



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



AMANDA DA SILVA SANTOS

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR FUNGO  
FILAMENTOSO *Aspergillus niger* COMO ESTUDO ALTERNATIVO PARA  
REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS COM CORANTES  
TÊXTEIS**

Maceió

2023

AMANDA DA SILVA SANTOS

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR FUNGO  
FILAMENTOSO *Aspergillus niger* COMO ESTUDO ALTERNATIVO PARA  
REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS COM CORANTES  
TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Dayana de Gusmão Coelho

Coorientador: Prof. Dr.: João Inácio Soletti

Maceió

2023

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

S237b Santos, Amanda da Silva.  
Biossorção do corante azul de metileno por fungofilamentoso *Aspergillus niger* como estudo alternativo para remediação da contaminação de águas residuais com corantes têxteis / Amanda da Silva Santos. – 2023.  
42. : il. color

Orientadora: Dayana de Gusmão Coelho.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Curso de Engenharia Química. Maceió, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Biossorção. 2. Efluentes – Tratamento. 3. Cinética de adsorção. 4. Isoterma de equilíbrio. 4. Corantes azul de metileno. I. Título.

CDU: 66.06: 547.631.6



AMANDA DA SILVA SANTOS

***BIOSSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR FUNGOS  
FILAMENTOSO *Aspergillus niger* COMO ESTUDO ALTERNATIVO PARA  
REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS COM CORANTES  
TÊXTEIS***

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** DAYANA DE GUSMAO COELHO  
Data: 18/06/2023 15:56:37-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dra. Dayana de Gusmão Coêlho

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LUCAS MEILI  
Data: 17/06/2023 21:12:37-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Lucas Meili

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** VANIA DE LOURDES DAS GRACAS TELES  
Data: 18/06/2023 10:37:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profa. Dra. Vânia de Lourdes das Graças Teles

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer aos meus pais que, mesmo sem ter tido as mesmas oportunidades de estudo que eu, sempre priorizaram a minha educação e me incentivaram a buscar e a dar meu melhor em cada passo dado até aqui. Agradeço aos meus irmãos Luana e Leandro, meus melhores amigos e admiradores. Agradeço a Deus por sempre ter me dado forças, principalmente nos momentos de maiores dificuldades e por ter colocado pessoas tão especiais no meu caminho como Amanda Cavalcante, Douglas Cavalcante, Itaíza Bruna e outros amigos que fiz durante minha trajetória na UFAL, que fizeram desses anos, uma jornada mais prazerosa de ser trilhada. Agradeço, também, aos meus amigos de longa data que estiveram presentes em cada conquista minha como as minhas Mococas (Mayra, Bárbara, Suanny e Mika) e outros amigos do IFAL que levo para a vida. Além disso, agradeço aos meus amigos que fiz na Hungria (Alisson, Mariana, Jonathan, Maria, Gabi e todos os outros) que me acompanharam nessa reta final e foram incríveis pra mim nesse tempo. Também sou muito grata aos amigos que entraram na minha vida de outras formas, como Túlio, Zehra e outros, mas que se fazem presentes até hoje e vibram comigo a cada conquista. Também agradeço a minha orientadora, professora Dayana de Gusmão, que me acompanha desde meu primeiro semestre e sempre me incentivou a executar minhas ideias, sempre me tratando com muito carinho e reconhecimento. Ademais, agradeço aos professores João Inácio, Lívia Ribeiro (e outros) por todo suporte e incentivo. Por fim, agradeço ao ensino público, gratuito e de qualidade que me permitiu chegar a patamares que antes eu não achei que fosse possível e espero que esse mesmo ensino possa ajudar muitos outros jovens que, assim como eu, enxergam nos estudos uma oportunidade de mudança de vida.

*“As grandes oportunidades não são vistas com os olhos. São vistas com a mente”*

Robert Kiyosaki

## RESUMO

Os efluentes industriais têxteis, quando dispostos indevidamente nos corpos hídricos, geram impactos ambientais de diferentes magnitudes que afetam tanto a fauna quanto a flora quando não há o tratamento adequado. A busca por alternativas eficientes, de baixo custo e que origina subprodutos com baixo impacto ambiental tem aumentado, visto que em nível nacional e mundial, entende-se que o meio ambiente deve ser conservado. Assim, se a produção de resíduos for inevitável, devem ser adotadas medidas que visem a redução desse efeito a curto e longo prazo. Estudos que envolvem o uso de microrganismos como agente remediador de substâncias tóxicas têm ganhado um espaço cada vez maior, visto que na grande parte das aplicações, os microrganismos não geram produtos ou subprodutos prejudiciais ao ecossistema à vida e a saúde humana. O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção do corante Azul de Metileno utilizando fungos filamentosos, como estudo alternativo para o tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis. Os ensaios experimentais foram realizados para o fungo *Aspergillus niger*, em meio de cultivo líquido, para tanto foi realizado o planejamento fatorial do tipo  $2^2$  para avaliar a influência do tempo e da concentração do microrganismo na remoção do contaminante. O estudo da cinética de adsorção do corante, ajuste de dados experimentais e ajuste das isotermas de Freundlich e Langmuir foram avaliados para o microrganismo em estudo. Como resultados, obteve-se que a quantidade de biomassa se apresenta como a variável de maior significância para o processo, sendo o valor de biomassa de 0,05 g no tempo 2 min o que atingiu maior potencial de remoção (95%) e a cinética de pseudo primeira ordem é a que melhor representa o comportamento do processo de biossorção, apesar de que as curvas apresentaram comportamento mais próximo ao linear devido a rápida velocidade de adsorção, consequente da alta capacidade adsortiva do biomaterial, ademais, os modelos de isotermas selecionados não foram representativos para os dados em questão.

