

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**  
**CAMPUS POÇOS DE CALDAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**FLÁVIA HELENA MORETI SOUZA**

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIODSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B**  
**POR CÉLULAS INATIVAS DE *Aspergillus oryzae***

Poços de Caldas/MG

2019

**FLÁVIA HELENA MORETI SOUZA**

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIODSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B  
POR CÉLULAS INATIVAS DE *Aspergillus oryzae***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Engenharia Química.  
Orientadora: Profa. Dra. Grazielle Santos Silva Andrade.

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

S729e Souza, Flávia Helena Moreti.  
Estudo do potencial de biossorção do corante Rodamina B por  
células inativas de *Aspergillus oryzae* / Flávia Helena Moreti Souza. --  
Poços de Caldas/MG, 2019.  
77 f. --

Orientador(a): Grazielle Santos Silva Andrade.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade  
Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.  
Bibliografia.

1. Biossorção. 2. Biomassa inativa. 3. *Aspergillus oryzae*. 4.  
Corantes. 5. Rodamina B. I. Andrade, Grazielle Santos Silva. II.  
Título.

CDD – 660.2

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima  
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

FLÁVIA HELENA MORETI SOUZA

ESTUDO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B  
POR CÉLULAS INATIVAS DE *Aspergillus oryzae*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Engenharia Química.


Orientadora: Profa. Dra. Grazielle Santos Silva Andrade.

Aprovada em: 25 de janeiro de 2019

Prof<sup>a</sup>: Dra. Grazielle Santos Silva Andrade  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Prof<sup>a</sup>: Dra. Larissa de Freitas  
Instituição: EEL-USP

Assinatura: 

Prof<sup>a</sup>: Dra. Giselle Patrícia Sancinetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Dedico aos meus pais Getúlio e Solange por  
todo amor, paciência e apoio na realização  
deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por guiar meu caminho, iluminar minha vida e renovar minha fé constantemente.

Aos meus pais Getúlio e Solange por todo amor e compreensão, por sonharem junto comigo, apoiarem minhas escolhas, financiarem meus estudos e contribuírem diretamente na minha formação profissional e pessoal. Eu sou muito grata por ter vocês em minha vida.

A minha avó Maria José, pelo carinho, apoio e por sempre acreditar em mim.

A minha orientadora profa. Dra. Grazielle Santos Silva Andrade por todas as oportunidades, pela paciência e compreensão, pela amizade e incentivo. Muito obrigada por compartilhar seus conhecimentos comigo durante esse período.

A todos os amigos que contribuíram para concretização deste trabalho, em especial a querida amiga Paula Sato por todo apoio desde o início desta jornada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIFAL-MG, pelo conhecimento compartilhado durante esses dois anos.

A todos os servidores pela excelente convivência e pelos bons momentos que compartilhamos.

Aos professores e funcionários da Universidade Federal de Alfenas, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A aplicação de novos materiais biossorventes vem se consolidando como uma alternativa atraente para complementação ou mesmo substituição aos tratamentos tradicionais empregados aos efluentes têxteis. Com o objetivo de desenvolver um biossorvente eficiente e de baixo custo, este trabalho estudou o potencial de biossorção do corante Rodamina B através do uso de biomassa fúngica inativa de *Aspergillus oryzae*. A partir do planejamento fatorial  $2^3$ , analisou-se diferentes composições de meios de cultivo e definiu-se as variáveis que produziram o biossorvente com as características mais satisfatórias para a biossorção do corante, sendo este okara e dextrose sem a presença de sais. Verificou-se através de estudo do efeito da granulometria que a biomassa moída com diâmetro médio de Sauter de 0,90mm apresentou melhores resultados do que a biomassa picada com partículas de diâmetro médio de 3,75mm. A biomassa moída apresentou maiores taxas de biossorção e maior controle do processo, decorrente de um biossorvente uniforme. As análises de MEV apontaram a influência do meio de cultivo na superfície do biossorvente e as análises de FTIR comprovaram que as mudanças estruturais afetam diretamente o processo de biossorção. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) maior que 0,99 para todos os experimentos. O equilíbrio do processo de biossorção foi descrito pelo modelo da isoterma de adsorção de Freundlich ( $R^2 > 0,97$ ). Através da análise dos coeficientes deste modelo pode-se afirmar que o processo de biossorção foi favorável, uma vez que  $n$  possui valores maiores que 1,0. O estudo termodinâmico apontou que o processo de biossorção é espontâneo ( $\Delta G^0 < 0$ ), endotérmico ( $\Delta H^0 > 0$ ) e que a aleatoriedade na interface biossorvente/solução aumenta durante o processo de biossorção ( $\Delta S^0 > 0$ ). Durante o ensaio de dessorção verificou-se que o dessorvente mais eficaz para regeneração das células inativas é o NaOH, que apresentou eficiência de remoção de aproximadamente 80%.

**Palavras-chave:** Biossorção. Biomassa inativa. *Aspergillus oryzae*. Corantes. Rodamina B.

## ABSTRACT

The application of new materials biosorbents is consolidating itself as an attractive alternative to complement or even replace traditional treatments used for textile effluents. With the goal of proposing an efficient and low cost treatment, this work studied the biosorption potential of the dye Rhodamine B through the use of inactive fungal biomass of *Aspergillus oryzae*. From the factorial design 2<sup>3</sup>, different compositions of culture media were analyzed and the variables that produced the biosorbent with the most satisfactory characteristics for the dye biosorption were defined, being this okara and dextrose without the presence of salts. It was verified through a study of the effect of the granulometry that the milled biomass with average Sauter diameter of 0.90mm presented better results than the biomass chopped with particles of average diameter of 3.75mm. The milled biomass showed higher biosorption rates and greater process control, resulting in an uniform biosorbent. SEM analysis showed the influence of the culture medium on the surface of the biosorbent and the FTIR analysis showed that the structural changes directly affect the biosorption process. The kinetic model of pseudo-second order was the best fit to the experimental data showing the linear correlation coefficient ( $R^2$ ) greater than 0.99 for all experiments. The equilibrium of the biosorption process is described by the Freundlich adsorption isotherm model ( $R^2 > 0.97$ ). By analyzing the coefficients of this model it can be stated that the biosorption process is favorable since  $n$  has values higher than 1.0. The thermodynamic study indicated that the biosorption process is spontaneous ( $\Delta G^0 < 0$ ), endothermic ( $\Delta H^0 > 0$ ) and that randomness at the biosorbent interface / solution increases during the biosorption process ( $\Delta S^0 > 0$ ). During the desorption test it was found that the most effective desorbent for regeneration of the inactive cells was NaOH, which had removal efficiency greater than 80%.

**Keywords:** Biosorption. Inactive biomass. *Aspergillus oryzae*. Dyes. Rhodamine B.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Isotermas características de sorção em fase líquida.....	25
FIGURA 2 -	Esquema utilizado para preparação do caldo de batata (a) e para o caldo de okara (b).....	30
FIGURA 3 -	Biomassa seca picada manualmente (a) e moída com grau e pistilo (b).....	31
FIGURA 4 -	Gráfico de efeitos da variável fonte de nitrogênio para produção de biomassa seca.....	39
FIGURA 5 -	Gráficos de efeitos das variáveis sais (a), fonte de nitrogênio (b) e fonte de carbono (c) para percentual de remoção de corantes.....	41
FIGURA 6 -	Valores preditos por valores experimentais para o modelo estatístico do percentual de remoção de corantes.....	42
FIGURA 7 -	Gráficos de efeitos das variáveis sais (a), fonte de nitrogênio (b) e fonte de carbono (c) para capacidade de bio sorção dos bio sorventes produzidos.....	44
FIGURA 8 -	Valores preditos por valores experimentais para o modelo estatístico da capacidade de bio sorção dos bio sorventes.....	45
FIGURA 9 -	Microscopia de superfície para as biomassas inativas de <i>Aspergillus oryzae</i> utilizando como meio de cultivo (a) batata e dextrose e (b) okara dextrose. Ampliação MAG = 500X.....	48
FIGURA 10 -	Microscopia de superfície para as biomassas inativas de <i>Aspergillus oryzae</i> (a) cultivada a partir batata e dextrose, antes da bio sorção, (b) cultivada a partir batata e dextrose, após a bio sorção, (c) cultivada a partir okara e dextrose, antes da bio sorção e (d) cultivada a partir okara e dextrose, após a bio sorção. Ampliação MAG = 5000X.....	49
FIGURA 11 -	Espectros de FTIR para biomassa inativa de <i>Aspergillus oryzae</i> produzida a partir de batata e dextrose, antes e após a bio sorção do corante Rodamina B.....	50
FIGURA 12 -	Espectros de FTIR para biomassa inativa de <i>Aspergillus oryzae</i> produzida a partir de okara e dextrose, antes e após a bio sorção do corante Rodamina B.....	51
FIGURA 13 -	Efeito da concentração mássica de bio sorvente picado (a) e bio sorvente moído (b) na porcentagem de remoção e capacidade de bio sorção do corante Rodamina B em solução por biomassa inativa de <i>Aspergillus oryzae</i> .....	53

FIGURA 14 -	Percentual de remoção do corante Rodamina B durante o ensaio de biossorção nas temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).....	55
FIGURA 15 -	Capacidade de biossorção do biossorvente ao longo do tempo para as temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).....	57
FIGURA 16 -	Isotermas de adsorção.....	64
FIGURA 17 -	Eficiência de dessorção para diferentes dessorvente.....	68
FIGURA 18 -	Capacidade de biossorção das células inativas após os processos de regeneração em solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	69
FIGURA A1 -	Curva de calibração para o corante Rodamina B.....	76
FIGURA B1 -	Concentração de corante Rodamina B em solução durante ensaio de biossorção nas temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).....	77

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Trabalhos obtidos em literatura que analisaram a utilização de fungos no tratamento de efluentes.....	21
TABELA 2 -	Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	32
TABELA 3 -	Matriz experimental do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para produção de biomassa seca, percentual de remoção e capacidade de bioissorção....	38
TABELA 4 -	Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para produção de biomassa seca.....	39
TABELA 5 -	Análise da variância (ANOVA) para a produção de biomassa seca....	40
TABELA 6 -	Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para os níveis do percentual de remoção.....	41
TABELA 7 -	Análise da variância (ANOVA) para regressão do modelo estatístico que representa o percentual de remoção de corantes.....	43
TABELA 8 -	Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para os níveis da capacidade de bioissorção.....	43
TABELA 9 -	Análise da variância (ANOVA) para regressão do modelo estatístico da capacidade de bioissorção dos bioisorventes.....	45
TABELA 10 -	Análise granulométrica para biomassa picada.....	47
TABELA 11 -	Análise granulométrica para biomassa moída.....	47
TABELA 12 -	Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 20°C.....	59
TABELA 13 -	Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 30°C.....	60
TABELA 14 -	Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 40°C.....	61
TABELA 15 -	Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 50°C.....	62
TABELA 16 -	Comparação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich no processo de bioissorção para as temperaturas de 20, 30 40 e 50°C.....	64
TABELA 17 -	Parâmetros termodinâmicos do processo de bioissorção para os ensaios realizados nas temperaturas de 20, 30 40 e 50°C.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABS</b>	- Absorbância
<b>ANOVA</b>	- Análise da Variância
<b>BDA</b>	- Batata Dextrose Ágar
<b>cal.</b>	- Calculado
<b>DBO</b>	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	- Demanda Química de Oxigênio
<b>exp.</b>	- Experimental
<b>FTIR</b>	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>MEV</b>	- Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>UNICAMP</b>	- Universidade Estadual de Campinas
<b>UNIFAL</b>	- Universidade Federal de Alfenas

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_0$	- Concentração inicial de adsorvato em solução [mg L <sup>-1</sup> ]	[mg L <sup>-1</sup> ]
$C_e$	- Concentração experimental de adsorvato no equilíbrio	[mg L <sup>-1</sup> ]
$C_d$	- Concentração experimental de corantes em solução após processo de dessorção	[mg L <sup>-1</sup> ]
$C_H$	- Concentração inicial mais alta de adsorvato em solução	[mg L <sup>-1</sup> ]
$C$	- Intercepto do modelo de difusão intrapartícula	[mg g <sup>-1</sup> ]
$D_t$	- Eficiência de dessorção de corantes no tempo t	[%]
$d_{PS}$	- Diâmetro médio de Sauter	[mm]
$d_i$	- Média dos diâmetros de abertura das peneiras	[mm]
$k_1$	- Constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem	[h <sup>-1</sup> ]
$k_2$	- Constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem	[g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$k_{dp}$	- Constante de difusão intrapartícula	[mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> ]
$K_0$	- Constante de equilíbrio	[adimensional]
$K_F$	- Constante de Freundlich	[mg g <sup>-1</sup> ]
$K_L$	- Constante de Langmuir	[L mg <sup>-1</sup> ]
$m$	- Massa de biossorvente	[g]
$n$	- Parâmetro do modelo de Freundlich	[adimensional]
$p$	- p-valor	[adimensional]
$R$	- Constante universal dos gases	[J mol K <sup>-1</sup> ]
$R^2$	- Coeficiente de correlação linear	[adimensional]
$R_L$	- Fator de separação adimensional para o modelo de Langmuir	[adimensional]
$R_{m\acute{a}x.}$	- Máxima eficiência de remoção	[%]
$R_t$	- Eficiência de remoção de corantes no tempo t	[%]
$q_{des.}$	- Capacidade experimental de dessorção no equilíbrio	[mg g <sup>-1</sup> ]
$q_e$	- Capacidade experimental de biossorção no equilíbrio	[mg g <sup>-1</sup> ]
$q_{m\acute{a}x}$	- Máxima capacidade teórica de biossorção	[mg g <sup>-1</sup> ]
$q_t$	- Capacidade experimental de biossorção no tempo t	[mg g <sup>-1</sup> ]
$q_1$	- Capacidade teórica de biossorção no equilíbrio do modelo de pseudo-primeira ordem	[mg g <sup>-1</sup> ]

$q_2$	- Capacidade teórica de biossorção no equilíbrio do modelo de pseudo-segunda ordem	[mg g <sup>-1</sup> ]
$T$	- Temperatura	[K]
$t$	- Tempo	[h]
$V$	- Volume	[L]
$X_1$	- Variável codificada para sais	[adimensional]
$X_2$	- Variável codificada para fonte de nitrogênio	[adimensional]
$X_3$	- Variável codificada para fonte de carbono	[adimensional]
$x_i$	- Fração mássica retida entre duas peneiras	[g]
$Y_1$	- Variável codificada para biomassa seca	[g]
$Y_2$	- Variável codificada para percentual de remoção	[%]
$Y_3$	- Variável codificada para capacidade de biossorção	[mg g <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	- Taxa inicial do modelo de Elovich	[mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$\beta$	- Constante de dessorção do modelo de Elovich	[g mg <sup>-1</sup> ]
$\Delta G^0$	- Variação da energia livre de Gibbs	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H^0$	- Variação da entalpia	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta S^0$	- Variação da entropia	[kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_{máx}$	- Comprimento de onda de máxima absorção	[nm]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
3.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	17
3.2	MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	18
3.3	ADSORÇÃO.....	19
3.3.1	Biossorvente Fúngico .....	20
3.3.2	Variáveis que influenciam no processo de adsorção/biossorção .....	22
3.3.3	Modelagem cinética .....	22
3.3.4	Modelagem de equilíbrio .....	24
3.3.5	Modelagem termodinâmica .....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
4.1	MATERIAIS.....	29
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
4.2.1	Preparo do meio de cultura .....	29
4.2.2	Preparo do biossorvente .....	30
4.2.3	Preparação e quantificação da solução de corante Rodamina B.....	31
4.2.4	Design experimental.....	32
4.2.5	Caracterização granulométrica do biossorvente .....	33
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.2.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.2.8	Efeito da granulometria e da concentração mássica de biossorvente .....	34
4.2.9	Estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico.....	34
4.2.10	Estudo da dessorção.....	35
4.2.11	Regeneração do biossorvente.....	36
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
5.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	37
5.1.1	Análise da biomassa produzida .....	39
5.1.2	Análise da porcentagem de remoção.....	40
5.1.3	Análise da capacidade de biossorção.....	43
5.1.4	Validação do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	46
5.2	CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO BIOSSORVENTE .....	46

5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	48
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	49
5.5	EFEITO DA GRANULOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DO BIOSSORVENTE.....	52
5.6	EFEITO DO TEMPO DE CONTATO, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	54
5.7	ESTUDO CINÉTICO.....	56
5.8	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	63
5.9	ESTUDO TERMODINÂMICO .....	65
5.10	DESSORÇÃO.....	67
5.11	REGENERAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	69
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES FUTURAS.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>76</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento das atividades industriais e a falta de tratamentos eficientes e de baixo custo para seus efluentes resultaram na liberação de águas residuais com altas cargas de poluentes. As indústrias têxteis destacam-se entre as demais, devido a geração de grandes volumes de efluentes líquidos, apresentando em sua composição principalmente corantes sintéticos provenientes de etapas como preparação, tingimento e acabamento do produto (ABDOLALI et al., 2014; ANASTOUPoulos; KYZAS, 2015).

Devido à alta solubilidade e difícil degradação os corantes são os compostos mais problemáticos nos efluentes das indústrias têxteis. Sua presença em meio aquático afeta a transparência das águas prejudicando a penetração da luz solar, que é fundamental no processo de fotossíntese e afeta também os ciclos biológicos, perturbando a vida aquática e toda uma cadeia alimentar (ASGHER, 2012).

Atualmente, apesar da grande variedade de tratamentos para estes efluentes como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação, existe a dificuldade em conciliar eficiência e viabilidade econômica. Outra desvantagem dos métodos convencionais utilizados é a geração de resíduo que também necessita de tratamento posterior para ser estabilizado (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016).

Segundo Sumathi e Manju (2000), os fungos têm provado serem os organismos mais apropriados para o tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes. Mostrando-se capazes de descolorir e remover corantes têxteis por bioadsorção através do uso inclusive de biomassa inativa e morta (AKSU; ISOGLU, 2006).

