996.

BHATTACHARJEE, C.; DUTTA, S.; SAXENA, V. K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. **Environmental Advances**, v. 2, n. September, p. 100007, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>>. .

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATERS BY. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BRUGNARI, T.; PEREIRA, M. G.; BUBNA, G. A.; et al. A highly reusable MANAE-agarose-immobilized *Pleurotus ostreatus* laccase for degradation of bisphenol A. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 1346–1351, 2018. Elsevier B.V.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. **Bioresource Technology**, 2012.

CAREY, A. N.; MILLER, M. G.; FISHER, D. R.; et al. Dietary supplementation with the polyphenol- rich açai pulps ( *Euterpe oleracea* Mart . and *Euterpe precatoria* Mart .) improves cognition in aged rats and attenuates inflammatory signaling in BV-2 microglial cells. , v. 20, n. 4, 2017.

CASTRO, D. A. R. DE; RIBEIRO, H. J. DA S.; FERREIRA, C. C.; et al. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açai (*Euterpe oleracea*) Seeds. **Fractionation**. p.61–79, 2019.

CASTRO, K. C. DE; COSSOLIN, A. S.; CRISTINA, H. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. , v. 60, n. December, p. 1–13, 2017.

CHASSAGNE, D.; GUILLOUX-BENATIER, M.; ALEXANDRE, H.; VOILLEY, A. Sorption of wine volatile phenols by yeast lees. **Food chemistry**, 2004.

COSTA, P. H.; LIMA, M. 11 - Micromorfologia e grupos funcionais do endo e mesocarpo do açai. , p. 1–5, 2017.

DAUDA, M. Y.; ERKURT, E. A. Investigation of reactive Blue 19 biodegradation and byproducts toxicity assessment using crude laccase extract from *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. November 2019, p. 121555, 2020. Elsevier.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

EL-SAYED, H. E. M.; EL-SAYED, M. M. H. Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: A review. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.



EL, N.; EL, A. Eco friendly approach for biosorption of  $Pb^{2+}$  and carcinogenic Congo red dye from binary solution onto sustainable *Ulva lactuca* biomass. **Scientific Reports**, , n. 0123456789, p. 1–22, 2020. Nature Publishing Group UK. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-73031-1>>. .

ERLUND, I. Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. **Nutrition Research**, v. 24, n. 10, p. 851–874, 2004.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 74–81, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.031>>. .

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

FELSSNER, K. DOS SANTOS; VASCONCELLOS, R. S.; SCAPINELLO, C. **AVALIAÇÃO NUTRICIONAL DA SEMENTE DE AÇAÍ ( *Euterpe oleracea* Mart . ) COMO INGREDIENTE EM ( *Euterpe oleracea* Mart . ) COMO INGREDIENTE EM ALIMENTOS EXTRUSADOS PARA CÃES**, 2016. Universidade Estadual de Maringá.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, , n. 1259, 2010.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; PINHO, O.; VIEIRA, E.; TAVARELA, J. G. Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 77–84, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2009.10.008>>. .

FLORES-CHAPARRO, C. E.; CHAZARO RUIZ, L. F.; ALFARO DE LA TORRE, M. C.; HUERTA-DIAZ, M. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Biosorption removal of benzene and toluene by three dried macroalgae at different ionic strength and temperatures: Algae biochemical composition and kinetics. **Journal of environmental management**, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479717301093>>. .

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>>. .

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in the solution. **J. Phys. Chem**, p. 384-410., 1906.

GAO, J.; WANG, J.; YANG, C.; WANG, S.; PENG, Y. Binary biosorption of Acid Red 14 and Reactive Red 15 onto acid treated okara: Simultaneous spectrophotometric determination of two dyes using partial least squares regression.

**Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 967–975, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.047>>. .

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; et al. <b>Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361, 2016.

GONZÁLEZ BAUTISTA, E.; GUTIERREZ, E.; DUPUY, N.; et al. Pre-treatment of a sugarcane bagasse-based substrate prior to saccharification: Effect of coffee pulp and urea on laccase and cellulase activities of *Pycnoporus sanguineus*. **Journal of Environmental Management**, v. 239, n. September 2018, p. 178–186, 2019. Elsevier.