**Palavras-chave:** Biossorção. Cinética de adsorção. Isoterma de equilíbrio. Azul de Metileno.

## ABSTRACT

Textile industrial effluents, when improperly disposed of in water bodies, generate environmental impacts of different magnitudes that affect both fauna and flora when there is no adequate treatment. The search for efficient, low-cost alternatives that generate by-products with low environmental impact has increased, since at a national and global level, it is understood that the environment must be conserved. Thus, if the production of waste is unavoidable, measures must be taken to reduce this effect in the short and long term. Studies involving the use of microorganisms as a remediation agent for toxic substances have gained increasing space, since in most applications, microorganisms do not generate products or by-products that are harmful to the ecosystem and to human life and health. This work aimed to study the removal of Methylene Blue dye using filamentous fungi, as an alternative study for the treatment of effluents from textile industries. The experimental tests were carried out for the fungus *Aspergillus niger*, in liquid culture medium, for which a 2<sup>2</sup> factorial design was carried out to evaluate the influence of time and concentration of the microorganism in the removal of the contaminant. The study of dye adsorption kinetics, adjustment of experimental data and adjustment of Freundlich and Langmuir isotherms were evaluated for the microorganism under study. As a result, it was found that the amount of biomass is the most significant variable for the process, with a biomass value of 0.05 g at 2 min which reached the highest removal potential (95%) and the pseudo first order kinetics is the one that best represents the behavior of the biosorption process, although the curves showed a behavior closer to the linear one due to the fast adsorption rate, resulting from the high adsorptive capacity of the biomaterial, in addition, the selected isotherm models were not representative for the data in question.