A utilização de biomassa inativa ou morta apresenta vantagens quando comparada com o uso de biomassa viva que é limitada à tolerância dos compostos pelos micro-organismo, havendo também a necessidade do processo ser realizado num ambiente propício ao seu crescimento. Seu descarte também é uma vantagem em relação a biomassa viva uma vez que após os vários ciclos a mesma pode ser incinerada e/ou colocada em aterro (AKSU; ISOGLU, 2006).

Desta forma o presente trabalho possui como objetivo estudar o potencial de bioadsorção de biomassa fúngica inativa de *Aspergillus oryzae* para tratamento de corantes em efluentes industriais, através de estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico da bioadsorção do corante Rodamina B.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo analisar o potencial de biossorção de células inativas de *Aspergillus oryzae* através do estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico. Para alcançar o objetivo foram propostas as seguintes atividades:

- a) Produzir células inativas de *Aspergillus oryzae* através de diferentes meios de cultivo.
- b) Analisar a partir de planejamento fatorial  $2^3$  o efeito do meio de cultivo na produção, percentual de remoção e na capacidade de biossorção de corante das células inativas.
- c) Caracterizar as partículas de biossorvente através de análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).
- d) Analisar o efeito da granulometria e da concentração de biomassa na capacidade de biossorção do biossorvente.
- e) Analisar a influência do tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura na biossorção através das células inativas produzidas.
- f) Realizar o estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico do processo de biossorção.
- g) Analisar o processo de dessorção e a regeneração do biossorvente.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O crescimento das atividades industriais nas últimas décadas e a falta de tratamento adequado para seus efluentes resultaram na liberação de diversos poluentes nas águas residuais como corantes, metais pesados, compostos orgânicos, pesticidas, entre outros (ABDOLALI et al., 2014; ANASTOUPoulos; KYZAS, 2015).

Os corantes são amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, como na fabricação de alimentos, borracha, couro, cosméticos, papel, plástico, tintas e tecidos (ASGHER, 2012; NASKAR; MAJUMDER, 2017). Dentre as indústrias com maior geração de efluentes contendo corantes, principalmente sintéticos, está a indústria têxtil. Tal fato decorre da utilização de grandes volumes de água durante o processo de tingimento e da incompleta fixação dos corantes às fibras do tecido (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016).

Os corantes são compostos orgânicos de origem natural ou sintética que fixam-se em um substrato e alteram sua cor. Apresentam em sua estrutura dois grupos principais, um grupo cromóforo, responsável pela produção da cor e um grupo auxocromo que aumenta a afinidade do corante ao substrato/tecido (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016; SALLEH, 2011).

A classificação de corantes torna-se complexa devido a diversas estruturas existentes. Os corantes podem ser classificados em relação sua estrutura química como corantes aniônicos, catiônicos e não iônicos. Quanto à sua aplicação como corantes ácidos, básicos, reativos, diretos, dispersos e solventes, e também referente à sua classe química como trifenilmetanos, azóicos, antraquinonas, nitro, xantenos, entre outros (ASGHER, 2012; GUPTA, 2009).

A indústria têxtil utiliza-se principalmente de corantes sintéticos que possuem estruturas químicas aromáticas complexas com alto peso molecular, conferindo-lhes resistência a exposição ao suor, sabão e água (ASGHER, 2012; INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016). Devido a essa alta resistência os corantes são em sua maioria não biodegradáveis e estáveis aos agentes oxidantes (NASKAR; MAJUMDER, 2017).

A contaminação por corantes é facilmente identificada devido a alteração na cor do efluente mesmo em baixas concentrações como partes por milhão. Além da coloração o efluente têxtil contém altas cargas de compostos orgânicos provenientes dos corantes, e são caracterizados por persistência contra a degradação química ou bioquímica, aumentando significativamente a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Possuem também elevada mobilidade ambiental e forte tendência a

bioacumulação na cadeia alimentar (ASGHER, 2012; INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016; LU; ZHANG; YAO, 2017).

As águas residuais contendo efluentes têxteis prejudicam o ambiente aquático, pois reduzem a transmissão da luz solar e interferem no mecanismo fotossintético de plantas aquáticas (DOTTO; LIMA; PINTO, 2012; NASKAR; MAJUMDER, 2017; RANGABHASHIYAM; SUGANYA; SELVARAJU, 2014). Esses corantes também são prejudiciais para a saúde humana, uma vez que, em sua maioria são tóxicos, podem apresentar influência mutagênica ou cancerígena e causar disfunção no fígado, rins, cérebro, sistema reprodutivo e sistema nervoso central (NASKAR; MAJUMDER, 2017; RANGABHASHIYAM; SUGANYA; SELVARAJU, 2014).

Logo é imprescindível o tratamento adequado dos efluentes têxteis antes do descarte em corpos receptores. Este tratamento deve atender os parâmetros determinados pela legislação (Lei Complementar nº 38, de 21 de novembro de 1995) de forma a não acarretar alterações indesejáveis na qualidade da água (AKAR; CELIK; AKAR, 2010; ASGHER, 2012).

### 3.2 MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A alta eficiência no tratamento de efluentes têxteis está relacionada a combinação de diversos métodos e técnicas de tratamentos. Estes métodos de tratamento são classificados em biológicos, químicos e físicos (GUPTA, 2009; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Os tratamentos biológicos utilizam micro-organismos como bactérias e fungos para operações como descoloração fúngica, degradação microbiana e biorremediação dos corantes. Os processos biológicos podem ser aeróbios, anaeróbios ou um combinado aeróbio-anaeróbio (BASHAN; BASHAN, 2010; GUPTA, 2009; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

As principais vantagens apresentadas por tratamentos biológicos são o baixo custo e, na maioria dos casos, a não geração de resíduos secundários tóxicos, além de apresentarem alta eficiência para diversos corantes. Quanto às desvantagens podem-se citar a grande área requerida, dificuldade de operação e o longo tempo necessário para a descoloração (GUPTA, 2009).

As principais operações químicas utilizadas para tratamento de efluentes têxteis são coagulação e floculação, no entanto, o uso de outras técnicas como eletrofloculação, coagulação eletrocinética, oxidação, ozonização, irradiação e processos eletroquímicos também são utilizadas para tratamento destes efluentes. Processos de oxidação avançada estão sendo

aplicados com sucesso na remoção de corantes, no entanto, necessitam de um alto consumo de energia e de reagentes químicos (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Dentre as principais operações físicas para remoção de corantes de águas residuais tem-se técnicas como filtração, flotação e sedimentação. Outras técnicas como separação por membrana, como nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise também são utilizadas. Estes tipos de tratamentos, apesar de apresentarem bons resultados possuem limitações como elevado tempo de operação, uma vez que ocorre incrustações nas membranas tornando-se necessárias trocas periódicas (GUPTA, 2009; NISOLA et al., 2010).

Outra operação física amplamente utilizada para efluentes têxteis é a adsorção. Dentre as vantagens desta técnica destacam-se o baixo investimento inicial ao utilizar-se um adsorvente de baixo custo, facilidade de operação e elevada qualidade do efluente tratado. No entanto, alguns adsorventes podem não possuir boas capacidades de adsorção ou necessitarem de longos períodos de tempo para entrarem em equilíbrio. Uma das principais desvantagens da adsorção se encontra com o pós tratamento do biossorvente utilizado, sendo a incineração a principal técnica utilizada para descarte deste material (AKAR; CELIK; AKAR, 2010).

### 3.3 ADSORÇÃO

O termo sorção é utilizado para processos de absorção e de adsorção. De acordo com Michalak, Chojnacka e Witek-Krowiak (2013) a absorção refere-se à incorporação de uma substância de um estado em outro estado diferente, por exemplo, líquidos absorvidos por um sólido ou gases absorvidos pela água, enquanto a adsorção é a aderência física ou química do adsorvato à superfície do material sólido (adsorvente) (ASGHER, 2012).

O principal material adsorvente utilizado comercialmente é o carvão ativado que possui como vantagens alta área superficial, cinética de adsorção rápida e alta eficiência para diversos efluentes. No entanto este material também apresenta limitações como o elevado custo de ativação e regeneração (CRINI; BADOT, 2008; DEMIRBAS, 2009; INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016).

Desta forma muitos outros adsorventes de baixo custo estão sendo testados e desenvolvidos. Dentre esses adsorventes o uso de materiais biológicos vem ganhando destaque. A adsorção de sorventes em uma matriz biológica denomina-se biossorção (CRINI; BADOT, 2008).

A biossorção vem sendo amplamente estudada para tratamento de águas e efluentes visando a remoção de diversos compostos como corantes, metais, pesticida, entre outros (CRINI; BADOT, 2008).

O processo de biossorção emprega como adsorvente materiais de origem natural, tornando a técnica economicamente atrativa. Entre as principais características deste processo incluem-se baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e material biológico, alta eficiência, possibilidade de tratamento de efluentes muito diluídos além da não utilização de nutrientes adicionais durante o processo (DEMIRBAS, 2009).

A biossorção atualmente é um processo de finalização, atuando como um complemento a processos já existentes. No entanto há uma busca contínua por novos biossorventes cada vez mais eficientes e que possuam viabilidade econômica para o tratamento de águas residuais (DEMIRBAS, 2009). Dentre os biossorventes pesquisados destaca-se a utilização de biomassa fúngica no processo de biossorção (RANGABHASHIYAM; SUGANYA; SELVARAJU, 2014).

### **3.3.1 Biossorvente Fúngico**

A utilização de biomassa fúngica vem sendo amplamente estudada devido as características superficiais do material e disponibilidade decorrente de indústrias de fermentação. A parede celular do fungo é composta por quitina, manama, glucono, proteínas e demais polímeros que possuem diversos grupos funcionais, como carboxílico, fosfato, amida, tiol e hidróxidos, que atuam no processo de biossorção de diversos compostos (RANGABHASHIYAM; SUGANYA; SELVARAJU, 2014).

A utilização de biomassa inativa apresenta vantagens quando comparada a biomassa ativa. O principal atrativo do micélio fúngico inativo é a tolerância da biomassa a diversos compostos e a possibilidade da realização do processo de biossorção em ambiente não necessariamente propício ao crescimento do micro-organismo (AKSU; ISOGLU, 2006).

O processo de biossorção em biomassa fúngica é afetado por diversas variáveis que influenciam no mecanismo de ligação do adsorvato com o biossorvente. As variáveis que possuem maior influência neste mecanismo de ligação são o tipo de fungo utilizado, o meio de cultivo usado para o crescimento do micro-organismo e a natureza do corante (RANGABHASHIYAM; SUGANYA; SELVARAJU, 2014).

Encontra-se na literatura trabalhos que analisaram a viabilidade da utilização de diferentes biomassas fúngicas na remoção de compostos indesejados presentes em águas

residuais. A Tabela 1 apresenta alguns destes trabalhos, o tipo de contaminante dos efluentes, os fungos utilizados para produção da biomassa e os elementos adsorvidos.

Tabela 1 – Trabalhos obtidos em literatura que analisaram a utilização de fungos no tratamento de efluentes.

Contaminante	Fungo utilizado	Elemento adsorvido	Referência
Metal pesado	<i>Mucor racemosus</i>	Cromo	JABASINGH; LALITH; GARRE, 2015.
	<i>Mucor rouxii</i>	Chumbo	MAJUNDAR et al., 2010.
	<i>Diversas espécies de Rhizopus</i>	Cobre	GOMES et al., 2014.
	<i>Aspergillus oryzae</i>	Chumbo	JI et al., 2017.
	<i>Aspergillus terreus</i>	Ouro	SHAH et al., 2017.
	<i>Diversas espécies de Aspergillus</i>	Cobre e Chumbo	GAZEM; NAZARETH, 2013.
Corantes	<i>Aspergillus lentulus</i>	Corantes aniônicos: (Ácido azul marinho; Vermelho sólido A; Laranja HF) Corantes catiônicos (Azul de metileno; Rodamina B)	KAUSHIK; MALIK, 2013.
	<i>Aspergillus niger</i>	Corante ácido amarelo 99	NASKAR; MAJUMDER, 2017.

Fonte: Da autora.

A partir da Tabela 1 observa-se que a maior parte dos estudos realizados analisam a bioadsorção de metais pesados utilizando biomassa fúngica. De modo a analisar o potencial de bioadsorção da biomassa fúngica inativa de *Aspergillus oryzae* em efluentes contendo corantes em sua composição optou-se pela análise da bioadsorção do corante reativo Rodamina B por este bioadsorvente.

Para aplicação da técnica de bioadsorção na remoção eficaz de corantes de efluentes têxteis, é necessário um conhecimento abrangente do processo. A identificação e o controle das variáveis que influenciam no processo de bioadsorção, assim como a modelagem cinética, o estudo de equilíbrio e termodinâmico são fundamentais para compreensão do processo de bioadsorção (AKAR; CELIK; AKAR, 2010).

### **3.3.2 Variáveis que influenciam no processo de adsorção/bioadsorção**

A capacidade de adsorção de um material é influenciada por diversos fatores durante o processo de adsorção. As propriedades do material como área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros além das características químicas dos grupos funcionais presentes na superfície, afetam diretamente a cinética de adsorção de um material (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016).

As propriedades do adsorvato como por exemplo, a polaridade da sua superfície, também devem ser consideradas durante o processo de adsorção. A temperatura afeta todo o sistema, principalmente a constante de velocidade de adsorção. O aumento da temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e conseqüentemente mobilidade das moléculas do adsorvato, provocando um aumento na taxa de difusão intrapartícula, afetando a solubilidade e o potencial químico do adsorvato (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016).

O pH da solução é um dos fatores que mais afeta o processo de adsorção de corantes, alterando os sítios ativos do adsorvente. Valores extremos de pH, como os usados para bioadsorção, podem danificar a estrutura do material bioadsorvente (ASGHER, 2012). Desse modo dependendo do processo analisado, existem faixas de pH que favorecem ou não o processo de adsorção (ASGHER, 2012).

Como existem diferentes fatores que influenciam no processo de bioadsorção é possível realizar tratamentos na biomassa de modo a aumentar sua capacidade de bioadsorção. As modificações podem ser físicas ou químicas e causam ativação ou desativação de grupos funcionais da superfície do bioadsorvente (ASGHER, 2012).

### **3.3.3 Modelagem cinética**

Os modelos cinéticos são utilizados para analisar os mecanismos de controle durante o processo de adsorção (ÖZACAR; SENGIL 2005).



A cinética de adsorção pode ser analisada a partir de modelos matemáticos que apresentam um bom ajuste aos dados experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de adsorção. Os modelos cinéticos mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (AKAR; CELIK; AKAR, 2010).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido para um processo de determinação da taxa de sorção de um sistema sólido-líquido. Apresenta como principal desvantagem não possuir um bom ajuste aos resultados experimentais em toda faixa de tempo (AKSU, 2001). A equação 1 apresenta a forma linear para o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Sendo:  $q_e$  é a capacidade experimental de biossorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_1$  é a capacidade teórica de biossorção no equilíbrio para o modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_t$  é a capacidade experimental de biossorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_1$  a constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho, Mckay (1999).

Este modelo adota que a força motriz de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, em qualquer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção global proporcional ao quadrado da força motriz (MAJUNDAR et al., 2010).

A forma linear do modelo pseudo-segunda ordem está apresentada na equação 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2)$$

Onde:  $k_2$  é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_2$  é a capacidade teórica de biossorção no equilíbrio para o modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Segundo Liu, Liu (2008) o modelo de Elovich foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. A forma linear modelo cinético de Elovich está apresentada na equação 3.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3)$$

Onde  $\alpha$  é a taxa inicial do modelo de Elovich e  $\beta$  é a constante de dessorção do modelo de Elovich (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016).

No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto entre ambas as fases pode ser expressa por três etapas relevantes: transporte do soluto pela fase líquida para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto nos sítios do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula) e adsorção do soluto dentro dos sítios livres do adsorvente (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989).

O modelo de difusão intrapartícula apresenta esta como a etapa que controla a velocidade de adsorção, ou seja, a etapa limitante do processo. A equação 4 descreve o modelo de difusão intrapartícula em sua forma linear.

$$q_t = k_{dp}t + C \quad (4)$$

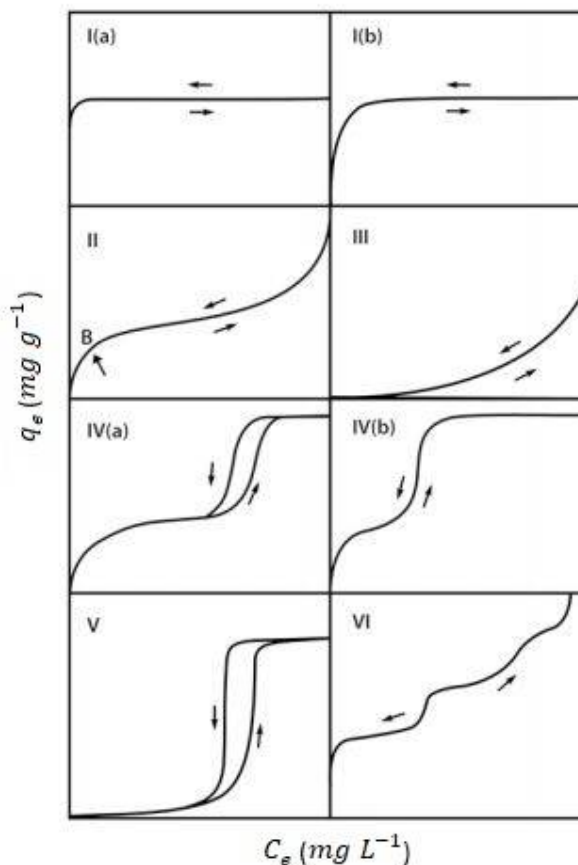
Onde  $k_{dp}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-\frac{1}{2}}$ ) e  $C$  é o valor do intercepto deste modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.3.4 Modelagem de equilíbrio

O estudo de equilíbrio é usado para determinar a distribuição da concentração de adsorvato em solução no adsorvente. As isotermas de adsorção, apresentam em termos quantitativos, a capacidade de remoção teórica que o adsorvente tem sob o adsorvato, em função da concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (AKAR; CELIK; AKAR, 2010).

Na Figura 1 estão representadas isotermas características de sorção em fase líquida.

Figura 1 – Isotermas características de sorção em fase líquida.



Fonte: Adaptado THOMMES et al. (2015, p.1058).