GONZALEZ, J. C.; MEDINA, S. C.; RODRIGUEZ, A.; et al. Production of *Trametes pubescens* Laccase under Submerged and Semi-Solid Culture Conditions on Agro-Industrial Wastes. **PLoS ONE**, v. 8, n. 9, p. 1–14, 2013.

GRABI, H.; DERRIDJ, F.; LEMLIKCHI, W.; GUÉNIN, E. Studies of the potential of a native natural biosorbent for the elimination of an anionic textile dye Cibacron Blue in aqueous solution Fourier Transform InfraRed spectroscopy French Association for Standardization. **Scientific Reports**, p. 1–13, 2021. Nature Publishing Group UK. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-88657-y>>.

HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M.; OVIEDO, M. S. V. P.; PERALTA, R. M. Phenolic compounds in fruits – an overview. **International Journal of Food Science & Technology**, 2012.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>>. .

HELENO, S. A.; MARTINS, A.; QUEIROZ, M. J. R. P.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review. **Food Chemistry**, v. 173, p. 501–513, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.057>>. .

HERDERICH, M. J.; SMITH, P. A. Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges. **Australian Journal Of Grape And Wine Research**, v. 11, n. 2, p. 205–214, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1755-0238.2005.tb00288.x>>. .

HUANG, H.; CAO, L.; WAN, Y.; ZHANG, R.; WANG, W. Biosorption behavior and mechanism of heavy metals by the fruiting body of jelly fungus (*Auricularia polytricha*) from aqueous solutions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em:

<[www.ibge.gov](http://www.ibge.gov)>. Acesso em: 9/6/2019.

IDAN, I. J.; NURUL, S.; BINTI, A.; et al. Removal of Reactive Anionic Dyes from Binary Solutions by Adsorption onto Quaternized Kenaf Core Fiber. , v. 2017, 2017.

JIAO, J.; GAI, Q. Y.; FU, Y. J.; et al. Application of white-rot fungi treated *Fructus forsythiae* shell residue as a low-cost biosorbent to enrich forsythiaside and phillygenin. **Chemical Engineering Science**, v. 74, p. 244–255, 2012.

JILANI, H.; CILLA, A.; BARBERÁ, R.; HAMDÍ, M. Biosorption of green and black tea polyphenol into *Saccharomyces cerevisiae* improves their bioaccessibility. **Journal of functional foods**, v. 17, p. 11–21, 2015.

JILANI, H.; CILLA, A.; BARBERÁ, R.; HAMDÍ, M. Improves bioaccessibility and antioxidant capacity of olive leaf (*Olea europea* L.) polyphenols through biosorption on *Saccharomyces cerevisiae*. **Industrial crops and products**, v. 84, p. 131–138, 2016.

JING, P.; RUAN, S. Y.; DONG, Y.; et al. Optimization of purification conditions of radish (*Raphanus sativus* L.) anthocyanin-rich extracts using chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2097–2103, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.06.003>>. .

KRAEMER, K.; SEMBA, R. D.; EGGERSDORFER, M.; SCHAUMBERG, D. A. Introduction: The diverse and essential biological functions of vitamins. **Annals of Nutrition and Metabolism**, v. 61, n. 3, p. 185–191, 2012.

KUMAR, N. S.; MIN, K. Phenolic compounds biosorption onto *Schizophyllum commune* fungus: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

LANG, W.; DEJMA, C.; SIRISANSANEEYAKUL, S.; SAKAIRI, N. Biosorption of nonylphenol on dead biomass of *Rhizopus arrhizus* encapsulated in chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5616–5623, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.021>>. .

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221–95, 1916.

LI, J. M.; MENG, X. G.; HU, C. W.; DU, J. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1168–1173, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.015>>. .

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied geochemistry**, v. 22, p. 249–275, 2007.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; LAADILA, M. A.; et al. Agro-industrial-Produced

Laccase for Degradation of Diclofenac and Identification of Transformation Products. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 7, p. 5772–5781, 2017.

LUO, Y.; WANG, J.; LIU, B.; et al. Effect of yeast cell morphology, cell wall physical structure and chemical composition on patulin adsorption. **PLoS ONE**, v. 10, n. 8, 2015.

MA, W.; GUO, A.; ZHANG, Y.; et al. A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. **Trends in Food Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 6–19, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.08.001>> . .