**Keywords:** Biosorption. Adsorption kinetics. Equilibrium isotherm. Methylene Blue.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Geral.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Específicos.....</b>	<b>13</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Impactos ambientais dos efluentes de indústria têxteis.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2 Corantes sintéticos.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3 Legislação ambiental.....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 Processo de biossorção.....</b>	<b>17</b>
<b>3.5 Seleção do fungo filamentosos.....</b>	<b>18</b>
<b>3.6 Modelagem matemática.....</b>	<b>19</b>
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Cultivo da biomassa fúngica.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Preparação do biossorvente e processo de biossorção.....</b>	<b>21</b>
<b>4.3 Caracterização do biossorvente.....</b>	<b>22</b>
<b>4.4 Planejamento fatorial.....</b>	<b>22</b>
<b>4.5 Teste de capacidade adsorptiva.....</b>	<b>22</b>
<b>4.6 Determinação da eficiência de biossorção do Azul de Metileno.....</b>	<b>22</b>
<b>4.7 Estudo cinético e isoterma de equilíbrio.....</b>	<b>23</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>23</b>
<b>5.1 Cultivo do microrganismo e preparo do biossorvente.....</b>	<b>23</b>
<b>5.2 Caracterização do biossorvente.....</b>	<b>25</b>
<b>5.3 Teste da capacidade adsorptiva.....</b>	<b>26</b>
<b>5.4 Estudo do planejamento fatorial.....</b>	<b>27</b>
<b>5.5 Estudo da cinética do processo de biossorção.....</b>	<b>34</b>
<b>5.5.1 Cinética de pseudo primeira ordem.....</b>	<b>36</b>
<b>5.5.2 Cinética de pseudo segunda ordem.....</b>	<b>38</b>
<b>5.6 Isoterma de equilíbrio.....</b>	<b>40</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>43</b>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Diferentes tipos de corantes e suas características químicas.....	15
Tabela 2 – Limites para a qualidade da água têxtil industrial.....	17
Tabela 3 – Matriz de planejamento fatorial do tipo $2^2$ com níveis e variáveis estudados.....	22
Tabela 4 – Teste de capacidade adsortiva.....	26
Tabela 5 – Matriz de planejamento para o tipo $2^2$ avaliando os valores dos extremos e seus respectivos valor de remoção do corante da solução de azul de metileno.....	29
Tabela 6 – Coeficientes codificados do planejamento fatorial $2^2$ .....	30
Tabela 7 – Sumário do modelo para o planejamento fatorial $2^2$ .....	30
Tabela 8 – Análise de variância para o planejamento fatorial $2^2$ .....	30
Tabela 9 – Ensaio para avaliação da cinética de bioadsorção e seus respectivos valores de absorvância.....	35
Tabela 10 – Dados para cinética de primeira ordem e determinação de parâmetros $q_{eq}$ e $k_1$ .....	36
Tabela 11 – Valores reais e preditos pela simulação e ajuste de dados pelo software Statistica.....	38
Tabela 12 – Dados para cinética de primeira ordem e determinação de parâmetros $q_{eq}$ e $k_f$ .....	38
Tabela 13 – Valores reais e preditos pela simulação e ajuste de dados pelo software statistica.....	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno.....	16
Figura 2 – MEV de <i>Aspergillus niger</i> pré-tratado.....	19
Figura 3 – Forma de interação entre adsorbato e adsorvente para os modelos de Langmuir e o de Freundlich.....	21
Figura 4 - a) AN em cultivo para obtenção de biomassa em meio líquido BD (batata – dextrose) e b) NA em meio de cultura sólido BDA (batata – dextrose – Ágar) para obtenção de cultura homogênea e manutenção do microrganismo.....	24
Figura 5 – <i>Aspergillus niger</i> após o cultivo para obtenção de biomassa em meio líquido BD.....	24
Figura 6 – a) Placas de Petri com biomassa na estufa para secagem e b) Biomassa macerada e armazenada em frascos devidamente identificados.....	25
Figura 7 – Espectro de FTIR da biomassa desidratada do fungo AN.....	26
Figura 8 – a) Meio de cultura BD antes da inoculação do microrganismo, com coloração amarelo claro, b) Meio de cultura BD após período de cultivo do microrganismo, com coloração amarela intensa.....	27
Figura 9 – a) Solução de Azul de Metileno na concentração de 100 ppm, b) Solução de Azul de Metileno (10 ppm) antes do processo de biossorção e c) Solução após processo de biossorção no tempo de 30 minutos, com coloração amarelada.....	28
Figura 10 – a) Erlenmeyer com solução de Azul de Metileno 100 ppm e 0,05g de biomassa e b) ensaio feito sob agitação de 140 rpm no shaker sob temperatura de 30 °C.....	29
Figura 11 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ( $\alpha = 0,05$ ) .....	31
Figura 12 – Gráfico de efeitos principais para a resposta com as médias ajustadas.....	32
Figura 13 – Gráfico de interação para a resposta, com as médias ajustadas.....	33
Figura 14 – Gráfico de contorno da relação entre percentual de remoção e o tempo.....	34

Figura 15 – Gráfico da relação entre a quantidade de soluto adsorvida ( $q_t$ ) e o tempo ( $t$ )....	35
Figura 16 – Gráfico de biossorção para o modelo cinético de pseudo primeira ordem para a massa de 0,05 g do biossorvente no tempo.....	37
Figura 17 – Gráfico de biossorção para o modelo cinético de pseudo segunda ordem para a massa de 0,05 g do biossorvente no tempo.....	39
Figura 18 – Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,05 g do biossorvente.....	40
Figura 19 – Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,10g do biossorvente.....	41
Figura 20 – Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,15 g do biossorvente.....	41

## 1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento do “*fast fashion*”, que significa moda rápida, e está associado a renovação constante de peças de roupa, houve um aumento significativo na quantidade de resíduos têxteis gerados. Isso criou um alerta acerca de aspectos ambientais e o consumo consciente de vestimentas, visto que há uma crescente de indústrias têxteis e quando essas fazem o descarte de resíduos contaminados com corante de forma indevida, sem o devido tratamento, isso tem um grande impacto no meio ambiente e à saúde humana (BURATTO; COSTA; FERREIRA, 2012).

Os corantes provenientes de indústria têxtil representam uma fonte importante de contaminação ambiental, pois aproximadamente 15% destes podem ser perdidos ao longo do processo de tintura. Quando ocorre essa perda do corante que não fica aderido às fibras têxteis, esse irá diretamente para o efluente que, muitas vezes, é descartado sem um tratamento prévio adequado (VASQUES, 2008).

Assim, o processo de biossorção tem ganhado cada vez mais espaço como uma alternativa para o tratamento da poluição ambiental causada pelo descarte indevido de efluentes contaminados com corante provenientes de indústrias têxteis, que podem apresentar compostos com alta complexidade, o que dificulta o processo de tratamento quando lançados em rios e outros ecossistemas (LITORDI *et.al.*, 2019).