De acordo com Thommes et al. (2015) as isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas onde a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite e a adsorção é governada pelo volume de microporos acessível, e não pela área da superfície interna. As isotermas do tipo II apresentam-se em processos de fisissorção, com perfil de adsorção monocamada-multicamada. O início dessa isoterma (até o ponto B) é praticamente linear e corresponde à conclusão da cobertura de camada única. A curvatura gradual, à frente do ponto B indica uma quantidade significativa de sobreposição de cobertura em monocamada e o início da adsorção em multicamadas. A espessura da adsorção em multicamadas tende a aumentar, apresentando novamente um comportamento quase linear. As isotermas do tipo III não exibem nenhuma formação de monocamada e as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas onde as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos, sendo

o processo de adsorção determinado pelas interações adsorventes e adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. As isotermas do tipo V são semelhantes à do tipo III e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorvente relativamente fracas onde o grupamento molecular é seguido pelo preenchimento dos poros. A isoterma de tipo VI é característica da adsorção camada a camada em uma superfície não uniformemente porosa (THOMMES et al., 2015).

Os modelos mais usados para representar o equilíbrio nos processos de sorção são as isotermas de Langmuir e Freundlich (AKAR; CELIK; AKAR, 2010). Para estes dois modelos, o valor da capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) é dado pela equação 5:

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_e)}{m} \quad (5)$$

Onde  $m$  é a massa de biossorvente (g),  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )  $C_e$  é a concentração experimental de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $V$  é o volume da solução (L).

O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente consiste de sítios livres onde ocorre a adsorção das moléculas, sem que haja interações entre as mesmas já adsorvidas.

A equação 6 apresenta o modelo de Langmuir na sua forma linearizada. E a equação 7 é utilizada para cálculos do fator de separação adimensional para o modelo de Langmuir  $R_L$ . O valor de  $R_L$  indica se a isoterma de adsorção é favorável ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável ( $R_L > 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (MAJUNDAR et al., 2010).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_H} \quad (7)$$

Em que,  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  a máxima capacidade teórica de biossorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_H$  a concentração inicial mais alta de adsorvato em solução.

Este modelo assume que o calor de adsorção é constante e foi desenvolvido para descrever a afinidade soluto-solvente, assumindo a idealidade do processo adsorção em

monocomponente. O modelo baseia-se nos pressupostos que cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma espécie adsorvida, as moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade e que a adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios da superfície, independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, apresentando interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (MAJUNDAR et al., 2010).

O modelo de Freundlich baseia-se na hipótese que cada sítio ativo da superfície do adsorvente pode acomodar mais de uma espécie adsorvida, sendo que cada molécula adsorvida à superfície não possui um lugar fixo e tem mobilidade. A adsorção não é energeticamente idêntica em todos os sítios da superfície, e a presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças possui interação com as demais moléculas (MAJUNDAR et al., 2010). A equação 8 representa o modelo isotérmico de Freundlich.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (8)$$

Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é um parâmetro deste modelo que reflete o grau de heterogeneidade da superfície. Se  $n > 1$  a isoterma é favorável e se  $n < 1$  a isoterma é desfavorável (MAJUNDAR et al., 2010).

### 3.3.5 Modelagem termodinâmica

A biossorção é um processo espontâneo com variação de parâmetros termodinâmicos. De forma a analisar o comportamento termodinâmico do processo, calcula-se os valores de variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) através da equação 9. A variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^0$ ) são calculadas através da equação 11.

$$\Delta G^0 = -R T \ln(K_0) \quad (9)$$

Onde  $K_0$  é a constante de equilíbrio calculada através da equação 10,  $\Delta G^0$  é a variação da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases igual a ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

Sendo  $q_e$  a capacidade experimental de biossorção no equilíbrio e  $C_e$  a concentração experimental de adsorvato no equilíbrio.

$$\ln(K_0) = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

Sendo  $\Delta H^0$  variação da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $\Delta S^0$  variação da entropia ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) do processo.

A variação da energia livre de Gibbs poder ser negativa ( $\Delta G^0 < 0$ ) indicando que o processo ocorre espontaneamente, ou igual a zero ( $\Delta G^0 = 0$ ) indicando que o sistema se encontra em equilíbrio (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são calculados graficamente através do ajuste dos dados experimentais. Valores negativos da variação da entalpia ( $\Delta H^0 < 0$ ) são decorrentes da natureza exotérmica do processo de biossorção, enquanto valores positivos ( $\Delta H^0 > 0$ ) indicam um processo de natureza endotérmica. Os valores de entropia indicam que a aleatoriedade do processo de biossorção diminui ( $\Delta S^0 < 0$ ), ou aumenta ( $\Delta S^0 > 0$ ) na interface de solução sólida durante a biossorção (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Utilizou-se o fungo filamentosso *Aspergillus oryzae* URM 5618 adquirido da Universidade Federal de Pernambuco. Conservou-se o fungo sob refrigeração em meio BDA (Batata Dextrose Agar) (Acumedia), preparado de acordo com as recomendações do fornecedor. O fungo utilizado foi repicado a cada dois meses. Realizou-se o repique em tubos de ensaio contendo o meio BDA inclinado, com a ajuda de uma alça metálica. Após o repique, os tubos de ensaio contendo os esporos foram incubados em estufa a 37°C durante o período de 7 dias sendo em seguida estocados sob refrigeração.

Testou-se diferentes macronutrientes como fontes de carbono e nitrogênio para cultivo do micro-organismo além da presença de sais no meio. Como fonte de nitrogênio utilizou-se caldo preparado a partir de batata e um resíduo agroindustrial oriundo do preparo de tofu denominado okara. Açúcares como dextrose (Body action) e frutose (Gerbeaud) foram utilizadas como fontes de carbono. Os sais utilizados foram NaNO<sub>3</sub> (Vetec), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Synth) e MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Vetec). A solução padrão de corante utilizada nos ensaios de biossorção foi preparada com Rodamina B P.A. (Synth) fornecida pela Universidade Federal de Alfenas. Para estudo da dessorção utilizou-se os reagentes padrão analítico HCl (Synth), HNO<sub>3</sub>(Synth), CH<sub>3</sub>COOH (Synth), NaOH (Synth), EDTA (Synth).

### 4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 4.2.1 Preparo do meio de cultura

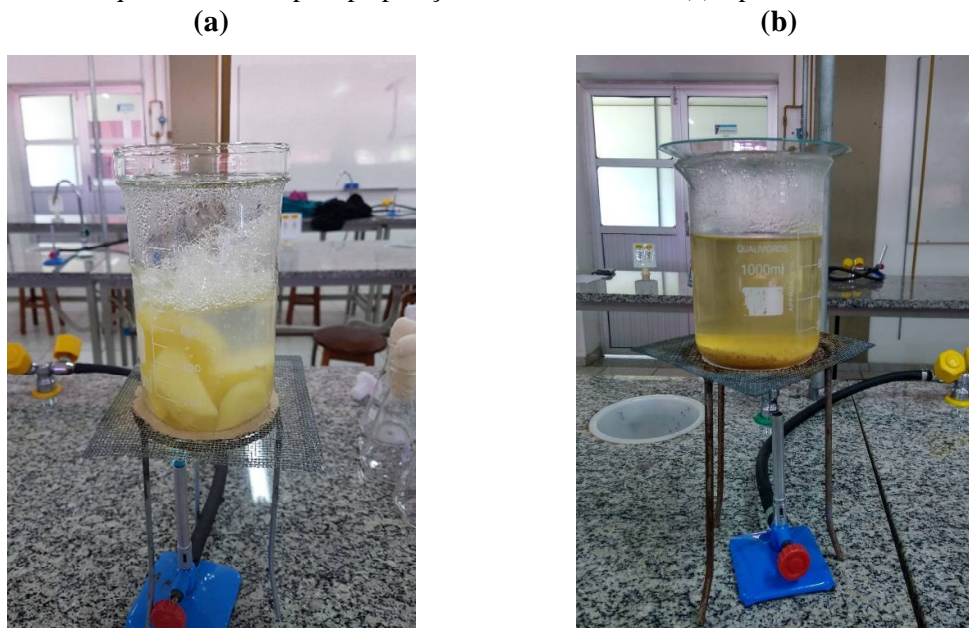
O caldo de batata foi preparado a partir de batatas previamente lavadas, descascadas e picadas. Cozinhou-se as batatas por 50 minutos em água destilada na concentração de 200 g L<sup>-1</sup>, como indicado pelo fornecedor do caldo sintético de batata dextrose. O esquema utilizado para preparação do caldo está apresentado na Figura 2(a). Após este período filtrou-se o caldo com o auxílio de uma peneira de forma a reter as batatas e obter um caldo de batata límpido, sem partículas em suspensão.

O caldo de okara foi obtido a partir de okara previamente preparado. Obteve-se o okara utilizado através de doações de produtores de tofu e o mesmo apresentava-se congelado. Para sua preparação quebrou-se o okara congelado em partículas de aproximadamente 1 cm, secou-

se o okara quebrado em estufa por 24 horas a 100°C. O okara já seco, foi então moído em grau e pistilo até a obtenção de um pó fino. Para preparação do caldo ferveu-se o okara por 20 minutos em uma concentração de 4 g L<sup>-1</sup>, concentração indicada pelo fornecedor ao utilizar-se caldo batata dextrose sintético. O esquema para preparação do caldo de okara está apresentado na Figura 2(b).

Adicionou-se a estes caldos (batata ou okara) açúcares (dextrose ou frutose) na concentração de 20 g L<sup>-1</sup>, como indicado pelo fornecedor do caldo sintético de batata dextrose. Para os meios de cultura com presença de sais adicionou-se aos caldos os sais NaNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O nas concentrações de 1 g L<sup>-1</sup>, 1 g L<sup>-1</sup> e 0,5 g L<sup>-1</sup> respectivamente (ANDRADE et al., 2012). Os sais foram previamente diluídos em 20 mL de água destilada cada. Ferveu-se os caldos por mais 10 minutos para completa dissolução do açúcar e dos sais. Por fim esperou-se os caldos entrarem em temperatura ambiente para utilização.

Figura 2 – Esquema utilizado para preparação do caldo de batata (a) e para o caldo de okara (b).



Fonte: Da autora.

#### 4.2.2 Preparo do bioissorvente

Os fungos foram cultivados em meio de cultura líquido para produção do bioissorvente. Todos os meios foram previamente autoclavados a 121°C por 20 minutos.

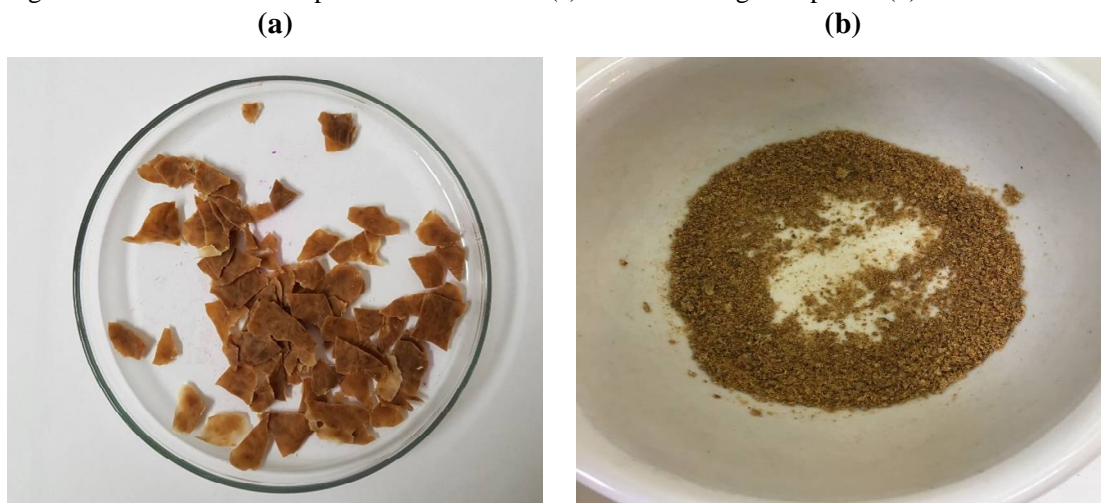
A biomassa foi preparada utilizando a técnica de fermentação submersa em frascos agitados segundo Majundar et al. (2010) modificado, realizada em erlenmeyers de 250 mL.



Realizou-se o preparo do inóculo raspando os esporos e suspendendo-os em água estéril. Um volume de 0,6 µL da suspensão de esporos de fungo foi inoculado em cada erlenmeyer, contendo 200 mL de meio de cultura, os quais foram incubados por 96 h a 30°C sob agitação orbital em shaker a 170 rpm. Após a incubação em shaker os erlenmeyers foram novamente autoclavados a 121°C por 20 minutos. Por fim separou-se a biomassa do meio de cultura por filtração a vácuo, lavando-a com água destilada e secando-a em estufa por 24 horas a 60°C.

A biomassa seca foi preparada em diferentes granulometrias, picada manualmente, Figura 3(a), e moída com o auxílio de pistilo e grau, Figura 3(b). O biossorvente preparado foi então estocado sob refrigeração.

Figura 3 – Biomassa seca picada manualmente (a) e moída com grau e pistilo (b).



Fonte: Da autora.

#### 4.2.3 Preparação e quantificação da solução de corante Rodamina B

Preparou-se a solução padrão de Rodamina B na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, dissolvendo-se a massa necessária de corante em água destilada. Realizou-se a diluição desta solução padrão de forma a obter outras soluções com concentrações mais baixas.

A quantificação do corante em solução foi realizada por método espectrofotométrico na região do UV-visível. Determinou-se comprimento de máxima absorção ( $\lambda_{m\acute{a}x} = 552 \text{ nm}$ ) para a Rodamina B através de varredura espectrofotométrica nesta mesma região. As concentrações das soluções de corante foram obtidas através da curva de calibração, expressa na Figura A1 no Apêndice A.

#### 4.2.4 Design experimental

Para análise da influência do meio de cultivo nas variáveis respostas do planejamento fatorial (produção da biomassa microbiana, percentual de remoção e capacidade de bioadsorção de corantes) utilizou-se planejamento fatorial fracionado  $2^3$ , realizado em triplicata com dois níveis (-1) e (+1). Testou-se como variáveis independentes fonte de carbono, fonte de nitrogênio e presença ou ausência de sais.

A Tabela 2 apresenta os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes na proposta para desenvolvimento e execução dos experimentos.

Tabela 2 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial  $2^3$ .

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
<b>Sais</b>	Ausente	Presente
<b>Fonte de Nitrogênio</b>	Batata	Okara
<b>Fonte de Carbono</b>	Dextrose	Frutose

Fonte: Da autora.

Utilizou-se como fontes de nitrogênio caldo de batata e de okara. Como fontes de carbono utilizou-se frutose e dextrose. Os sais utilizados foram  $\text{NaNO}_3$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) e  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

Para avaliação da capacidade de bioadsorção de cada biomassa produzida, realizaram-se ensaios de bioadsorção em batelada em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução de corante na concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e bioadsorvente picado na concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$ . O processo de bioadsorção ocorreu sob agitação orbital em shaker a  $30^\circ\text{C}$  e 170 rpm durante o período de 12 horas.

Terminada a bioadsorção as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3500 rpm, em seguida diluídas na relação de 1:100 e analisadas através de espectroscopia a 552nm. Determinou-se a capacidade de bioadsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) através da equação 5. Todos os experimentos foram feitos em triplicata e testes em branco, ou seja, sem a adição de bioadsorvente foram realizados.

#### 4.2.5 Caracterização granulométrica do biossorvente

De forma a caracterizar a biomassa, analisou-se a granulometria e diâmetro médio das partículas através da análise granulométrica obtida por peneiramento, em peneiras Tyler. Através da equação 12 calculou-se o diâmetro médio de Sauter ( $d_{PS}$ ), que representa o diâmetro da partícula cuja relação superfície/volume é a mesma para todas as partículas (CREMASCO, 2012).

$$d_{PS} = \frac{1}{\sum \left( \frac{x_i}{d_i} \right)} \quad (12)$$

Onde  $x_i$  é a fração mássica retida entre duas peneiras e  $d_i$  é a média da abertura dessas peneiras.

#### 4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica do biossorvente obtido a partir de batata e dextrose e de okara e dextrose foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio eletrônico de varredura LEO (Electron Microscopy/Oxford LEO 440i) com detector de energia dispersiva de raios X (LEO Electron Microscopy/Oxford 6070) no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos da UNICAMP.

#### 4.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na biomassa inativa de *Aspergillus oryzae*, cultivada a partir de batata e dextrose e também de okara e dextrose. As análises foram realizadas no LABMAT, no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas, em amostras do biossorvente antes e após a biossorção do corante reativo Rodamina B, de forma a analisar a interação entre os grupos ativos do adsorvato e do adsorvente. Os espectros foram obtidos em espectrômetro da Agilent Technologies, (AgilentCary 630 FTIR Spectrometer), acoplado a um acessório de

refletância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), na região do infravermelho médio entre 4000 e 650  $cm^{-1}$ .

#### 4.2.8 Efeito da granulometria e da concentração mássica de biossorvente

O efeito do tamanho das partículas e da dosagem de biossorvente na capacidade de biossorção e no percentual de remoção do corante Rodamina B, foi verificado através de testes iniciais de biossorção, em condições previamente estabelecidas.

Os ensaios de biossorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução de corante em concentração de 50  $mg L^{-1}$  em diferentes dosagens de biomassa que variavam entre 1  $g L^{-1}$  a 12  $g L^{-1}$  em concentração mássica de biossorvente. Os experimentos foram realizados com incubação em shaker por um período de 12 horas a 170 rpm e 30°C. Após o período de incubação as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, diluídas na relação de 1:100 e analisadas através de espectroscopia a 552nm. Realizaram-se os experimentos em triplicata e ensaios controle foram efetuados. A capacidade de biossorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) foi determinada através da equação 5.

Calculou-se a eficiência de remoção de corantes ( $R_t$ ) através da equação 13.

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (13)$$

Onde  $R_t$  indica o valor percentual de remoção do corante no tempo  $t$ ,  $C_t$  a concentração de corantes ( $mg L^{-1}$ ) no tempo  $t$  e  $C_0$  a concentração inicial da solução de corantes ( $mg L^{-1}$ ).