MACIEL, G. M.; SOUZA, C. G. M. DE; ARAÚJO, C. A. V. DE; et al. Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes* sp. **Chemical Engineering Journal**, 2013.

MAMEDE, A. C.; TAVARES, S. D.; ABRANTES, A. M.; et al. The role of vitamins in cancer: a review. **Nutrition and cancer**, v. 63, n. 4, p. 479–494, 2011.

MAPA. Ministério de Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 9/6/2019.

MARTINEZ, R. MARTINS; GUIMARÃES, D. DE A. B.; BERNIZ, C. R.; et al. Açai ( *Euterpe oleracea* Mart . ) Seed Extract Induces Carcinoma Cells. **foods**, p. 1–9, 2018.

MARTINS, M. A.; HENRIQUE, L.; MATTOSO, C.; DALTON, J.; PESSOA, C. COMPORTAMENTO TÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE MESOCARPO E CAROÇO DO AÇAÍ ( *Euterpe oleracea* Mart . ) 1. **Revista Brasileira de Fruticultura**, p. 1150–1157, 2009.

MATA-GÓMEZ, L. C.; MONTAÑEZ, J. C.; MÉNDEZ-ZAVALA, A.; AGUILAR, C. N. Biotechnological production of carotenoids by yeasts: an overview. **Microbial cell factories**, v. 13, p. 12, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24443802>%5Cn<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC3922794>%5Cn<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3922794&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>> . .

MATE, D. M.; ALCALDE, M. Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology. **Microbial Biotechnology**, Nov. 2017. John Wiley and Sons Ltd.

MATEI, J. C.; SOARES, M.; BONATO, A. C. H.; et al. Enzymatic delignification of sugar cane bagasse and rice husks and its effect in saccharification. **Renewable Energy**, v. 157, p. 987–997, 2020.

MATHIALAGAN, T.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 549–558, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.054>>. .

MAZZARACCHIO, P.; KINDT, M.; PIFFERI, P. G.; TOZZI, S.; BARBIROLI, G. Adsorption behaviour of some anthocyanins by wheat gluten and its fractions in acidic conditions. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 390–398, 2012.

MELO, P. S.; ARRIVETTI, L. DE O. R.; ALENCAR, S. M. DE; SKIBSTED, L. H. Antioxidative and prooxidative effects in food lipids and synergism with  $\alpha$ -tocopherol of açai seed extracts and grape rachis extracts. **Food Chemistry**, v. 213, p. 440–449, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.101>>. .

MENG XU, YOUSONG ZHANG, ZHIINH ZHANG, YAOU SHEN, MAOJUN ZHAO, G. P. Study on the adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yeast treated with EDTA dianhydride. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; REZA, A. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 401–407, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.047>>. .

NADAVALA, S. K.; SWAYAMPKULA, K.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 482–489, 2009.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

OLAS, B. Berry Phenolic Antioxidants – Implications for Human Health? **Frontiers in pharmacology**, v. 9, n. March, p. 1–14, 2018.

OLIVEIRA, A. L. M. S. DE; MACIEL, G. M.; ROSSETTO, R.; et al. Saccharomyces cerevisiae biosorbed with grape pomace flavonoids: adsorption studies and in vitro simulated gastrointestinal digestion. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 54, p. 1413–1422, 2019.

OLIVEIRA, A. L. S. M.; MACIEL, G. M.; ROSSETTO, R.; et al. Saccharomyces cerevisiae biosorbed with grape pomace flavonoids: adsorption studies and in vitro simulated gastrointestinal digestion. , p. 1–10, 2019.

PAPADAKI, A.; KACHRIMANIDOU, V.; PAPANIKOLAOU, S.; PHILIPPOUSSIS, A.; DIAMANTOPOULOU, P. Upgrading grape pomace through pleurotus spp. Cultivation for the production of enzymes and fruiting bodies. **Microorganisms**, v. 7, n. 7, 2019.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, p. 86–102, 2010.

Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12257-009-0199-4>>. .

PATIL, B. S.; JAYAPRAKASHA, G. K.; CHIDAMBARA MURTHY, K. N.; VIKRAM, A. Bioactive compounds: Historical perspectives, opportunities and challenges. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8142–8160, 2009.