O método de biossorção é uma técnica muito utilizada quando deseja-se realizar o processo de adsorção utilizando biomassa, que irá atuar como adsorvente de baixo custo agindo no material de interesse, convertendo-o em substâncias menos contaminantes e biodegradáveis (LITORDI *et.al.*, 2019). Nesse sentido, essa metodologia é muito útil, pois os fungos filamentosos são promissores para amenizar ou solucionar o problema em questão (BURATTO; COSTA; FERREIRA, 2012).

Para a aplicação de um método em escala industrial o estudo do comportamento das variáveis é de suma importância, pois a partir disso é possível fazer o planejamento estatístico experimental para ter melhor entendimento sobre o problema estudado (GUEDES *et. al.*, 2012). Dessa forma, com o desenvolvimento do presente trabalho, espera-se avaliar o potencial adsorvente do microrganismo *Aspergillus niger*, por ser um microrganismo de fácil manipulação e que pode ser aplicado em diferentes processos, gerando produtos de grande interesse comercial, como ácidos orgânicos e pode ser empregado para processos de biorremediação. Assim, ele torna-se de interesse para os testes de capacidade adsortiva frente ao corante Azul de Metileno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Estudar a adsorção do corante Azul de Metileno em solução aquosa usando a biomassa do fungo filamentoso *Aspergillus niger*, como estudo alternativo para o entendimento do tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis.

### 2.2 Específicos

- Estudar a influência da concentração do microrganismo e do tempo na eficácia de remoção do corante Azul de Metileno, seguindo o planejamento fatorial  $2^2$ ;
- Realizar caracterização da biomassa fúngica, utilizando análise de FTIR para entender a composição química do material biossorvente;
- Avaliar a cinética de adsorção e classificar qual modelo se adequa melhor ao comportamento observado para fim de eficiência de processo;
- Utilizar as isotermas de Freundlich e Langmuir para avaliar qual melhor representa o processo estudado e descrição matemática dele.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta sessão, serão abordados tópicos relativos aos impactos ambientais, os corantes sintéticos, aspectos da legislação ambiental sobre a emissão de corantes têxteis em efluentes, descrição do processo de bioissorção, sobre a seleção do microrganismo filamentosos e modelagem matemática.

#### 3.1 Impactos ambientais dos efluentes de indústrias têxteis

Os impactos gerados ao meio ambiente têm sido pauta prioritária quando se fala em desenvolvimento, inclusive no processo de industrialização. Nesse viés, a indústria têxtil no Brasil e no mundo, tem grande valor econômico, pois gera muitos empregos de forma direta e indireta. O Brasil é o 5º maior produtor de têxteis e esse campo industrial apresenta como um dos que apresentam alto consumo de água, o que é um fator ambiental preocupante (ABIT, 2016).

A etapa de tingimento é a que gera mais impacto, visto que há o emprego de uma série de produtos químicos (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016). Ademais, essa água de pós-produção pode conter produtos químicos, dentre eles, uma variedade de corantes, além de microfibras que são expelidas em correntes de água sem tratamento e que possuem grande potencial poluidor. Os canais onde são descartadas essas águas do processo, muitas vezes não são rastreáveis, o que facilita crimes ambientais que ocorrem de forma anônima. Esses corantes quando lançados em rios e oceanos podem comprometer a fauna e a flora, gerando impactos muitas vezes irreversíveis (LEITE, 2020).

Quando se fala da poluição gerada por corantes descartados em efluentes, isso transcende o impacto visual gerado, visto que esses compostos apresentam efeitos nocivos aos organismos vivos. Esses corantes podem possuir anéis aromáticos, ligações azoicas e grupos sulfonados em sua estrutura molecular, por exemplo, o que confere aos corantes muita toxicidade (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016). Um exemplo são os corantes com Azo, que são utilizados por serem ágires em baixas temperaturas e alcançam cores mais intensas, no entanto, muitos deles são listados como cancerígenos e, em contato com a pele, podem causar inflamações (LEITE, 2020).

Exemplos mais conhecidos mundialmente de situações críticas em relação a poluição de rios com corantes têxteis se podem citar países como Índia e a China, por exemplo. A China possui cerca de 70% de seus rios poluídos e isso impacta diretamente em outros aspectos como a insegurança da potabilidade das águas nos poços para consumo doméstico

(LEITE, 2020). Assim, o problema do descarte de água residual contendo corantes industriais sem o tratamento adequado tem grande impacto para o meio ambiente e para a saúde humana.

Os efluentes contendo corantes possuem a limitação de reutilização no próprio processo, pois a qualidade que é requerida para o tingimento é bastante alta em termos de ausência de cor e deve seguir a legislação imposta. E, falando de pré-tratamento para reuso dessa água no processo, esse deverá ter alta eficiência em remoção de cor, o que encarece muito o processo (MENZEL& BOCK, 2003).