#### 4.2.9 Estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico

Analisou-se a cinética, o equilíbrio e a termodinâmica do processo de biossorção através de ensaios em batelada realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução de corante e 0,5 g de biossorvente moído. Os erlenmeyers foram incubados em shaker a 170 rpm. Após o período de incubação as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, diluídas na relação de 1:100 e analisadas através de espectrofotometria a 552nm.

A influência da temperatura no processo de biossorção do corante Rodamina B por biomassa fúngica inativa foi avaliada nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C. A cinética deste

processo foi analisada em intervalos de tempo de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas empregando soluções de corante nas concentrações 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios de bioadsorção em relação a isoterma de equilíbrio foram realizados por um período de 12 horas com soluções de corante nas concentrações 50, 100, 150, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. Realizaram-se os experimentos em triplicata e ensaios controle foram utilizados. A capacidade de bioadsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) e o percentual de remoção de corante ( $R_t$ ) foram determinados através das equações 5 e 13 respectivamente.

#### 4.2.10 Estudo da dessorção

A dessorção do corante Rodamina B da biomassa inativa foi investigada utilizando-se soluções de HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NaOH, EDTA, todos na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> além de água deionizada.

Os ensaios de dessorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de reagente e 0,5 g de bioadsorvente saturado com Rodamina B, obtido do estudo de equilíbrio para concentração de corante de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers foram incubados em shaker a 170 rpm durante um período de 2 horas (KAUSHIK; MALIK, 2013). Após o período de incubação todas as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, diluídas na relação de 2:25 e analisadas por meio de análises espectrofotométricas a 552nm. Realizaram-se todos os ensaios em triplicata. A capacidade de dessorção ( $q_{des.}$ ) e a eficiência da dessorção de corantes no tempo  $t$  ( $D_t$ ) foram determinadas através das equações 14 e 15 respectivamente.

$$q_{des.} = \frac{V C_f}{m} \quad (14)$$

Onde  $m$  é a massa de bioadsorvente (g),  $C_f$  é a concentração final de corante presente no dessorvente (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume da solução (L).

$$D_t = \frac{q_{des.}}{q_e} 100 \quad (15)$$

Onde  $D_t$  é a eficiência de dessorção (%),  $q_{des.}$  a capacidade de dessorção do bioadsorvente (mg g<sup>-1</sup>) e  $q_e$  a capacidade de bioadsorção no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.11 Regeneração do bioissorvente

Analisou-se a regeneração da biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* utilizada como bioissorvente através de cinco ciclos consecutivos de bioissorção seguidos de dessorção.

Os ensaios de bioissorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 0,5 g de bioissorvente moído. Os erlenmeyers foram incubados em shaker a 170 rpm durante um período de 4 horas, tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio. Após o período de incubação 10 mL das amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, diluídas na relação de 1:100 e analisadas através de espectrofotometria a 552nm. O restante da amostra foi filtrada através de filtração a vácuo, separando assim o bioissorvente saturado de corante da solução de corante. O bioissorvente recuperado foi então lavado com água destilada e utilizado na sequência para os ensaios de dessorção.

Os ensaios de dessorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de NaOH a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 g de bioissorvente saturado com Rodamina B e obtidos durante o ensaio de bioissorção descrito anteriormente. Os erlenmeyers foram incubados em shaker a 170 rpm durante um período de 2 horas (KAUSHIK; MALIK, 2013). Após o período de incubação 10 mL das amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, diluídas na relação de 2:25 e analisadas através de espectrofotometria a 552nm. O restante da amostra foi filtrada através de filtração á vácuo, separando o bioissorvente após o processo de dessorção da solução de NaOH. O bioissorvente regenerado pelo processo de dessorção foi então lavado com água destilada e utilizado novamente para os ensaios de bioissorção e assim consecutivamente durante cinco ciclos de bioissorção/dessorção.

Realizou-se todos os ensaios de bioissorção e dessorção em triplicata e ensaios controle foram utilizados. Calculou-se capacidade de bioissorção ( $q_e$ ), após cada ciclo de regeneração através da equação 5.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi empregado planejamento fatorial fracionado  $2^3$  com triplicata em todos os ensaios como ferramenta para estudar a influência das variáveis: sais (ausência ou presença), fonte de nitrogênio (batata - okara) e fonte de carbono (dextrose – frutose) na produção de biomassa e em suas propriedades como bioissorvente.

Os resultados obtidos no planejamento experimental para avaliação do efeito das variáveis estudadas na produção de biomassa seca, percentual de remoção de corantes e capacidade de bioissorção do bioissorvente estão expressos na Tabela 3.

Os resultados experimentais expressos na Tabela 3 foram analisados estatisticamente através do uso de modelos matemáticos gerados a partir do software Protimiza Experimental Design.

Tabela 3 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para produção de biomassa seca, percentual de remoção e capacidade de bio sorção.

Ensaio	Variáveis codificadas (originais)			Biomassa seca (Y <sub>1</sub> ) (g)	Percentual de Remoção (Y <sub>2</sub> ) (%)	Capacidade de bio sorção (Y <sub>3</sub> ) (mg g <sup>-1</sup> )
	Sais (X <sub>1</sub> )	Fonte de Nitrogênio (X <sub>2</sub> )	Fonte de Carbono (X <sub>3</sub> )			
1	-1 (Ausente)	-1 (Batata)	-1 (Dextrose)	0,5205 ± 0,0269	44,41 ± 1,36	1,79 ± 0,11
2	1 (Presente)	-1 (Batata)	-1 (Dextrose)	0,6331 ± 0,0314	26,82 ± 3,06	0,90 ± 0,16
3	-1 (Ausente)	1 (Okara)	-1 (Dextrose)	0,8571 ± 0,2236	45,90 ± 0,68	1,91 ± 0,08
4	1 (Presente)	1 (Okara)	-1 (Dextrose)	0,8301 ± 0,0941	40,03 ± 0,89	1,54 ± 0,03
5	-1 (Ausente)	-1 (Batata)	1 (Frutose)	0,5938 ± 0,0159	47,90 ± 0,95	1,95 ± 0,06
6	1 (Presente)	-1 (Batata)	1 (Frutose)	0,4341 ± 0,0523	26,11 ± 1,46	0,85 ± 0,07
7	-1 (Ausente)	1 (Okara)	1 (Frutose)	0,7650 ± 0,1218	37,71 ± 0,70	1,43 ± 0,01
8	1 (Presente)	1 (Okara)	1 (Frutose)	0,8336 ± 0,0372	35,20 ± 3,88	1,32 ± 0,21

Fonte: Da autora.



### 5.1.1 Análise da biomassa produzida

A Tabela 4 apresenta os dados da análise dos efeitos, estimativa de erro padrão e o teste t de Student para a variável resposta produção de biomassa. A análise estatística dos resultados revelou o efeito significativo apenas da variável Fonte de Nitrogênio ( $p < 0,05$ ) ao nível de 95% de confiança. As demais variáveis e suas interações não foram estatisticamente significativas ao mesmo nível de confiança.

Tabela 4 – Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para produção de biomassa seca.

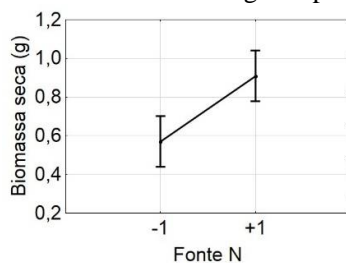
Variável	Coefficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
<b>Média</b>	0,68	0,02	30,08	0,0000*
<b>X<sub>1</sub> (Sais)</b>	0,00	0,02	-0,03	0,9768
<b>X<sub>2</sub> (Fonte N)</b>	0,14	0,02	6,08	0,0000*
<b>X<sub>3</sub> (Fonte C)</b>	-0,03	0,02	-1,18	0,2546
<b>X<sub>1</sub>. X<sub>2</sub></b>	0,01	0,02	0,49	0,6320
<b>X<sub>1</sub>. X<sub>3</sub></b>	-0,02	0,02	-0,97	0,3444
<b>X<sub>2</sub>. X<sub>3</sub></b>	0,00	0,02	0,20	0,8410

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

A Figura 4 apresenta o gráfico de efeitos da variável fonte de nitrogênio na produção de biomassa seca.

Figura 4 – Gráfico de efeitos da variável fonte de nitrogênio para produção de biomassa seca.



Fonte: Da autora.

Através da análise dos coeficientes da Tabela 4 e do comportamento do gráfico de efeitos apresentado na Figura 4, observa-se o favorecimento da produção de biossorbente para o nível alto (+1) da variável fonte de nitrogênio, ou seja, ao utilizar-se okara durante o cultivo em meio líquido.

Para analisar a variância utilizou-se teste F expresso na ANOVA (Tabela 5). Observa-se que o valor calculado de F para a regressão (41,4) é significativo maior que o F tabelado (2,7), e a porcentagem de variação ( $R^2$ ) indicou que o 65,30% da variabilidade experimental. A falta de ajuste não é significativa ( $p > 0,05$ ) e, portanto, a baixa variabilidade experimental se deve à falta de padrão para a variável produção de biomassa durante os ensaios em triplicata, decorrente do crescimento microbiano que apresenta alta variabilidade.

Tabela 5 – Análise da variância (ANOVA) para a produção de biomassa seca.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F calculado</b>	<b>p-valor</b>
<b>Regressão</b>	0,5	1	0,5	41,4	0,00000*
<b>Resíduos</b>	0,2	22	0,0		
<b>Falta de Ajuste</b>	0,1	6	0,0	1,4	0,27909
<b>Erro Puro</b>	0,2	16	0,0		
<b>Total</b>	0,7	23			
<b><math>R^2</math></b>	0,6530				

$F_{6;17;0,05} = 2,70$ .

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

### 5.1.2 Análise da porcentagem de remoção

A Tabela 6 apresenta os dados da análise dos efeitos, estimativa de erro padrão e o teste t de Student para o percentual de remoção de corantes. A análise estatística dos resultados revelou que apenas a interação das variáveis  $X_1$ (Sais) e  $X_3$ (Fonte C) não foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) ao nível de 95% de confiança. As demais variáveis e suas interações foram estatisticamente significativas ao mesmo nível de confiança.

Tabela 6 – Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para os níveis do percentual de remoção.

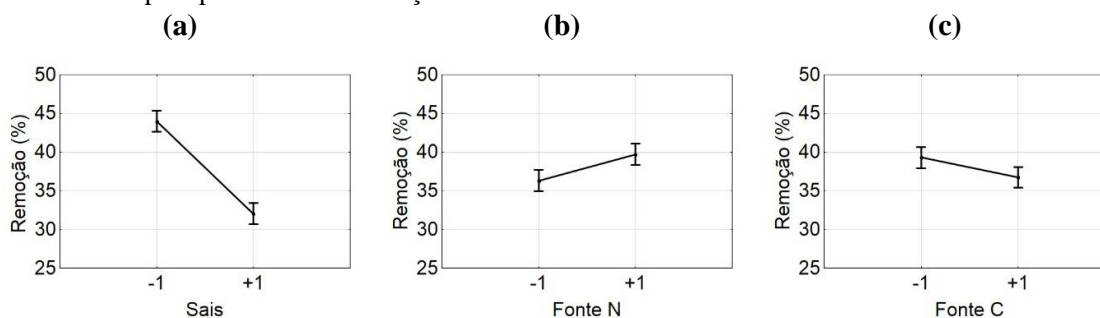
Variável	Coefficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	38,01	0,45	84,06	0,0000*
$X_1$ (Sais)	-5,97	0,45	-13,21	0,0000*
$X_2$ (Fonte N)	1,70	0,45	3,76	0,0016*
$X_3$ (Fonte C)	-1,28	0,45	-2,83	0,0115*
$X_1 \cdot X_2$	3,88	0,45	8,57	0,0000*
$X_1 \cdot X_3$	-0,10	0,45	-0,23	0,8205
$X_2 \cdot X_3$	-1,97	0,45	-4,36	0,0004*

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

A Figura 5(a-c) apresenta os gráficos de efeitos das variáveis independentes no sobre a variável resposta percentual de remoção de corantes.

Figura 5 – Gráficos de efeitos das variáveis sais (a), fonte de nitrogênio (b) e fonte de carbono (c) para percentual de remoção de corantes.



Fonte: Da autora.

A partir da análise dos coeficientes da Tabela 6 e do comportamento dos gráficos de efeitos apresentados na Figura 5(a-c), observa-se o favorecimento dos coeficientes negativos para as variáveis sais e fonte de carbono analisadas. A variável fonte de nitrogênio, no entanto, é favorável no nível +1. Portanto o bioissorvente produzido no meio ausente de sais, com okara e dextrose favoreceu o percentual de remoção de corantes. Dentre as três variáveis analisadas, apesar de todas serem significativas, a presença ou ausência de sais é o fator que possui maior efeito na variável resposta.

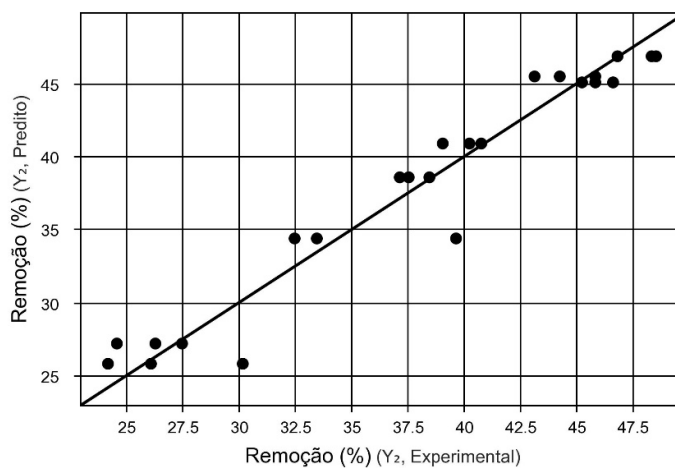
Através dos coeficientes significativos para o percentual de remoção obtém-se o modelo estatístico expresso na equação 16.

$$Y_2 = 38,01 - 5,97X_1 + 1,70 X_2 - 1,28 X_3 + 3,88X_1X_2 - 1,97 X_2X_3 \quad (16)$$

Realizou-se a avaliação do modelo estatístico pelo coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) apresentado na Tabela 7. Para este modelo, que contém apenas os termos significativos, obteve-se 94,43% de ajuste.

Através do gráfico de valores preditos por valores experimentais, expresso na Figura 6, avaliou-se o modelo proposto. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta e os pontos indicam os valores experimentais. O modelo analisado é, portanto, preditivo, apresentando alto coeficiente de correlação linear e pontos distribuídos majoritariamente próximos a reta.

Figura 6 – Valores preditos por valores experimentais para o modelo estatístico do percentual de remoção de corantes.



Fonte: Da autora.

A análise da variância do modelo foi avaliada pelo teste F (Tabela 7). Como o valor calculado de F para a regressão (61,0) é altamente significativo e maior que F tabelado (2,77), através da análise do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), conclui-se que o modelo explica 94,43% da variabilidade experimental, apresentando um bom ajuste dos dados experimentais. A falta de ajuste não é significativa e o erro do modelo vem em sua maioria do erro padrão, devido a variabilidade encontrada em dois ensaios e facilmente visualizada pelos dois pontos mais distantes da reta expressa na Figura 6.

Tabela 7 – Análise da variância (ANOVA) para regressão do modelo estatístico que representa o percentual de remoção de corantes.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado	p-valor
<b>Regressão</b>	1418,5	5	283,7	61,0	0,00000*
<b>Resíduos</b>	83,7	18	4,6		
<b>Falta de Ajuste</b>	21,6	2	10,8	2,8	0,09152
<b>Erro Puro</b>	62,1	16	3,9		
<b>Total</b>	1502,2	23			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9443				

$$F_{5;18;0,05} = 2,77.$$

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

### 5.1.3 Análise da capacidade de bioadsorção

A Tabela 8 apresenta os dados da análise dos efeitos, estimativa de erro padrão e o teste t de Student para a capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes produzidos. A análise estatística dos resultados revelou apenas que a interação das variáveis  $X_1$ (Sais) e  $X_3$ (Fonte C) não foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) ao nível de 95% de confiança. As demais variáveis e suas interações foram estatisticamente significativas ao mesmo nível de confiança.

Tabela 8 – Estimativa dos efeitos das variáveis, erro padrão e teste de t de Student para os níveis da capacidade de bioadsorção.

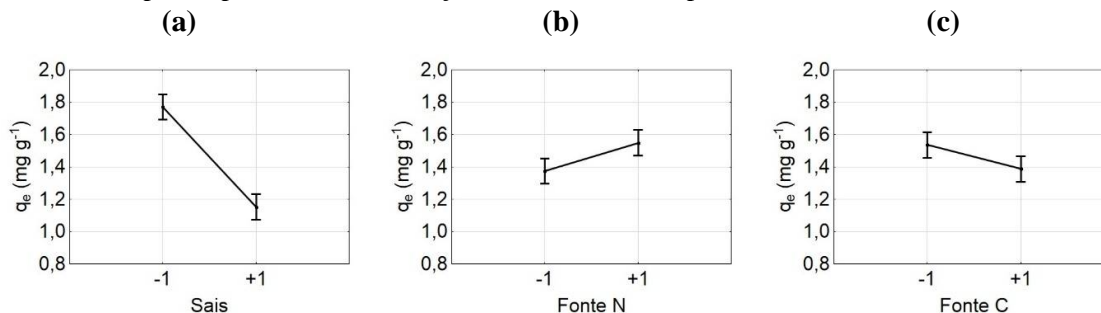
Variável	Coefficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
<b>Média</b>	1,46	0,03	55,40	0,0000*
<b><math>X_1</math> (Sais)</b>	-0,31	0,03	-11,72	0,0000*
<b><math>X_2</math> (Fonte N)</b>	0,09	0,03	3,34	0,0039*
<b><math>X_3</math> (Fonte C)</b>	-0,07	0,03	-2,82	0,0118*
<b><math>X_1 \cdot X_2</math></b>	0,19	0,03	7,14	0,0000*
<b><math>X_1 \cdot X_3</math></b>	0,01	0,03	0,24	0,8143
<b><math>X_2 \cdot X_3</math></b>	0,10	0,03	-3,85	0,0013*

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

A Figura 7(a-c) apresenta os gráficos de efeitos das variáveis independentes no sobre a capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes produzidos.