PAULA, N. M. DE. **Potencial biotecnológico de fungos de ecossistema manguezal**, 2019. UTFPR.

PONNUSAMI, V.; KRITHIKA, V.; MADHURAM, R.; SRIVASTAVA, S. N. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk : Factorial design analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 397–403, 2006.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, p. 13, 2004.

RIBEIRO, V. R.; FERNANDES, I. A. A.; MARI, I. P.; et al. Bringing together *Saccharomyces cerevisiae* and bioactive compounds from plants : A new function for a well-known biosorbent. **Journal of Functional Foods**, v. 60, p. 103433, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103433>>. .

RIBEIRO, V. R.; MACIEL, G. M.; FACHI, M. M.; et al. Improvement of phenolic compound bioaccessibility from yerba mate ( *Ilex paraguariensis* ) extracts after biosorption on *Saccharomyces cerevisiae*. **Food Research International**, v. 126, n. August, p. 108623, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108623>>. .

RIBEIRO, V. R.; MACIEL, G. M.; FACHI, M. M.; et al. Biosorption of biocompounds from white and green tea in *Saccharomyces cerevisiae* waste: Study of the secondary metabolites by UPLC-QToF-MS and simulated in vitro gastrointestinal digestion. **Food Bioscience**, v. 41, n. August 2020, 2021.

RIEGAS-VILLALOBOS, A.; MARTÍNEZ-MORALES, F.; TINOCO-VALENCIA, R.; et al. Efficient removal of azo-dye Orange II by fungal biomass absorption and laccase enzymatic treatment. **3 Biotech**, v. 10, n. 4, p. 1–10, 2020. Springer International Publishing.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; et al. Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4162–4167, 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantitative analysis, in vitro assessment of bioavailability and antioxidant activity of food carotenoids-A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 7, p. 726–740, 2010. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.008>>. .

ROMERA, E.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A; BLÁZQUEZ, M. L.; MUÑOZ, J. A. Biosorption with algae: a statistical review. **Critical reviews in biotechnology**,



v. 26, n. 4, p. 223–235, 2006.

RUBIO, F. T. V.; MACIEL, G. M.; SILVA, M. V. DA; et al. Enrichment of waste yeast with bioactive compounds from grape pomace as an innovative and emerging technology: Kinetics, isotherms and bioaccessibility. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 45, n. September 2017, p. 18–28, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466856417304708>>. .

RUBIO, T. F. V.; MACIEL, G. M.; SILVA, M. V. DA; et al. Enrichment of waste yeast with bioactive compounds from grape pomace as an innovative and emerging technology : Kinetics , isotherms and bioaccessibility. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 45, n. April 2018, p. 18–28, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.09.004>>. .

RUFINO, M. DO S. M.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; ARRANZ, S.; et al. Açai (Euterpe oleraceae) “BRS Pará”: A tropical fruit source of antioxidant dietary fiber and high antioxidant capacity oil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2100–2106, 2011.

SAFA, Y.; BHATTI, H. N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 313–322, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.040>>. .

SANTOS, C.; FRAGA, M. E.; KOZAKIEWICZ, Z.; LIMA, N. Fourier transform infrared as a powerful technique for the identification and characterization of filamentous fungi and yeasts. **Research in Microbiology**, v. 161, n. 2, p. 168–175, 2010. Elsevier Masson SAS. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2009.12.007>>. .

SCHALCHLI, H.; HORMAZÁBAL, E.; RUBILAR, O.; et al. Production of ligninolytic enzymes and some diffusible antifungal compounds by white-rot fungi using potato solid wastes as the sole nutrient source. **Journal of Applied Microbiology**, v. 123, n. 4, p. 886–895, 2017.

SEMIÃO, M. A.; HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103617, 2020. Elsevier.

SHIN, K. S.; LEE, Y. J. Purification and characterization of a new member of the laccase family from the white-rot basidiomycete *Coriolus hirsutus*. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 384, n. 1, p. 109–115, 2000.

SILVA, D. F.; VIDAL, F. C. B.; SANTOS, D.; et al. Cytotoxic effects of Euterpe oleracea Mart . in malignant cell lines. **Complementary and Alternative Medicine**, v. 14, 2014. Disponível em: <<http://www.biomedcentral.com/1472-6882/14/175%0ARESEA>>. .

SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; D. D, R, G.; et al. Development of chitosan

Spirulina bio-blend films and its biosorption pontencial for dyes. **Journal of Applied polymer science**, 2016.

SILVA, R. C. DA; BATISTA, A.; COSTA, D. C. F. DA; et al. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seed flour prevents obesity-induced hepatic steatosis regulating lipid metabolism by increasing cholesterol excretion in high-fat diet-fed mice. **Food Research International**, v. 111, n. February, p. 408–415, 2018.

STAFUSSA, A. P.; MACIEL, G. M.; ANTHERO, A. G. S.; et al. Biosorption of anthocyanins from grape pomace extracts by waste yeast: kinetic and isotherm studies. **Journal of Food Engineering**, 2016.

STAFUSSA, A. P.; MACIEL, G. M.; RAMPAZZO, V.; et al. Bioactive compounds of 44 traditional and exotic Brazilian fruit pulps : phenolic compounds and antioxidant activity. **International Journal of Food Properties**, v. 0, n. 0, 2018. Taylor & Francis.

TAO, Y.; HAN, Y.; LIU, W.; et al. Ultrasonics - Sonochemistry Parametric and phenomenological studies about ultrasound-enhanced biosorption of phenolics from fruit pomace extract by waste yeast. **Ultrasonics - Sonochemistry**, , n. August, p. 1–12, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.018>>. .

TAYLOR, P. Biosorption of Heavy Metals By Fungal Biomass and Modeling of Fungal Biosorption : a Review Fungal Biomass and Modeling of Fungal Biosorption : a Review. **Separation and Purification Methods**, v. 30, n. 920455929, p. 37–41, 2001.

THAWORNCHASIT, U.; PAKULANON, K. Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 140–144, 2007.

TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>>. .

TRAN, V. S.; NGO, H. H.; GUO, W.; et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>>. .

TRIPATHI, D. K.; SINGH, V. P.; CHAUHAN, D. K.; PRASAD, S. M.; DUBEY, N. K. Role of macronutrients in plant growth and acclimation: Recent advances and future prospective. **Improvement of Crops in the Era of Climatic Changes**, v. 2, p. 1–368, 2014.

VASUDEVAN, P.; PADMAVATHY, V.; DHINGRA, S. C. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 281–287, 2003.

VERSHININ, A. Biological functions of carotenoids--diversity and evolution.



**BioFactors (Oxford, England)**, v. 10, n. 2–3, p. 99–104, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10609869>>. .

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266–291, 2008.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 427–451, 2006.

WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 129–141, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>>. .

WU, Y.; JIANG, L.; WEN, Y.; ZHOU, J. Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery 's yeast from single and multicomponent systems. **Environment Science and Pollution Research**, p. 510–521, 2011.

WYCOFF, W.; LUO, R.; SCHAUSS, A. G.; et al. Chemical and nutritional analysis of seeds from purple and white açai (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 181–187, 2015.

YANG, Y.; WEI, F.; ZHUO, R.; et al. Enhancing the laccase production and laccase gene expression in the white-rot fungus *Trametes velutina* 5930 with great potential for biotechnological applications by different metal ions and aromatic compounds. **PLoS ONE**, v. 8, n. 11, 2013.

YU, F.; SUN, L.; ZHOU, Y.; et al. Biosorbents based on agricultural wastes for ionic liquid removal: An approach to agricultural wastes management. **Chemosphere**, v. 165, p. 94–99, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.133>>. .

ZHENG, X.; WANG, X.; SHEN, Y.; LU, X.; WANG, T. Biosorption and biomineralization of uranium(VI) by *Saccharomyces cerevisiae*—Crystal formation of chernikovite. **Chemosphere**, 2017.

ZIELINSKI, A. A. F.; GRANATO, D.; ALBERTI, A.; et al. Modelling the extraction of phenolic compounds and in vitro antioxidant activity of mixtures of green, white and black teas (*Camellia sinesis* L Kuntze). **Journal of Food Science**, 2015.

ZOU, W. H.; ZHAO, L.; ZHU, L. Efficient uranium(VI) biosorption on grapefruit peel: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2012.

ZÜMRIYE AKSU, G. D. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. **Chemosphere**, v. 50, p. 1075–1083, 2002.