### 3.2 Corantes sintéticos

O uso de corantes não é algo atual, mas até por volta do século XIX, os corantes eram de origem natural, matéria orgânica ou outros materiais encontrados na natureza. Com o surgimento do primeiro corante sintético em 1856, o mercado de corantes se modificou, pois essa descoberta permitiu a industrialização de corantes sintéticos. Por ano, estima-se que a quantidade de corantes produzida é de, aproximadamente, 700.000 toneladas e que são destinados para uso em indústrias têxteis. Essa quantidade representa que o setor têxtil consome 2/3 do valor total de corantes que são produzidos (BURKINSHAW; SALIHU, 2013).

Os corantes sintéticos podem possuir, em sua composição, anéis aromáticos, grupos aminas e azos, grupos sulfônicos, e íons metálicos. Devido a essa composição, esses corantes possuem difícil degradação quando dispostos no meio ambiente. Ademais, podem ser classificados devido a sua composição ou pela sua forma de fixação nas fibras ou tecidos, segundo a Tabela 1 (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

**Tabela 1.** Diferentes tipos de corantes e suas características químicas.

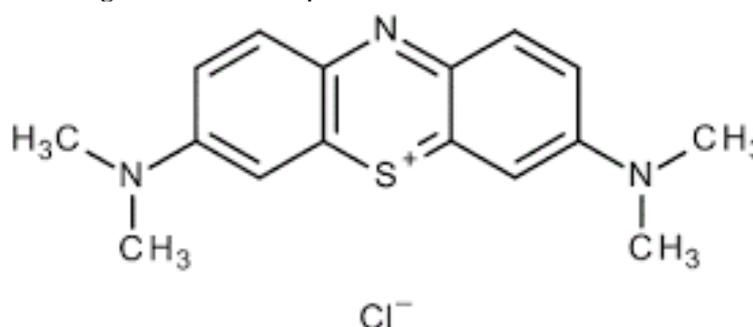
<b>Corante</b>	<b>Características</b>
Ácido	São solúveis, possuem pelo menos um grupo sulfônico em sua estrutura química ( $-SO_3^-$ ) e apresentam uma forte afinidade com a fibra celulósica do tecido.
Azoico	São insolúveis em água, a fibra tem que ser impregnada com um agente de acoplagem para que o corante se fixe nela. Eles possuem no mínimo um grupo azo em sua constituição ( $-N=N-$ ).
Branqueadores	Apresentam grupos carboxílicos azometino ( $-N=CH-$ ) ou etilênicos ( $-CH=CH-$ ) ligados à anéis aromáticos em suas estruturas químicas.
a Cuba	São insolúveis em água, são aplicados com ditionito em solução alcalina para se fixar à fibra de tecido. Apresentam mais de um anel aromático em sua estrutura química.
Diretos	São corantes solúveis em água que possuem mais de uma cadeia química azo, interagindo com a fibra de tecido por forças de Van der Waals.
Dispersivos	São insolúveis em água, e aplicados através de suspensão. Não apresentam grupos azos em suas cadeias químicas.

Enxofre	São insolúveis em água e apresentam em sua estrutura química polissulfetos (-Sn-)
Pré-Metalizados	Apresentam íons metálicos ligados em suas estruturas químicas
Reativos	Possuem grupos químicos eletrofílicos reativos, que formam ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra do tecido. Contêm a função antraquinona e azo como grupos cromóforos.

Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000).

O Azul de Metileno, corante utilizado neste trabalho, é um corante amplamente aplicado em escala laboratorial, para a realização de ensaios, assim como na indústria têxtil. É classificado como um corante básico e possui uma estrutura molecular do tipo aromática e heterocíclica, como pode-se observar na Figura 1. Ademais, o Azul de Metileno possui massa molar de 319,86 g/mol e solubilidade de 50g/L e por ser um composto de toxicidade relativamente baixa, o que permite fácil manuseio e vasta aplicabilidade (JORGE e TAVARES, 2015).

Figura 1. Estrutura química do corante Azul de Metileno



Fonte: MERCK, 2023.

### 3.3 Legislação ambiental

Pela Resolução CONAMA n° 357/05, alguns padrões foram estabelecidos para o lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, é expresso que o lançamento desse efluente não poderá alterar as características do corpo receptor, não deverá ocorrer variações visuais (BRAZILIAN NR, 2005).

A Lei Federal n° 9.433/97 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país. No entanto, a inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio ou impróprio para o lançamento (MENZEL& BOCK, 2003). A Tabela 2 apresenta alguns parâmetros importantes de qualidade de água para utilização no processamento têxtil, em âmbito mundial.