Figura 7 – Gráficos de efeitos das variáveis sais (a), fonte de nitrogênio (b) e fonte de carbono (c) para capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes produzidos.



Fonte: Da autora.

A partir da análise dos coeficientes da Tabela 8 e do comportamento dos gráficos de efeitos apresentados na Figura 7(a-c), observa-se o favorecimento dos coeficientes negativos para as variáveis  $X_1$  (Sais) e  $X_3$  (Fonte C) analisadas e do coeficiente positivo (+1) para a variável  $X_2$  (Fonte N). Deste modo, o bioadsorvente produzido no meio ausente de sais, com okara e dextrose favoreceu a capacidade de bioadsorção do bioadsorvente. Dentre as três variáveis analisadas, apesar de todas serem significativas, a presença ou ausência de sais foi o fator predominante na capacidade de bioadsorção do bioadsorvente.

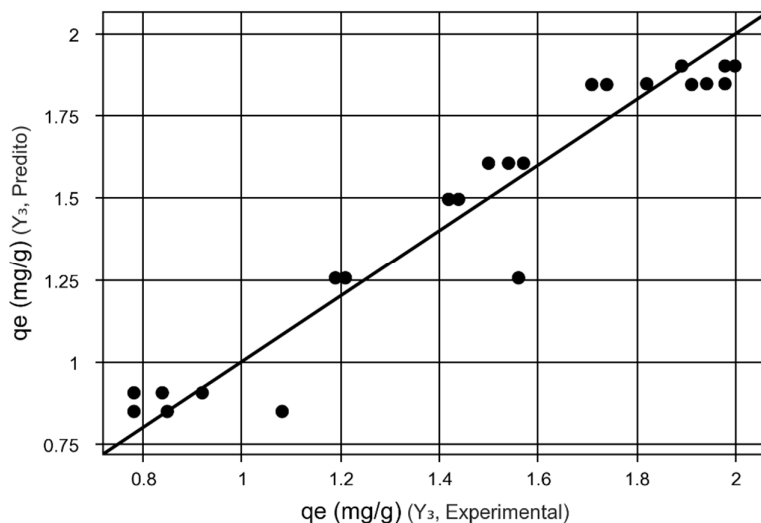
Através dos coeficientes significativos para a capacidade de bioadsorção obtém-se o modelo estatístico expresso na equação 17.

$$Y_3 = 1,46 - 0,31X_1 + 0,09 X_2 - 0,07 X_3 - 0,19X_1X_2 - 0,10 X_2X_3 \quad (17)$$

Realizou-se a avaliação do modelo estatístico pelo coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) apresentado na Tabela 9. Para este modelo, que contém apenas os termos significativos obteve-se 92,87% de ajuste.

Através do gráfico de valores preditos por valores experimentais, expresso na Figura 8, avaliou-se o modelo proposto. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta e os pontos indicam os valores experimentais. O modelo analisado é, portanto, preditivo, apresentando alto coeficiente de correlação linear e pontos distribuídos majoritariamente próximos a reta.

Figura 8 – Valores preditos por valores experimentais para o modelo estatístico da capacidade de biossorção dos biossorbentes.



Fonte: Da autora.

A análise da variância do modelo foi avaliada pelo teste F (Tabela 9). Como o valor calculado de F para a regressão (46,9) é significativo e maior que F calculado (2,77), e  $R^2$  apresenta um valor próximo a 1,0, pode-se afirmar que o modelo se ajusta 92,87% aos dados experimentais. O modelo apresenta uma pequena falta de ajuste decorrente da variabilidade encontrada em ensaios e facilmente visualizada pelos dois pontos mais distantes da reta expressa na Figura 8.

Tabela 9 – Análise da variância (ANOVA) para regressão do modelo estatístico da capacidade de biossorção dos biossorbentes.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado	p-valor
<b>Regressão</b>	3,7	5	0,7	46,9	0,00000*
<b>Resíduos</b>	0,3	18	0,0		
<b>Falta de Ajuste</b>	0,1	2	0,0	3,9	0,04035*
<b>Erro Puro</b>	0,2	16	0,0		
<b>Total</b>	4,0	23			
<b><math>R^2</math></b>	0,9287				

$F_{5;18;0,05} = 2,77$ .

\*significativo ao nível de 95% de confiança.

Fonte: Da autora.

Considerando-se as análises estatísticas do planejamento fatorial realizado, definiu-se que as variáveis (ausência de sais, okara e dextrose) favoreceram o percentual de remoção de corantes e a capacidade de bioadsorção do bioadsorvente. Definiu-se, portanto, este como o meio de cultivo para produção de biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* que foi utilizada nos ensaios posteriores.

#### 5.1.4 Validação do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

A partir dos resultados expressos na Tabela 3 e discutidos nas seções anteriores, observa-se que a combinação das variáveis que resultaram na maior produção de biomassa fúngica foi okara, dextrose, ausente de sais. Quanto ao percentual de remoção e capacidade de bioadsorção de corantes, os meios de cultivo (okara, dextrose, ausente de sais) e (batata, frutose, ausente de sais) apresentaram os melhores resultados, destacando-se que esses valores são praticamente idênticos, considerando-se o desvio padrão. No entanto o meio (batata, frutose, ausente de sais) não favoreceu a produção de biomassa. Portanto o meio de cultura que apresentou os melhores resultados para todas variáveis respostas analisadas foi o okara, dextrose, ausente de sais.

Afim de validar o planejamento fatorial realizado e analisar a reprodutibilidade do experimento, repetiu-se o ensaio que obteve os melhores resultados para produção de biomassa, percentual de remoção e capacidade de bioadsorção de corantes e comparou-se os dados com os obtidos inicialmente. Neste novo ensaio em triplicata obteve-se uma produção de biomassa de  $(0,81 \pm 0,09\text{g})$ , percentual de remoção de corantes de  $(47,25 \pm 2,27\%)$  e  $(1,92 \pm 0,19\text{mg g}^{-1})$  de capacidade de bioadsorção. Todos os resultados do ensaio para validação permaneceram em uma margem de erro menor que 10% do resultado obtido durante o planejamento fatorial, confirmando-se a reprodutibilidade dos experimentos.

Desta forma definiu-se o meio de cultivo okara e dextrose para produção de células inativas de *Aspergillus oryzae* que serão utilizadas no processo de bioadsorção.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO BIOSSORVENTE

Avaliou-se o tamanho médio das partículas de bioadsorvente através da análise granulométrica da biomassa picada e moída, afim de verificar a influência desta variável no processo de bioadsorção. Os dados da análise granulométrica de cada bioadsorvente estão expressos nas Tabelas 10 e 11.



Tabela 10 – Análise granulométrica para biomassa picada.

<b>Mesh</b>	<b>Massa retida (g)</b>	<b>Massa retida (%)</b>
3,5	0,6319	6,26
4	3,1223	30,96
6	3,9553	39,22
8	1,8400	18,24
10	0,3022	3,00
12	0,0882	0,87
14	0,0904	0,90
20	0,0248	0,25
24	0,0204	0,20

Fonte: Da autora.

Tabela 11 – Análise granulométrica para biomassa moída.

<b>Mesh</b>	<b>Massa retida (g)</b>	<b>Massa retida (%)</b>
16	0,1572	1,48
20	0,1557	1,47
24	9,6452	91,08
28	0,2413	2,28
32	0,1462	1,38
48	0,2157	2,04
60	0,0211	0,20
65	0,0049	0,05
80	0,0014	0,01

Fonte: Da autora.

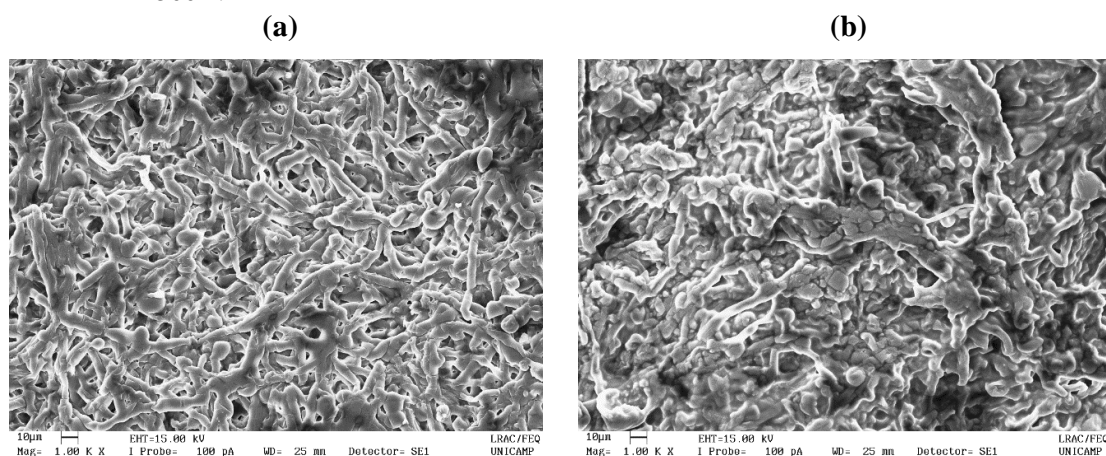
Analisando-se a granulometria do material, observa-se que as partículas da biomassa picada possuem diâmetros variáveis em sua maioria entre 3,5 e 8 mesh. A biomassa moída, no entanto, apresenta 91,08% das partículas com diâmetro de 24 mesh, indicando a padronização do bioissorvente.

Calculou-se através da equação 12 o diâmetro de Sauter para ambos bioissorventes. A biomassa picada apresentou  $d_{PS} = 3,75\text{mm}$  e a biomassa moída apresentou  $d_{PS} = 0,90\text{mm}$ .

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

De modo a analisar a morfologia da superfície das biomassas inativas de *Aspergillus oryzae* produzidas a partir de batata e dextrose (a) e a partir de okara e dextrose (b), realizou-se análises de imagem em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 9 apresenta as imagens das superfícies dos bioissorventes antes da adsorção com ampliação MAG = 500X.

Figura 9 – Microscopia de superfície para as biomassas inativas de *Aspergillus oryzae* utilizando como meio de cultivo (a) batata e dextrose e (b) okara dextrose. Ampliação MAG = 500X.

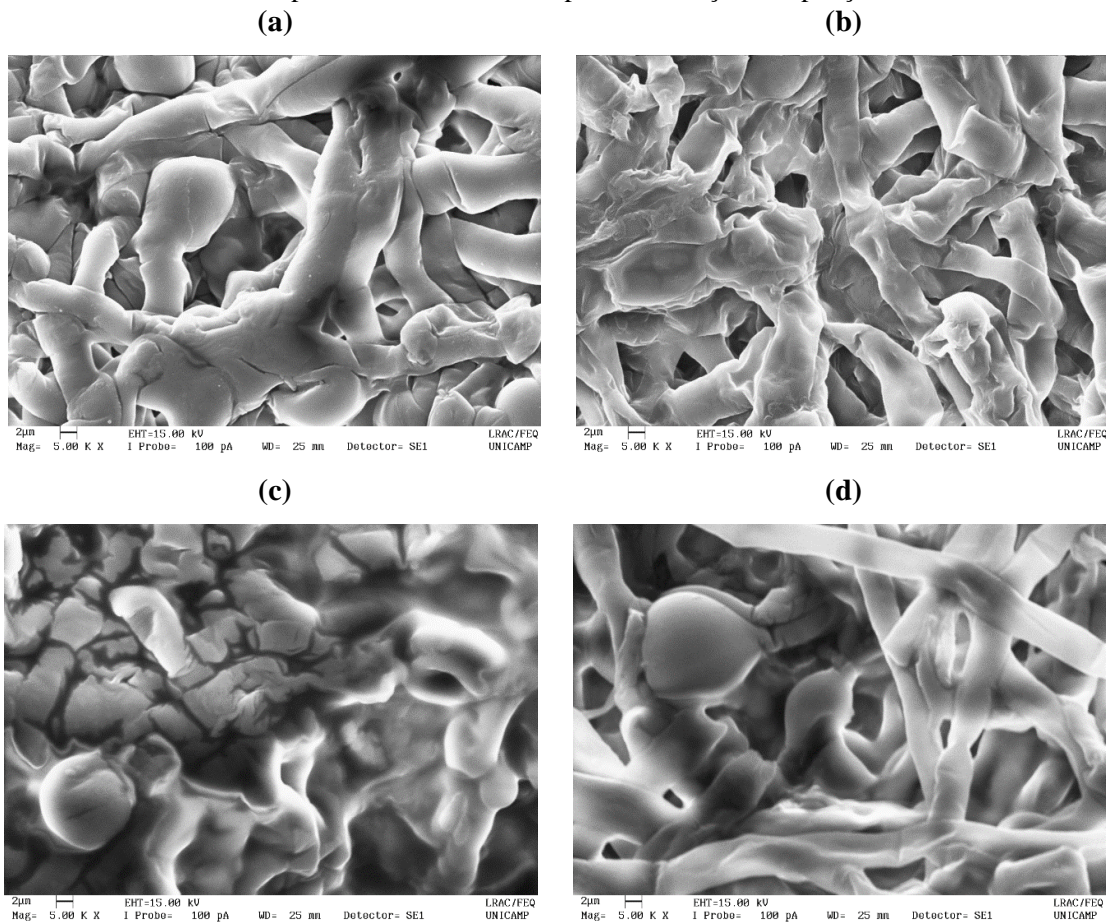


Fonte: Da autora.

Através das Figuras 9(a-b) observa-se a influência do meio de cultivo na superfície dos bioissorventes. O caldo de batata e dextrose utilizado como meio de cultivo na produção de biomassa é completamente límpido e sem partículas visíveis em sua composição, desta forma a biomassa é composta unicamente pelo fungo, como pode-se observar na Figura 9(a), que apresenta os filamentos do fungo *Aspergillus oryzae*. O mesmo não ocorre ao utilizar-se okara e dextrose na produção do bioissorvente, como o okara não é solúvel em água, o meio apresenta partículas em sua composição, que além de fornecerem nitrogênio ao microrganismo, também são utilizadas como suporte para o seu crescimento. A Figura 9(b) apresenta a morfologia da superfície para este bioissorvente que é composto pelos filamentos do fungo e por partículas de okara.

As Figuras 10(a-d) apresentam as imagens das superfícies dos bioissorventes antes e após a bioissorção do corante Rodamina B com ampliação MAG = 5000X.

Figura 10 – Microscopia de superfície para as biomassas inativas de *Aspergillus oryzae* (a) cultivada a partir batata e dextrose, antes da biossorção, (b) cultivada a partir batata e dextrose, após a biossorção, (c) cultivada a partir okara e dextrose, antes da biossorção e (d) cultivada a partir okara e dextrose, após a biossorção. Ampliação MAG = 5000X.



Fonte: Da autora.

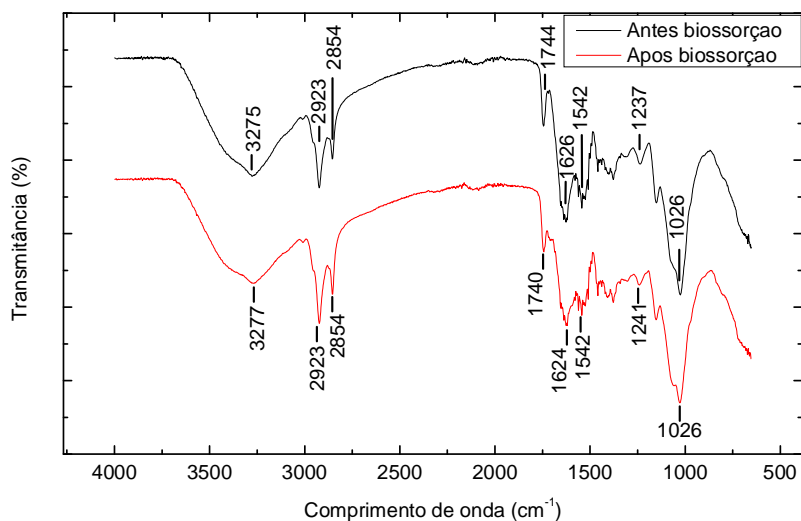
A partir das Figuras 10(a) e 10(c) observa-se que para ambos biossorbentes analisados antes da adsorção, as superfícies são majoritariamente regulares e lisas. Após a biossorção do corante Rodamina B, Figura 10(b), observa-se alterações morfológicas na superfície do material que se apresenta então de forma mais irregular e áspera. O mesmo não ocorre na Figura 10(d), onde mesmo após a biossorção do corante a superfície do material apresenta-se regular.

#### 5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), analisou-se a estrutura química funcional da biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* produzida a partir de dois meios de cultura.

A Figura 11 apresenta o espectro de FTIR para o bioissorvente produzido através de batata e dextrose. As análises foram realizadas para amostras de bioissorvente antes e após a bioissorção do corante Rodamina B.

Figura 11 – Espectros de FTIR para biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* produzida a partir de batata e dextrose, antes e após a bioissorção do corante Rodamina B.



Fonte: Da autora.

De acordo com a Figura 11, o bioissorvente antes da adsorção apresenta uma banda larga na região de 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , centrado em 3275  $\text{cm}^{-1}$ , decorrente das vibrações de alongamento  $\text{-NH}$  e  $\text{-OH}$ . As bandas em 2923  $\text{cm}^{-1}$  e 2854  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos  $\text{-CH}_2$  e  $\text{-CH}_3$ . A banda apresentada em 1744  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de alongamento da carboxila  $\text{C} = \text{O}$ . As bandas centradas em 1626, 1542 e 1237  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes da presença de amidas do tipo I, II e III respectivamente. A banda em 1626  $\text{cm}^{-1}$  indica um modo de alongamento  $\text{C} = \text{O}$  em uma amida I, a banda em 1542  $\text{cm}^{-1}$  decorre de uma combinação de flexão  $\text{-NH}$  e alongamento  $\text{C} - \text{N}$  em uma amida II, a banda em 1237  $\text{cm}^{-1}$  é característica do estiramento  $\text{C} - \text{N}$  da amida III. Por fim observa-se a banda apresentada em 1026  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento do grupo  $\text{C-O}$  (HUANG et al., 2016).

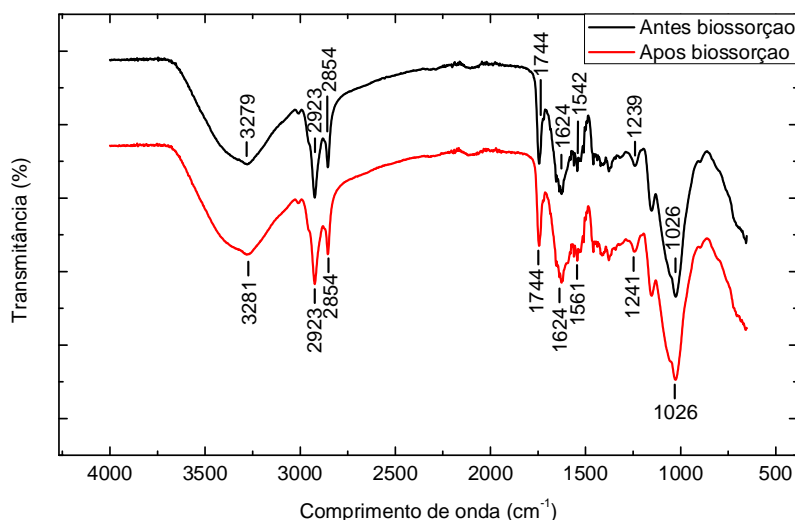
O espectro do bioissorvente saturado com corante, ou seja, após a bioissorção apresentou alterações em relação ao espectro da biomassa antes da bioissorção. Observa-se o deslocamento das bandas de 3275  $\text{cm}^{-1}$  para 3277  $\text{cm}^{-1}$  e de 1744  $\text{cm}^{-1}$  para 1740  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas

relacionadas as amidas do tipo I e III, ou seja, com picos centrados em  $1626\text{ cm}^{-1}$  e  $1237\text{ cm}^{-1}$ , também se deslocaram para  $1624\text{ cm}^{-1}$  e  $1241\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estes deslocamentos indicam interação do corante Rodamina B com os grupos funcionais  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$  do bioissorvente. Interações no grupo carboxila em uma amida I e no grupo  $\text{C}-\text{N}$  da amida III também foram identificadas (HUANG et al., 2016).

As bandas centradas em  $2923$ ,  $2854$ ,  $1542$  e  $1026\text{ cm}^{-1}$  não se deslocaram, portanto os grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  da biomassa não contribuíram para o processo de bioissorção. Os grupos  $-\text{NH}$  e  $\text{C}-\text{N}$  da amida tipo II também não apresentaram interação com o corante assim como o grupo  $\text{C}-\text{O}$ .

A Figura 12 apresenta o espectro de FTIR para o bioissorvente produzido através de okara e dextrose. As análises foram realizadas para amostras de bioissorvente antes e após a bioissorção do corante Rodamina B.

Figura 12 – Espectros de FTIR para biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* produzida a partir de okara e dextrose, antes e após a bioissorção do corante Rodamina B.



Fonte: Da autora.

Analisando-se o espectro da Figura 12, o bioissorvente produzido a partir de okara e dextrose antes da adsorção apresenta uma banda centrada em  $3279\text{ cm}^{-1}$  característica das vibrações de alongamento  $-\text{NH}$  e  $-\text{OH}$ . As bandas em  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  e  $1744\text{ cm}^{-1}$  são exatamente as mesmas indicadas no espectro da Figura 12 e atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  e da vibração de alongamento da carboxila

C = O. As bandas centradas em 1624, 1542 e 1239  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes da presença de amidas do tipo I, II e III respectivamente. A banda em 1624  $\text{cm}^{-1}$  indica um modo de alongamento C = O em uma amida I, a banda em 1542  $\text{cm}^{-1}$  decorre de uma combinação de flexão -NH e alongamento C - N em uma amida II, a banda em 1239  $\text{cm}^{-1}$  é característica do estiramento C - N da amida III. A banda apresentada em 1026  $\text{cm}^{-1}$  é decorrente do estiramento do grupo C-O (HUANG et al., 2016).

O espectro do bioissorvente saturado com corante, ou seja, após da bioissorção apresentou alterações em relação ao espectro da biomassa antes da bioissorção. Observa-se o deslocamento das bandas de 3279  $\text{cm}^{-1}$  para 3281  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas relacionadas as amidas do tipo II e III, ou seja, com picos centrados em 1542  $\text{cm}^{-1}$  e 1239  $\text{cm}^{-1}$ , também se deslocaram para 1561  $\text{cm}^{-1}$  e 1241  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estes deslocamentos indicam interação do corante Rodamina B com os grupos funcionais -NH e -OH do bioissorvente. Interações nos grupos -NH e C - N da amida tipo II e no grupo C - N da amida III também foram identificadas. As bandas centradas em 2923, 2854, 1744, 1624 e 1026  $\text{cm}^{-1}$  não se deslocaram, portanto os grupos -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> e C = O da biomassa não contribuíram para o processo de bioissorção. O grupo carboxila da amida tipo I também não apresenta interação com o corante assim como o grupo C-O (HUANG et al., 2016).

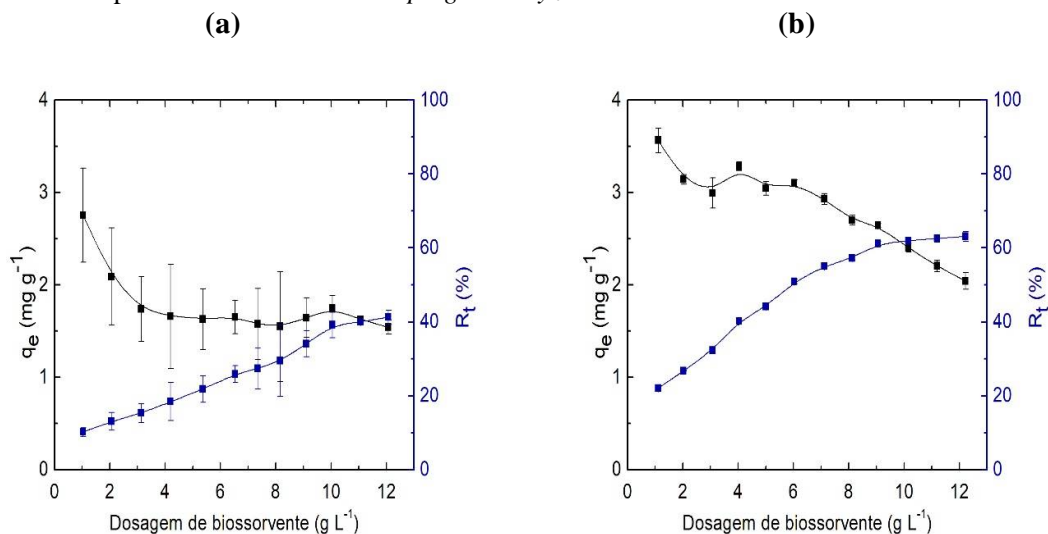
Comparando-se os resultados apresentados pelos espectros de FTIR do bioissorvente produzido a partir de batata e dextrose e produzido a partir de okara e dextrose observa-se basicamente os mesmos grupos funcionais característicos em ambos bioissorventes, no entanto a interação destes bioissorventes com o corante apresentaram divergências. Deste modo é possível afirmar que o meio de cultura utilizado durante a produção da biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* interferiu na bioissorção do corante Rodamina B. Uma possível causa para essa divergência é o fato do okara, utilizado como fonte de nitrogênio para produção das células inativas, não ter sido completamente consumido, como observa-se na Figura 10(b). Desta forma as moléculas de okara foram utilizadas como fonte de macronutrientes e suporte para crescimento celular, podendo também atuar como bioissorvente do corante Rodamina B.

## 5.5 EFEITO DA GRANULOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DO BIOISSORVENTE

Analisou-se o efeito da concentração mássica de bioissorvente e da granulometria do material na capacidade de bioissorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e na eficiência de remoção ( $R_t$ ) do

corante Rodamina B em solução através dos gráficos da Figura 13(a) (biomassa picada) e da Figura 13(b) (biomassa moída).

Figura 13 – Efeito da concentração mássica de biossorvente picado (a) e biossorvente moído (b) na eficiência de remoção e capacidade de biossorção do corante Rodamina B em solução por biomassa inativa de *Aspergillus oryzae*.



Fonte: Da autora.

Observa-se que para a biomassa picada, a porcentagem de remoção do corante aumenta linearmente obtendo-se  $(41,26 \pm 1,84 \%)$  de remoção, decorrente da utilização da maior concentração mássica de biossorvente ( $12 \text{ g L}^{-1}$ ). Devido a variação no tamanho das partículas do biossorvente o processo de biossorção apresentou desvios padrões consideráveis não tornando o processo padronizado.

Para a biomassa moída a biossorção apresentou-se como um processo controlado, com desvios padrões mínimos decorrentes de um biossorvente padronizado. A curva de remoção do corante Rodamina B também apresentou comportamento diferente em relação ao experimento anterior. Neste caso a curva seguiu um comportamento linear até a concentração mássica de biossorvente de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , e a partir deste ponto o processo entrou em equilíbrio de forma que o aumento da massa de biossorvente não favorecia consideravelmente uma maior biossorção. Os valores de porcentagem de remoção de corante para esta granulometria no equilíbrio ficaram em torno de 60%, um aumento de aproximadamente 20% em relação a granulometria anteriormente analisada.

Também é possível analisar através da Figura 13(a-b) um comportamento contrário em relação aos valores de porcentagem de remoção do corante e da capacidade de biossorção do

material bioissorvente. Ao aumentarmos a concentração mássica de bioissorvente utilizada, ocorre um decréscimo da capacidade de bioissorção do material, porém ocorre um aumento da porcentagem de remoção do corante. O aumento na porcentagem de remoção está relacionado diretamente ao aumento de sítios ativos disponíveis para a alocação do corante, no entanto a diminuição da capacidade de bioissorção está relacionada ao gradiente de concentração entre adsorvente e adsorvato. Um comportamento similar em relação a porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do adsorvente foi averiguada segundo Ding et al. (2012), Fontana et al. (2016) e Tang et al. (2013). Ao analisar a bioissorção de Cd aquático (II) por palha de arroz não modificada Ding et al. (2012) encontrou como dosagem ótima de bioissorvente  $5 \text{ g L}^{-1}$ , responsável pela remoção máxima de 80% do material da solução. Fontana et al. (2016) averiguou que a dosagem ótima de bioissorvente para remoção de Pb(II) por casca de urucum é a concentração mássica de  $2,8 \text{ g L}^{-1}$ , responsável pela bioissorção de mais de 95% do material da solução. Tang et al. (2013) obteve através de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de bioissorvente a máxima remoção, igual a 96% de Pb de solução aquosa através de bioissorção utilizando-se a planta aquática, *Lemma perpusilla*.

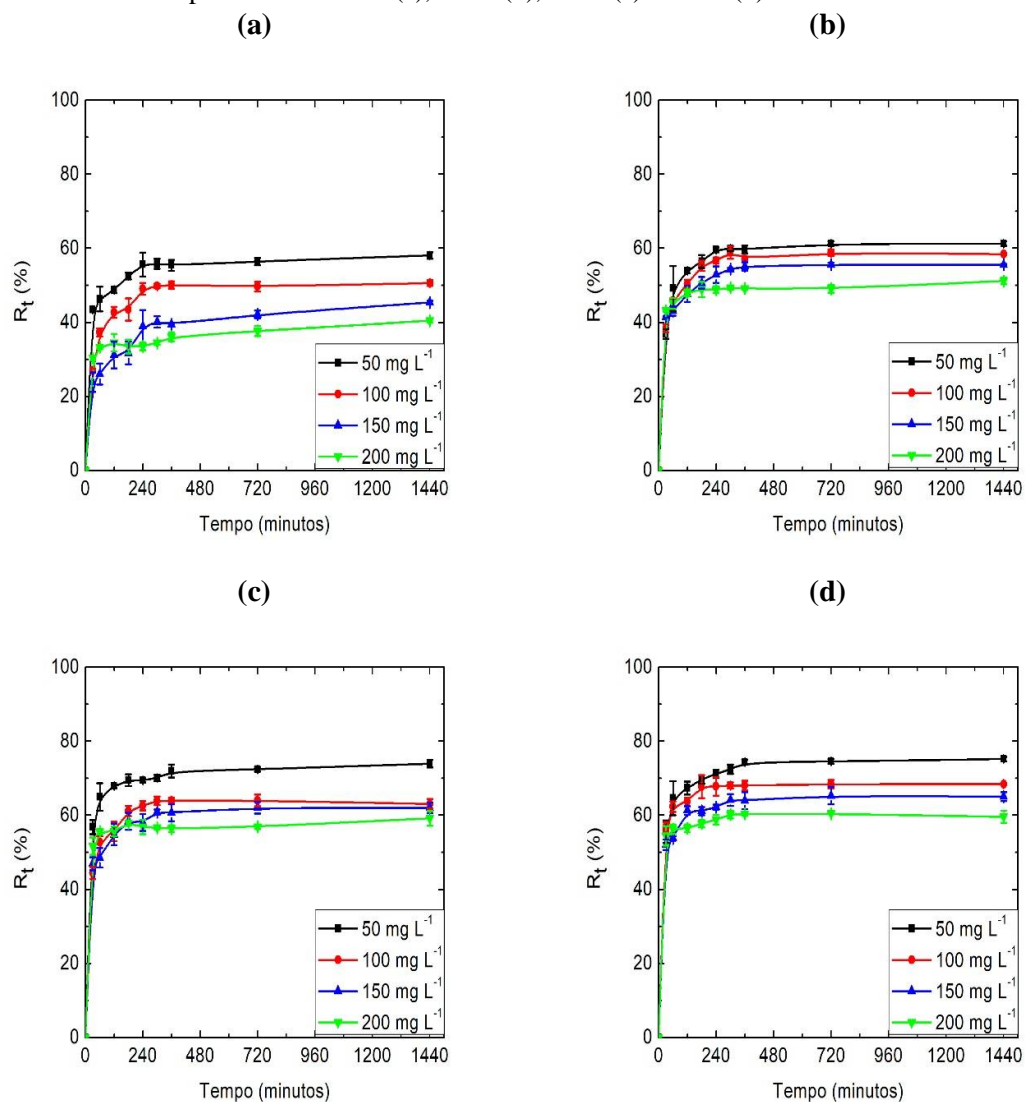
Considerando-se a padronização do processo e a maior eficiência obtida quanto a porcentagem de remoção do corante optou-se por utilizar para os estudos cinéticos e de equilíbrio a biomassa moída na concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

## 5.6 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE

A partir da equação 13 calculou-se o percentual de remoção total de corantes durante o ensaio de bioissorção. Os resultados obtidos estão apresentados e nas Figura 14(a-d), observa-se que para todas as temperaturas analisadas houve uma rápida remoção de corante durante os primeiros 60 minutos do processo de bioissorção. O decaimento da concentração de corantes obtido experimentalmente para todas as temperaturas pode ser analisado através da Figura B1(a-d) no Apêndice B. A rápida bioissorção está relacionada à abundância de sítios ativos livres na biomassa. Após a saturação do bioissorvente a bioissorção tende a prosseguir lentamente até as fases finais.



Figura 14 – Percentual de remoção do corante Rodamina B durante o ensaio de biossorção nas temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).



Fonte: Da autora.

A partir do comportamento dos gráficos das Figuras 14 observa-se o favorecimento da biossorção pelo aumento da temperatura, visto que os ensaios realizados a 50°C apresentaram as maiores eficiências no processo de remoção de corantes das soluções. A eficiência na remoção de corantes mostrou-se inversamente proporcional a concentração inicial da solução de corantes, obtendo-se melhores resultados para menor concentração analisada (50 mg L<sup>-1</sup>), tal fato decorre que mesmo com uma menor capacidade de biossorção, a massa adsorvida proporcionalmente é maior quanto menor a concentração inicial da solução.

Para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> o processo de biossorção removeu ( $58,11 \pm 0,89\%$ ), ( $61,29 \pm 0,64\%$ ), ( $73,94 \pm 1,02\%$ ) e ( $75,18 \pm 0,63\%$ ) de corante para as temperaturas de 20, 30,

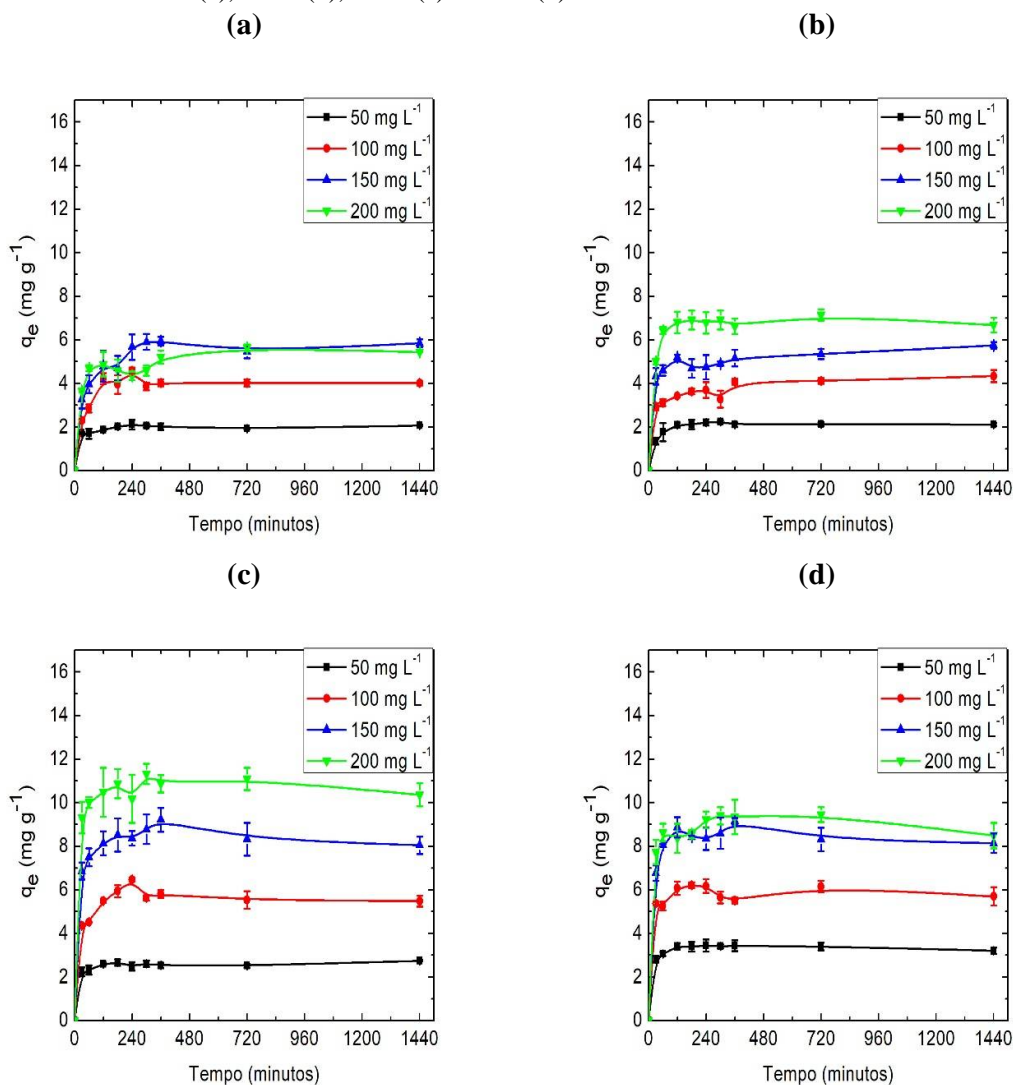
40 e 50°C respectivamente. O maior favorecimento ocorreu entre 30 e 40°C onde o acréscimo de 10°C foi responsável por um aumento de aproximadamente 12% na eficiência de remoção.