**Tabela 2.** Limites para a qualidade da água têxtil industrial.

Parâmetro	Unidade	Fontes					
		WAHL <i>et al.</i> , 1995.	WIRTH, 1981.	BECKMANN <i>et al.</i> , 1983.	EGBERS <i>et al.</i> , 1983.	SCHÄEFER, 1992.	EGBERS, 1992.
pH	-	6,5 – 7,5	-	-	-	-	-
DQO	mg/L	20	-	-	-	-	-
Impressão visual (cor)	-	-	incolor	Transparente, incolor	Transparente, incolor	-	Incolor
Concentração cor Abs	mg/L	-	0,1 – 0,2	-	-	-	-
436 nm	m <sup>-1</sup>	-	< 0,1	-	-	< 0,05	-
525 nm	m <sup>-1</sup>	-	< 0,1	-	-	< 0,05	-
620 nm	m <sup>-1</sup>	-	< 0,1	-	-	< 0,05	-
Salinidade	g/L	-	-	< 0,5	Sem sal	< 2	< 3
Condutividade	μS/cm	60	-	-	-	-	-

Fonte: MENZEL& BOCK, 2003.

De acordo com a Tabela 2, é possível perceber que existem diferentes parâmetros de tolerância de aspectos físico-químicos referentes ao controle de qualidade da água residual de processos têxteis contendo corante.

### 3.4 Processo de biossorção

A biossorção é classificada como um processo em que a interação entre o material que será adsorvido e o que vai adsorver pode ocorrer de forma física, química ou biológica. É do tipo passivo e ocorre de forma rápida, independente da energia empregada, visto que se trata de um processo que utiliza biomassa fúngica desativada (morta). Assim, o processo de remoção ocorre devido a interação e atração do material à biomassa.

Nesse processo, há um desequilíbrio de forças que ocorre por meio do contato da superfície sólida com a superfície líquida, o que acaba formando uma camada superficial dos solutos que vão se depositando no adsorvente como resultado da interação físico-química. Fatores como composição química da parede celular do biossorvente, tamanho dos sítios onde serão depositados os materiais e condições do meio onde ocorrerá o processo podem influenciar diretamente na capacidade adsorviva do biomaterial (SANGUINO, *et. al.*, 2019).

A biossorção apresenta-se como um método alternativo e que possui alta eficácia, quando comparado ao método comum de adsorção utilizando outras matérias-primas como adsorvente. Ademais, pode ser considerada como de baixo custo, visto que está em abundância na natureza, exige menor ou nenhum tratamento e, no caso de resíduos

agroindustriais, seria descartado e não teria outra finalidade específica (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017).

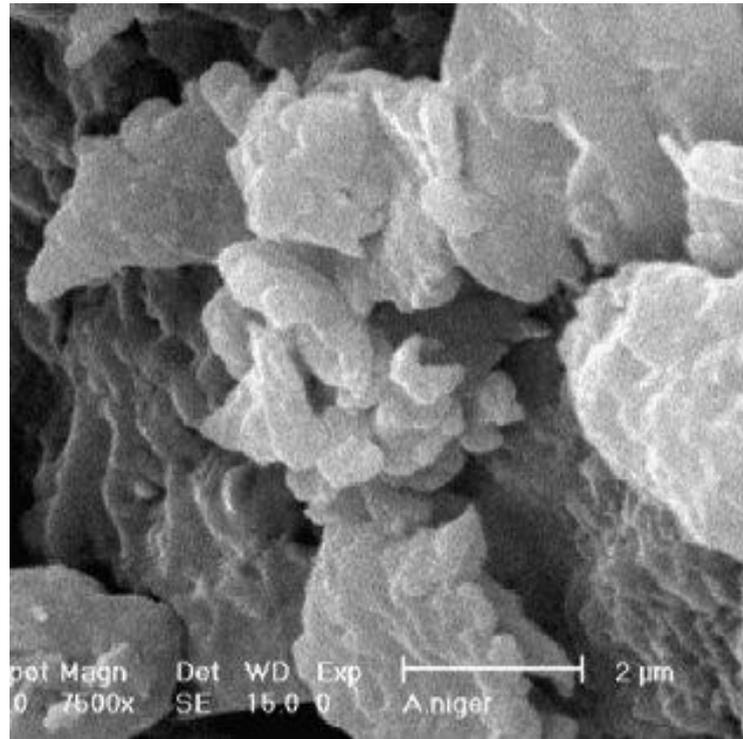
### **3.5 Seleção do fungo filamentoso**

A aplicação de biomassa fúngica para o tratamento de efluentes já é de grande interesse industrial devido ao potencial de remoção, retenção ou recuperação de metais, por exemplo (SANGUINO, *et. al*, 2019). Neste trabalho, o microrganismo utilizado como biossorvente será o *Aspergillus niger* (AN), que faz parte dos fungos filamentosos que está dentro do grupo de microrganismos aeróbicos e podem se desenvolver, sem dificuldades, em meios líquidos e sólidos, visto que uma grande parte de suas hifas são aéreas.

Tem coloração preta e uma variedade de cepas e subespécies, além de atender muitas exigências quando se fala da produção de enzimas no âmbito comercial, visto que o AN é capaz de utilizar substratos de baixo custo, possui baixo custo de produção e apresenta uma velocidade cinética considerada como elevada (COSTA, 2011).

Na Figura 2 é possível observar a estrutura do *Aspergillus niger* observada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), cuja superfície interna do bioadsorvente parece ter paredes multicamadas disponíveis para o processo de adsorção, visto que exibiu microatividades e estrutura porosa.

**Figura 2.** MEV de *Aspergillus niger* pré-tratado.



**Fonte:** AMINI *et al.*, 2008.

### 3.6 Modelagem matemática

O estudo cinético permite entender como o processo de biossorção ocorre através da observação da relação de adsorção do material de interesse pelo tempo e, assim, pode-se determinar a velocidade de reação e qual tempo necessário para que haja a remoção do poluente de interesse. Alguns modelos são usados para descrever a ordem de adsorção, que são as equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, que são, respectivamente as Equações 1 e 2 (BURATTO; COSTA, FERREIRA, 2012).

$$q(t) = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 1}$$

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1 + q_{eq} k_2 t} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$q_{eq}$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

$k_1$  – Constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  
 $k_2$  – Constante de velocidade da reação de pseudo segunda ordem ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ); e  
 $t$  – Tempo (min).

Para estudar o equilíbrio da biossorção, alguns modelos de isotermas são bastante usados como o de Langmuir e o de Freundlich. No modelo de Langmuir a superfície de contato da interação entre adsorvente e adsorvato é localizada, onde apenas sítios específicos interagem com o material e ocupa um número limitado de sítios e ocorre a formação de monocamadas (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016). Na Equação 3 é possível observar o modelo para a isoterma de Langmuir (BURATTO; COSTA, FERREIRA, 2012).

$$q_{eq} = \frac{(q_{m\acute{a}x} K_L C_{eq})}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$q_{eq}$  - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de biossorvente ( $\text{mg}/\text{g}$ );

$Q_{m\acute{a}x}$  - quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}/\text{g}$ );

$K_L$  - constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L}/\text{g}$ ); e

$C_{eq}$  - concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ( $\text{mg}/\text{L}$ ).

Na Equação 4 é possível observar o modelo para a isoterma de Freundlich.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$q_{eq}$  - Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}/\text{g}$ );

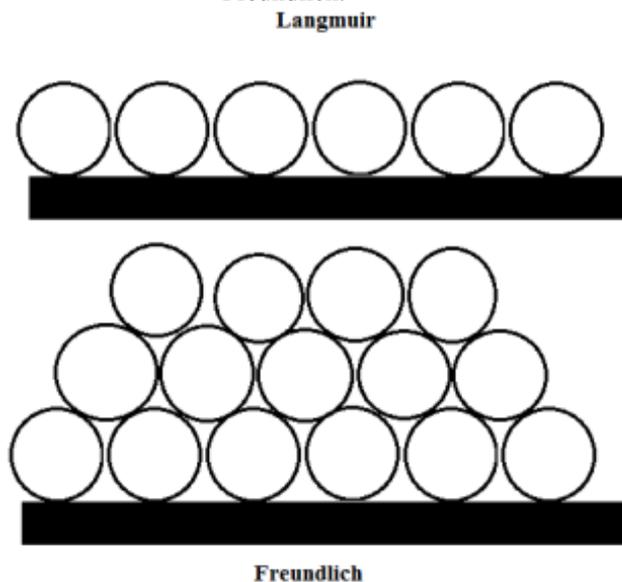
$C_{eq}$  - Concentração de equilíbrio do soluto na solução ( $\text{mg}/\text{L}$ );

$K_F$  - Constante que denota a capacidade de adsorção; e

$n$  - Constante que denota a intensidade de adsorção.

Se  $n$  for maior que 1, indica uma isotérmica favorável demonstrando que há uma elevada afinidade pela biomassa, mas se  $n$  for menor que 1, mostra que a isoterma é desfavorável. Na Figura 3, é possível observar a forma de interação e formação de camadas para ambos os modelos.

**Figura 3.** Forma de interação entre adsorbato e adsorvente para os modelos de Langmuir e o de Freundlich.



Fonte: ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Cultivo da biomassa fúngica

O cultivo foi conduzido em Erlenmeyer de 250 mL com 200 mL de meio do tipo líquido, seguindo o regime batelada, em temperatura ambiente e sem agitação. Foi utilizado o microrganismo *Aspergillus niger* (AN) e o meio de cultivo usado foi BD (Batata - dextrose) sendo a proporção de 200 g de batata e 20g de dextrose para 1L de solução, utilizando como solvente água destilada. Para o meio de manutenção foi utilizado o mesmo meio, no entanto, com adição de ágar (20g de ágar para 1L de solução). Para a correção do pH para o valor de 5, foi utilizada a solução de ácido sulfúrico à 5%.