Para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C respectivamente as maiores eficiências de remoção na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> foram de (50,61 ± 0,77%), (58,46 ± 0,31%), (63,10 ± 1,34%) e (68,43 ± 0,31%). Para a concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> obteve-se eficiência de remoção de (45,36 ± 0,52%), (55,61 ± 0,20%), (61,99 ± 1,43%) e (65,04 ± 1,23%) e para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> o processo de biossorção removeu (40,48 ± 0,52%), (51,15 ± 0,87%), (59,20 ± 1,97%) e (59,60 ± 1,63%) de corante. O maior favorecimento para as concentrações de 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup> ocorreu entre 20 e 30°C onde o acréscimo de 10°C foi responsável por um aumento médio de 10% na eficiência de remoção. O aumento da temperatura de 40 para 50°C foi o que menos favoreceu a remoção de corantes e apresentou um aumento na faixa de 5% para os casos analisados.

## 5.7 ESTUDO CINÉTICO

As Figuras 15(a-d) apresentam a capacidade de biossorção do biossorvente ao longo do tempo para diferentes concentrações iniciais da solução de corante Rodamina B nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C respectivamente.

Figura 15 – Capacidade de biossorção do biossorbente ao longo do tempo para as temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).



Fonte: Da autora.

Observa-se que para todas temperaturas analisadas nos primeiros 60 minutos do processo de biossorção o biossorbente já apresentou altas capacidades de biossorção, e que o equilíbrio do processo de biossorção do corante Rodamina B se estabeleceu na maioria dos casos a partir de 300 minutos.

A capacidade de biossorção da biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* foi favorecida pelo aumento da concentração de corantes na solução, uma vez que com uma maior concorrência das moléculas de Rodamina B pelos sítios ativos da biomassa tornou-se possível adsorver uma maior quantidade de corante por grama de biossorbente. O processo de biossorção

também foi favorecido pelo aumento da temperatura, que aumenta a energia das moléculas favorecendo a interação entre adsorvato e biossorvente.

O decaimento da concentração de corantes em solução no decorrer do tempo é apresentado na Figura B1(a-d) no Apêndice B. A partir do dados de concentração, apresentados no Apêndice B e capacidade de biossorção apresentados nos gráficos das Figuras 15(a-d) calculou-se através da média dos quatro últimos pontos a concentração experimental de equilíbrio ( $C_e$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e a capacidade de biossorção experimental de equilíbrio ( $q_e$ ) ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para cada concentração. Os dados de equilíbrio experimentais estão apresentados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15 para as temperaturas de 20, 30 40 e 50°C respectivamente.

De forma a verificar o mecanismo e a dinâmica do processo de biossorção do corante Rodamina B por células inativas de *Aspergillus oryzae*, ajustou-se os dados experimentais aos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

As Tabelas de 12 a 15 apresentam os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para todos os modelos aplicados para as temperaturas de 20 a 50°C.

Tabela 12 – Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 20°C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50	100	150	200
<b>Dados</b>	$q_e$ ( <i>exp.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,0176	3,9856	5,7922	5,2233
<b>Experimentais</b>	$C_e$ ( <i>exp.</i> )(mg L <sup>-1</sup> )	30,06	60,31	93,41	149,19
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,1306	0,7042	0,1616	0,5849
	$q_1$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	0,0937	1,5564	1,3945	2,0707
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,0831	0,6023	0,3607	0,4147
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	3,2665	2,7318	0,4350	0,3542
	$q_2$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,0599	4,0474	5,9123	5,5859
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9986	0,9987	0,9980	0,9970
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,29. 10 <sup>7</sup>	8,64.10 <sup>2</sup>	2,78.10 <sup>2</sup>	1,18. 10 <sup>4</sup>
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	10,2910	2,3671	1,4354	2,4104
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,5808	0,4957	0,7657	0,6719
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$k_{dp}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,0096	0,0328	0,0719	0,0560
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,8808	3,5533	4,6071	4,4274
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,2235	0,1168	0,3188	0,4797

Fonte: Da autora.

Tabela 13 – Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 30°C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50	100	150	200
<b>Dados</b>	$q_e$ ( <i>exp.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,1532	3,9508	5,2932	6,8384
<b>Experimentais</b>	$C_e$ ( <i>exp.</i> )(mg L <sup>-1</sup> )	29,06	59,99	97,87	132,93
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,0955	0,1822	0,1965	0,0233
	$q_1$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	0,1442	0,8572	0,6820	0,2180
	R <sup>2</sup>	0,3162	0,3336	0,2100	0,0206
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	12,7509	0,3281	0,3029	-4,2828
	$q_2$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,1331	4,4141	5,8001	6,7455
	R <sup>2</sup>	0,9995	0,9966	0,9979	0,9987
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	3,86. 10 <sup>3</sup>	1,93. 10 <sup>3</sup>	4,96. 10 <sup>5</sup>	8,01. 10 <sup>6</sup>
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	5,5758	2,7169	3,1245	2,7617
	R <sup>2</sup>	0,5724	0,8361	0,7718	0,4743
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$k_{dp}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,0139	0,0517	0,0496	0,0265
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,9304	3,2941	4,6557	6,4191
	R <sup>2</sup>	0,1349	0,6452	0,7254	0,0995

Fonte: Da autora.

Tabela 14 – Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 40°C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50	100	150	200
<b>Dados</b>	$q_e$ ( <i>exp.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,6016	5,6201	8,5923	11,0922
<b>Experimentais</b>	$C_e$ ( <i>exp.</i> )(mg L <sup>-1</sup> )	24,50	44,17	63,49	90,00
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,1216	0,0784	0,0100	0,3066
	$q_1$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	0,2581	0,5341	0,4434	1,4218
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,6091	0,3763	0,0067	0,5325
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,3327	-1,4809	-0,6948	-0,8699
	$q_2$ ( <i>cal.</i> )(mg g <sup>-1</sup> )	2,7337	5,4834	8,0693	10,4562
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9979	0,9989	0,9986	0,9986
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	9,61. 10 <sup>8</sup>	1,47. 10 <sup>6</sup>	6,99. 10 <sup>8</sup>	4,69. 10 <sup>12</sup>
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	9,5868	3,0306	2,7659	3,0056
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,5953	0,3524	0,3888	0,4124
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$k_{dp}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,0129	0,0175	0,0163	0,0199
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,4448	5,3630	8,0901	10,3732
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,3551	0,0388	0,0311	0,0579

Fonte: Da autora.

Tabela 15 – Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais na temperatura de 50°C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50	100	150	200
<b>Dados</b>	$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,3636	5,7596	8,5516	9,1739
<b>Experimentais</b>	$C_e$ (exp.) (mg L <sup>-1</sup> )	16,90	42,44	67,11	110,58
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,0420	0,0821	0,0151	0,0081
	$q_1$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	0,4239	0,3493	0,3993	0,8016
	R <sup>2</sup>	0,8028	0,7429	0,0217	0,0457
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	-1,8125	-2,1339	-0,7877	-0,5643
	$q_2$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,2245	5,7520	8,1472	8,5970
	R <sup>2</sup>	0,9989	0,9981	0,9991	0,9969
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	2,61. 10 <sup>11</sup>	1,56. 10 <sup>19</sup>	3,44. 10 <sup>11</sup>	9,23. 10 <sup>11</sup>
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	9,0581	8,2120	3,5070	3,4149
	R <sup>2</sup>	0,3600	0,1539	0,2588	0,3536
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$k_{dp}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,0039	0,0056	0,0088	0,0135
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,2619	5,7581	8,2419	8,7171
	R <sup>2</sup>	0,0180	0,0129	0,0095	0,0293

Fonte: Da autora.

Através da análise do coeficiente de correlação linear, observa-se que para todas as concentrações de corantes e para todas as temperaturas analisadas o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais é o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando  $R^2 > 0,99$  para todos os casos. Observa-se convergência entre a capacidade de biossorção experimental,  $q_e$  (exp.), e a capacidade de biossorção calculada pelo modelo pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal.), para todas as temperaturas e concentrações da solução de corante, confirmando a adequação deste modelo cinético aos dados experimentais.

A constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) apresentou-se inversamente proporcional a concentração inicial da solução para os ensaios realizados a 20°C e 30°C. A maior velocidade de reação de pseudo-segunda ordem obtida a 20°C foi (3,2665 g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) e a 30°C (12,7509 g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). O ensaio na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> para a temperatura de 40°C apresenta ( $k_2 = 1,3327$  g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Para as demais concentrações nesta mesma temperatura a constante  $k_2$  apresenta valor negativo assim como



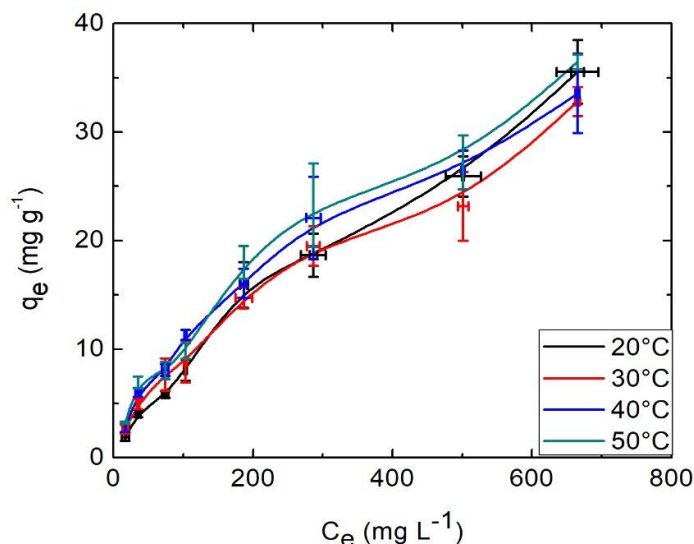
em todos os ensaios a 50°C, uma vez que em temperaturas mais elevadas, o sistema não permanece em equilíbrio por 24 horas, ocorrendo um processo de dessorção, causado provavelmente por longos tempos de agitação em altas temperaturas. Este comportamento de dessorção para o tempo de 24 horas pode ser observado nas Figuras 15(b-d), onde ocorre uma queda na capacidade de bioadsorção neste período. O modelo de pseudo-segunda ordem descreveu o processo de bioadsorção do corante reativo Preto 5 por biomassa modificada de *Aspergillus versicolor* apresentado por Huang, et al. (2016) e apresentou velocidade de reação ( $k_2$ ) igual a 0,0600 g mg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Os dados cinéticos experimentais apresentados por Fontana et al. (2016) também são descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem e apresentam velocidade de reação ( $k_2$ ) igual a 0,5700, 0,5820 e 1,0980 g mg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> para as temperaturas de 20, 30 e 40°C respectivamente.

O modelo de pseudo-segunda ordem adota que a força motriz de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, em qualquer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção global proporcional ao quadrado da força motriz. Além disso, este considera que a cinética de adsorção é principalmente controlada pela difusão externa, indicando que a resistência a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente (MAJUNDAR et al., 2010).

## 5.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, analisou-se o processo de bioadsorção para temperaturas na faixa de 20 a 50°C através do estudo das isotermas expressas na Figura 16.

Figura 16 – Isotermas de adsorção.



Fonte: Da autora.

Para análise das interações entre adsorvato e adsorvente no processo de biossorção ajustou-se os dados experimentais de equilíbrio aos modelos linearizados das isotermas de Langmuir e Freundlich. A Tabela 16 apresenta os parâmetros de equilíbrio e o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) para ambos modelos e temperaturas.

Tabela 16 – Comparação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich no processo de biossorção para as temperaturas de 20, 30 40 e 50°C.

Temperatura (°C)	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
20	98,59	0,0007	0,60	0,6080	0,10	1,12	0,9808
30	56,30	0,0016	0,38	0,8689	0,23	1,33	0,9886
40	50,80	0,0025	0,29	0,9566	0,36	1,41	0,9758
50	48,99	0,0032	0,24	0,8989	0,60	1,58	0,9769

Fonte: Da autora.

A partir dos dados da Tabela 16, observa-se que para todas as temperaturas, o modelo de Freundlich melhor se ajusta aos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) maior que 0,97 para todos os casos analisados.

Ao comparar as isotermas teóricas (Figura 1) com as obtidas experimentalmente (Figura 16) conclui-se que o processo de bioadsorção analisado segue o modelo de isoterma do tipo II, indicando um processo de fisissorção, com perfil de adsorção monocamada-multicamada (THOMMES et al., 2015).

As isotermas apresentadas por Tang et al. (2013), Huang et al. (2016) e Fontana et al. (2016) melhor se ajustaram ao modelo de Langmuir. No entanto, Inyinbor, Adekola e Olatunji (2016) obtiveram que a isoterma de Freundlich foi a que apresentou maior ajuste aos dados de equilíbrio experimentais da adsorção do corante Rodamina B pelo bioadsorvente *Raphia hookerie*, apresentando  $n = 1,29$ . A cinética de adsorção do corante Rodamina B na biomassa fúngica de *Aspergillus oryzae* é favorável uma vez que o parâmetro  $n$  ajustado pelo modelo de Freundlich é maior que 1,0. Como os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Freundlich pode-se concluir que cada sítio ativo da superfície da biomassa pode acomodar mais de uma espécie adsorvida, sendo que cada molécula adsorvida à superfície não possui um lugar fixo e possui mobilidade. A adsorção não é energeticamente idêntica em todos os sítios da superfície, e a presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças possui interação com as demais moléculas. (MAJUNDAR et al., 2010).

## 5.9 ESTUDO TERMODINÂMICO

O comportamento termodinâmico da bioadsorção do corante Rodamina B por células inativas de *Aspergillus oryzae* foi analisado pela avaliação de parâmetros termodinâmicos envolvidos na mudança da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), entalpia ( $\Delta H^0$ ) e entropia ( $\Delta S^0$ ), estimados pelas equações 9 e 11.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros termodinâmicos calculados para as temperaturas de 20 a 50°C nos ensaios de bioadsorção em soluções de corante com concentração inicial variando de 50 a 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 17 – Parâmetros termodinâmicos do processo de biossorção para os ensaios realizados nas temperaturas de 20, 30 40 e 50°C.

Concentração/ Temperatura (°C)	50 (mg L <sup>-1</sup> )			100 (mg L <sup>-1</sup> )		
	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
20	-3,0	28,08	0,11	-3,2	29,08	0,11
30	-4,2			-4,0		
40	-4,7			-5,3		
50	-6,4			-6,4		
	150 (mg L <sup>-1</sup> )			200 (mg L <sup>-1</sup> )		
20	-2,8	17,02	0,07	-2,7	17,01	0,07
30	-3,9			-3,1		
40	-4,5			-4,6		
50	-4,8			-4,5		
	400 (mg L <sup>-1</sup> )			600 (mg L <sup>-1</sup> )		
20	-3,4	7,45	0,04	-2,6	11,84	0,05
30	-3,4			-3,0		
40	-3,8			-3,7		
50	-4,5			-4,0		
	800 (mg L <sup>-1</sup> )			1000 (mg L <sup>-1</sup> )		
20	-2,0	8,60	0,04	-2,4	3,09	0,02
30	-2,2			-2,4		
40	-2,8			-2,7		
50	-3,0			-3,0		

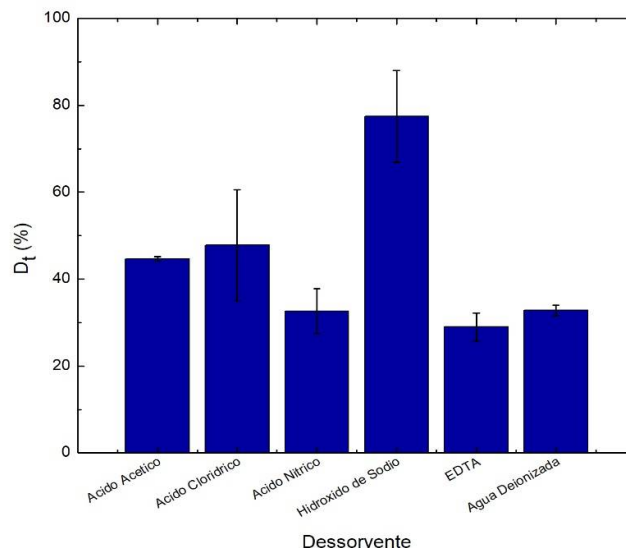
Fonte: Da autora.

Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) apresentados para todos os ensaios indicam a espontaneidade do processo de bioadsorção. A diminuição de ( $\Delta G^0$ ) associada ao aumento da temperatura indica o favorecimento do processo de bioadsorção em temperaturas mais elevadas. Os valores positivos da entalpia ( $\Delta H^0$ ) e entropia ( $\Delta S^0$ ) são característicos de processos endotérmicos onde a aleatoriedade na interface bioadsorvente/solução aumentam durante o processo de bioadsorção (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). O mesmo comportamento dos parâmetros termodinâmicos foi obtido por Inyinbor, Adekola, Olatunji (2016) ao analisarem o processo de bioadsorção do corante Rodamina B pelo bioadsorvente *Raphia hookerie*. O processo de adsorção de Pb por biomassa de *Mucor rouxii* analisado por Majundar et al. (2010) e o processo de bioadsorção de Pb(II) por casca de urucum analisado por Fontana et al. (2016) apresentaram valores negativos de entalpia e entropia indicando que estes são processos exotérmicos onde a aleatoriedade na interface diminui durante a bioadsorção.

#### 5.10 DESSORÇÃO

Analisou-se o processo de dessorção das células inativas de *Aspergillus oryzae* saturadas com Rodamina B através da utilização de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ , NaOH, EDTA, todos na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e água deionizada. A Figura 17 expressa a eficiência de dessorção para cada reagente utilizado.

Figura 17 – Eficiência de dessorção para diferentes dessorventes.



Fonte: Da autora.

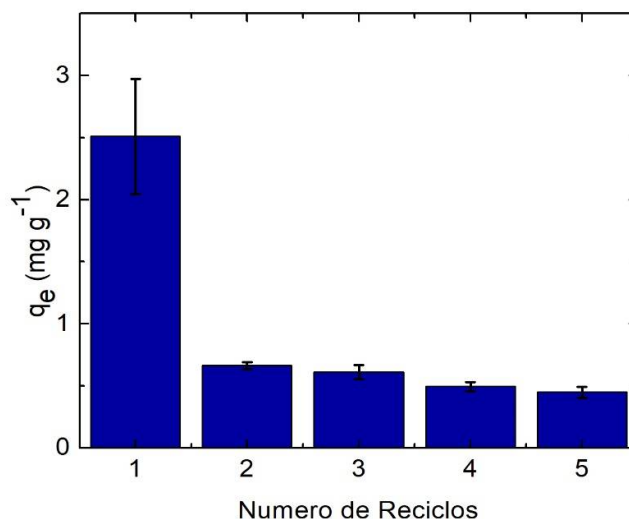
A eficiência do processo de dessorção do biossorvente saturado com Rodamina B segue a ordem  $\text{NaOH} > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{HNO}_3 > \text{EDTA}$ , com respectivas porcentagens de dessorção ( $77,42 \pm 10,55$  %), ( $47,80 \pm 12,74$  %), ( $44,67 \pm 0,51$  %), ( $32,80 \pm 1,19$  %), ( $32,64 \pm 5,16$  %) e ( $28,96 \pm 3,21$  %). A utilização de ácidos, EDTA e água deionizada apresentaram baixa eficiência no processo de dessorção, sendo abaixo de 50 %. A diferença significativa ao variar-se o dessorvente indica que a força eletrostática de atração desempenha um papel importante no processo de dessorção. Majundar et al. (2010) analisou o processo de dessorção de biomassa fúngica de *Mucor rouxii* carregada com Pb através da utilização de ácidos minerais e EDTA que apresentaram eficiência de dessorção entre 75 e 95% e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que apresentou apenas 6% de eficiência de dessorção. Shah et al. (2017) analisou a dessorção de Au(III) por *Aspergillus terreus* e obteve mais de 90% de eficiência ao utilizar tiourea como dessorvente contra apenas 5% de dessorção utilizando NaOH, ambos dessorvente na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inyinbor, Adekola, Olatunji (2016) analisaram a dessorção do corante Rodamina B do biossorvente *Raphia hookerie* utilizando soluções  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  como dessorvente e obtiveram eficiência de dessorção de 23,81%, 7,94% e 6,35% respectivamente.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente avaliou-se a regeneração do biossorvente utilizando-se NaOH na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para dessorção das células ativas saturadas de corante Rodamina B.

### 5.11 REGENERAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A regeneração do bioissorvente foi avaliada em 5 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. As capacidades de bioissorção das células inativas após os processos de regeneração em solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Capacidades de bioissorção das células inativas após os processos de regeneração em solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Da autora.

Ao utilizar-se o bioissorvente pela primeira vez, no ciclo 1, as células íntegras apresentaram maior capacidade de bioissorção igual a  $(2,51 \pm 0,47 \text{ mg g}^{-1})$ . Observa-se uma queda na capacidade de bioissorção do primeiro para o segundo ciclo, no entanto a partir do segundo ciclo esta capacidade manteve-se praticamente constante, variando-se de  $(0,66 \pm 0,30 \text{ mg g}^{-1})$  no segundo ciclo para  $(0,45 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1})$  no quinto ciclo. Desta forma observa-se o estabelecimento de um equilíbrio no processo de regeneração do bioissorvente. Huang et al. (2016) ao realizar o estudo da regeneração do bioissorvente obteve uma queda gradual de aproximadamente  $10 \text{ (mg L}^{-1})$  a cada reciclo da biomassa modificada de *Aspergillus versicolor* na bioissorção do corante reativo Preto 5, no entanto, o processo de dessorção com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  apresentado não entrou em equilíbrio de dessorção. Naskar, Majunder (2017) realizaram a regeneração da biomassa de *Aspergillus niger* em quatro ciclos consecutivos de adsorção/dessorção do corante ácido Amarelo 99. No primeiro ciclo obtiveram uma eficiência de dessorção de 89%  $(44,01 \text{ mg g}^{-1})$  utilizando NaOH na concentração de

0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os três últimos ciclos no entanto mantiveram-se constantes em uma capacidade de bioadsorção de (31,75 mg g<sup>-1</sup>). A deterioração estrutural do bioadsorvente após tratamento alcalino prolongado pode ser responsável pela queda significativa na capacidade de bioadsorção do primeiro para o segundo ciclo. Já a pequena diminuição da capacidade de bioadsorção apresentada nos quatro últimos ciclos ocorre provavelmente por saturação do bioadsorvente ao decorrer dos ciclos.



## 6 CONCLUSÃO

A partir do planejamento fatorial  $2^3$  pode-se concluir que o meio de cultivo que produziu a biomassa com características mais satisfatórias para a bioissorção do corante reativo Rodamina B foi okara e dextrose sem a presença de sais.

Ao analisar o efeito da granulometria do bioissorvente comprovou-se que a biomassa moída com diâmetro médio de Sauter de 0,90mm apresentou maior padrão nos ensaios de bioissorção, tornando o processo reproduzível com pequenos desvios. As análises de MEV apontaram a influência do meio de cultivo na superfície do bioissorvente e as análises de FTIR comprovaram que as mudanças estruturais observadas afetam diretamente o processo de bioissorção. Através de ensaios com diferentes concentrações mássicas estabeleceu-se a dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de bioissorvente para o estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou altos coeficientes de correlação linear ( $R^2 > 0,97$ ) e capacidades de bioissorção teóricas próximas as obtidas experimentalmente para todos os ensaios realizados. Através do estudo de equilíbrio averiguou-se que o modelo de isoterma mais adequado para os dados experimentais é a Isoterma de Freundlich, apresentando coeficiente de correlação linear acima de 0,99. A partir dos coeficientes de equilíbrio obtidos por este modelo pode-se afirmar que a cinética de bioissorção do corante Rodamina B em biomassa inativa de *Aspergillus oryzae* é favorável, visto que  $n$  se encontra acima de 1 para todas as temperaturas analisadas.

O estudo termodinâmico apontou que o processo de bioissorção é espontâneo ( $\Delta G^0 < 0$ ), endotérmico ( $\Delta H^0 > 0$ ) e que a aleatoriedade na interface bioissorvente/solução aumenta durante o processo de bioissorção ( $\Delta S^0 > 0$ ). Durante o ensaio de dessorção verificou-se que o dessorvente mais eficaz para regeneração das células inativas é o NaOH, que apresentou eficiência de remoção de aproximadamente 80%.

Desta forma verificou-se através dos resultados apresentados a eficiência das células inativas de *Aspergillus oryzae* produzidas a partir de okara e dextrose como bioissorvente no processo de bioissorção do corante reativo Rodamina B.

## 7 SUGESTÕES FUTURAS

Para dar continuidade ao estudo realizado, recomendam-se as seguintes etapas:

- a) Analisar o potencial de bioadsorção das células inativas de *Aspergillus oryzae* em outros corantes sintéticos e com efluente industrial.
- b) Uma possível imobilização do bioadsorvente e análise dos efeitos que esta imobilização pode causar para a capacidade de bioadsorção do material.
- c) Implementar a técnica de bioadsorção em reatores com fluxo contínuo.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. **Bioresource Technology**, v.160, p.57-66, 2014.
- AKAR, T.; CELIK, S.; AKAR, S. T. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p.466-472, 2010.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, p.285-294, 2001.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.418-430, 2006.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto *Sphagnum peat*. **Environmental Pollution**, v.56, p.39-50, 1989.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: a review. **Water, Air & Soil Pollut**, v.226, p.61-77, 2015.
- ANDRADE, G. S. S. et al. *Mucor circinelloides* whole-cells as a biocatalyst for the production of ethyl esters based on babassu oil. **Bioprocess Biosystem Engineering**, v. 37, n. 12, p. 2539–2548, 2014.
- ASGHER, M. Biosorption of reactive dyes: a review. **Water, Air & Soil Pollut**, v.223, p.2417-2435, 2012.
- BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Bioresource Technology**, v.101, p.1611-1627, 2010.
- BLÁZQUEZ, G. et al. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p.615-622, 2010.
- CREMASCO, M.A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: Editora Blücher, 2012.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science.**, v.33, p.399-447, 2008.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.1-9, 2009.
- DING, Y. et al. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v.114, p.20-25, 2012.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v.103, p.123-130, 2012.

FONTANA, K. et al. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v.39, p.1078-1084, 2016.

GAZEM, M. A. H.; NAZARETH, S. Sorption of lead and copper from an aqueous phase system by marine-derived *Aspergillus species*. **Annals of Microbiology**, v.63, p.503-511, 2013.

GOMES, P. F. Heavy metal biosorption by *Rhizopus sp.* biomass immobilized on textiles. **Water, Air & Soil Pollut**, v.225, p.1834-1844, 2014.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.2312-2342, 2009.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, p.451-465, 1999.

HUANG, J. et al. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: kinetics, capacity and mechanism studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.492, p.242-248, 2016.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v.15, p.14-27, 2016.

JABASINGH, S. A.; LALITH, D.; GARRE, P. Sorption of chromium(VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized *Mucor racemosus* sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.23, p.79-92, 2015.

JI, Z. et al. Composite of biomass and lead resistant *Aspergillus oryzae* for highly efficient aqueous phase Pb(II) adsorption. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.16, n.6 p.1658-1666, 2017.

KAUSHIK, P.; MALIK, Comparative performance evaluation of *Aspergillus lentulus* for dye removal through bioaccumulation and biosorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, p.2882-2892, 2013.

LIU, Y.; LIU, Y. Review – biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v.61, p.229-242, 2008.

LU, T.; ZHANG, Q.; YAO, S. Removal of dyes from wastewater by growing fungal pellets in a semi-continuous mode. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v.11, n.3, p.338-345, 2017.

MAJUNDAR, S. S. et al. A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass. **Desalination**, v.251, p.96-102, 2010.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process – a review. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v.170, p.1389-1416, 2013.

NASKAR, A.; MAJUMDER, R. Understanding the adsorption behaviour of acid yellow 99 on *Aspergillus niger* biomass. **Journal of Molecular Liquids**, v.242, p.892-899, 2017.

NISOLA, G. M. et al. Dye/water separation through supported liquid membrane extraction. **Chemosphere**, v.80, p.894-900, 2010.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, v.40, p.565-572, 2005.

RANGABHASHIYAM, S.; SUGANYA, E.; SELVARAJU, N. Significance of exploiting non-living biomaterials for the biosorption of wastewater pollutants. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.30, p.1669-1689, 2014.

SABA, B.; CHRISTY, A. D.; JABEEN, M. Kinetic and enzymatic decolorization of industrial dyes utilizing plant-based biosorbents: a review. **Environmental Engineering Science**, v.33, n.9, p.601-615, 2016.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v.280, p.1-13, 2011.

SHAH, K. et al. Mechanistic aspects of Au(III) sorption by *Aspergillus terreus* SRD49. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.80, p.46-51, 2017.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1915-1929, 2010.

SUMATHI, S.; MANJU, B. S. Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.27, p.347-355, 2000.

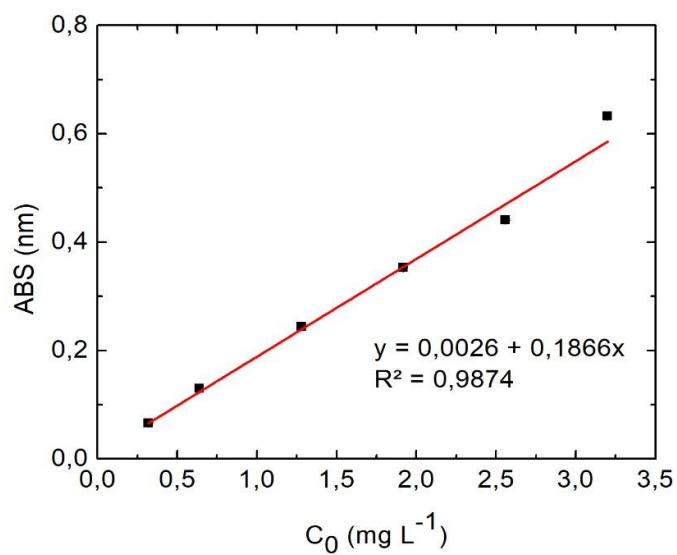
TANG, Y. et al. Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr. **Journal of Hazardous Materials**, v.245, p.603-612, 2013.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **IUPAC Technical Report**, v.87, p.1051-1069, 2015.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v.93, p.154-168, 2012.

**APÊNDICES****APÊNDICE A – Análise espectrofotométrica para soluções de corante Rodamina B.**

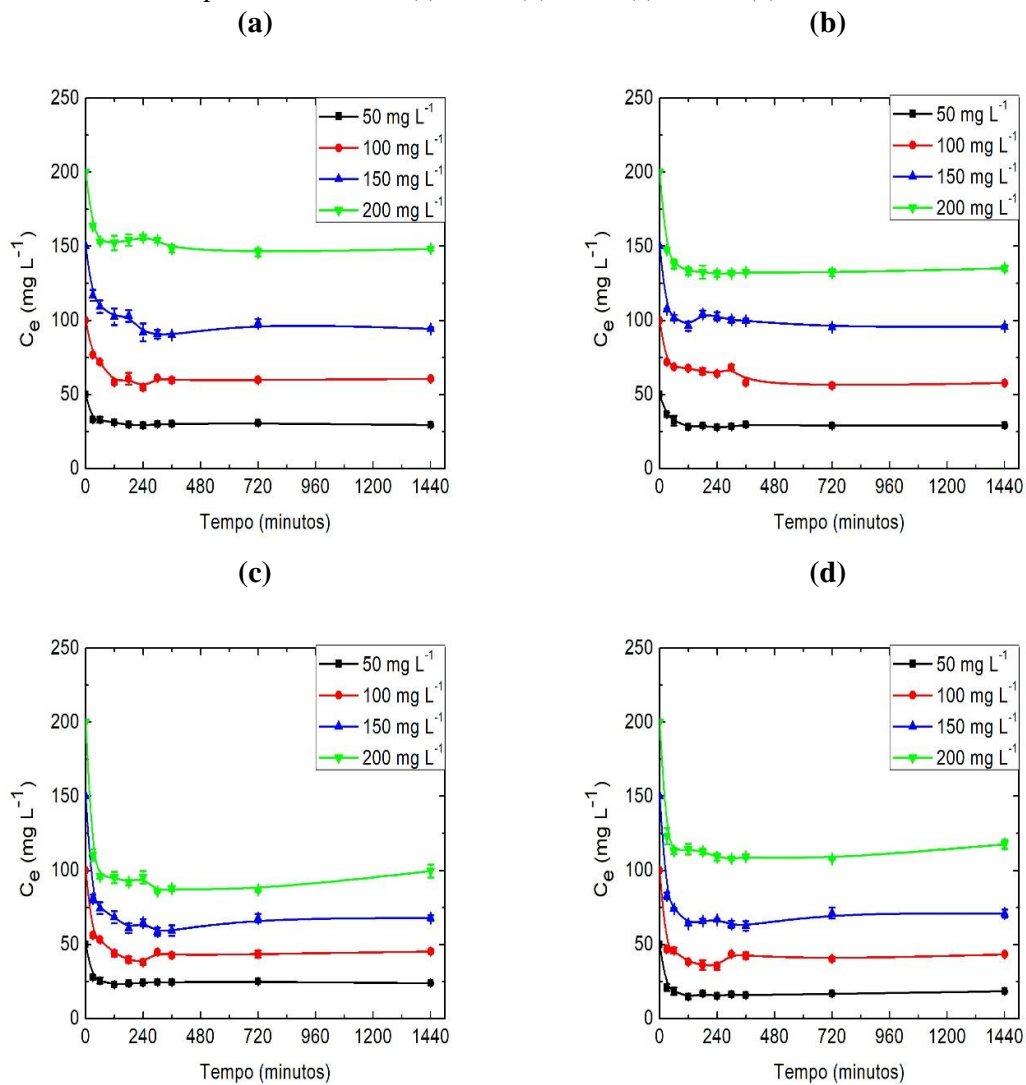
Figura A1 – Curva de calibração para o corante Rodamina B.



Fonte: Da autora.

APÊNDICE B – Ensaios de biossorção do corante Rodamina B por células inativas de *Aspergillus oryzae*.

Figura B1 – Concentração de corante Rodamina B em solução durante ensaio de biossorção nas temperaturas de 20°C (a), 30°C (b), 40°C (c) e 50°C (d).



Fonte: Da autora.