### 4.2 Preparação do bioissorvente e processo de bioissorção

A biomassa cultivada do microrganismo foi filtrada, lavada com água destilada e seca em estufa sob temperatura de 100°C durante 24 horas. A amostra foi, então, triturada com almofariz e pistilo e, após esse tratamento, foi armazenada em um recipiente fechado para ser utilizada como bioissorvente nos testes.

### 4.3 Caracterização da biomassa fúngica

Foi feita a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizada uma faixa espectral de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com modo transmitância de 120 scans FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de reflectância difusa (amostra macerada com KBr, aproximadamente 5% de amostra para 95% de KBr).

### 4.4 Planejamento fatorial

O processo de bioadsorção para o Azul de Metileno foi determinado por meio de planejamento experimental, fatorial  $2^2$ , em duplicata nos valores das extremidades. As variáveis de entrada correspondem à quantidade de bioadsorvente (0,05 – 0,15 g) e tempo de experimento (2 – 20 minutos). O valor de pH será fixado em 5, pois o fungo NA apresenta bom desenvolvimento na faixa de pH de 4 a 6,5 (PASSAMANI *et. al.*) e a concentração de Azul de Metileno adotada foi de 100 ppm para todos os experimentos, contendo 25 mL de solução de Azul de Metileno (100 mg/L) (BURATTO; COSTA; FERREIRA, 2012). A elaboração do planejamento experimental foi realizada com o auxílio do software Minitab e tratamento de dados feito no Excel e no Statistica. Na Tabela 3, é possível observar a matriz de planejamento fatorial.

**Tabela 3.** Matriz de planejamento fatorial do tipo  $2^2$  com níveis e variáveis estudados.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Biomassa (g)	0,05	0,15
Tempo (min)	2	20

Fonte: Autora, 2022.

### 4.5 Teste de capacidade adsorptiva

O teste de capacidade adsorptiva foi realizado com um volume de 50 mL da solução de Azul de Metileno na concentração de 100 ppm com 0,2 g de biomassa durante o tempo de 20 minutos.

### 4.6 Determinação da eficiência de bioadsorção de Azul de Metileno

A quantificação da concentração do corante remanescente em solução nos estudos foi determinada, utilizando espectrofotômetro com varredura entre 200 e 800 nm. Foi preparada

uma solução padrão inicial de Azul de Metileno na concentração de 100 mg/L, a partir desta, foram realizadas diluições secundárias cujas concentrações foram 50 ppm, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm. A partir dos valores de absorvância no pico de onda máxima de 500 nm, foi possível obter um gráfico e curva de calibração. A eficiência de bioadsorção para o Azul de Metileno foi determinada pela Equação 5.

$$Ads = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$C_i$  - concentração inicial do corante na solução (mg/L);

$C_f$  - concentração final do corante na solução no tempo  $t$  (mg/L).

#### 4.7 Estudo cinético e isotermas de equilíbrio

O estudo cinético foi realizado utilizando três concentrações diferentes de biomassa (0,5 g, 0,10 g e 0,15 g) e o experimento foi conduzido em frascos Erlenmeyer contendo 25 mL da solução do corante na concentração de 100 ppm e os ensaios foram feitos em duplicata, sob temperatura fixa de 30 °C e agitação de 140 rpm. Foi utilizado Erlenmeyer de 100 mL para execução do ensaio e depois, após o tempo estabelecido, toda a solução do recipiente contendo azul de metileno com o bioadsorvente foi filtrada em papel filtro. Os tempos estabelecidos para análise cinética foram de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, para análise da concentração de Azul de Metileno na solução até que o equilíbrio seja atingido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Cultivo do microrganismo e preparo do bioadsorvente

O isolamento do fungo *Aspergillus niger* ATCC 6275 foi feito em meio de cultura sólido BDA (Figura 4– a) e, através da técnica de repique, foi feito o cultivo em meio líquido (Figura 4 – b) e teve duração de 12 dias até atingir a produção de uma massa total de aproximadamente 18,5536 g.

**Figura 4.** a) AN em cultivo para obtenção de biomassa em meio líquido BD (batata – dextrose) e b) NA em meio de cultura sólido BDA (batata – dextrose – Ágar) para obtenção de cultura homogênea e manutenção do microrganismo.



**Fonte:** Autora, 2022.

As culturas obtidas foram homogêneas, indicando que não há contaminações por outros microrganismos e o mesmo padrão ocorreu durante todos os cultivos realizados. Logo, foi seguida a metodologia estabelecida para o trabalho, como se pode observar na Figura 5 - a) e Figura 5 - b, conforme metodologia de De Jesus *et. al.*, 2019.

**Figura 5.** *Aspergillus niger* após o cultivo para obtenção de biomassa em meio líquido BD.



**Fonte:** Autora, 2022.

**Figura 6.** a) Placas de Petri com biomassa na estufa para secagem e b) Biomassa macerada e armazenada em frascos devidamente identificados.

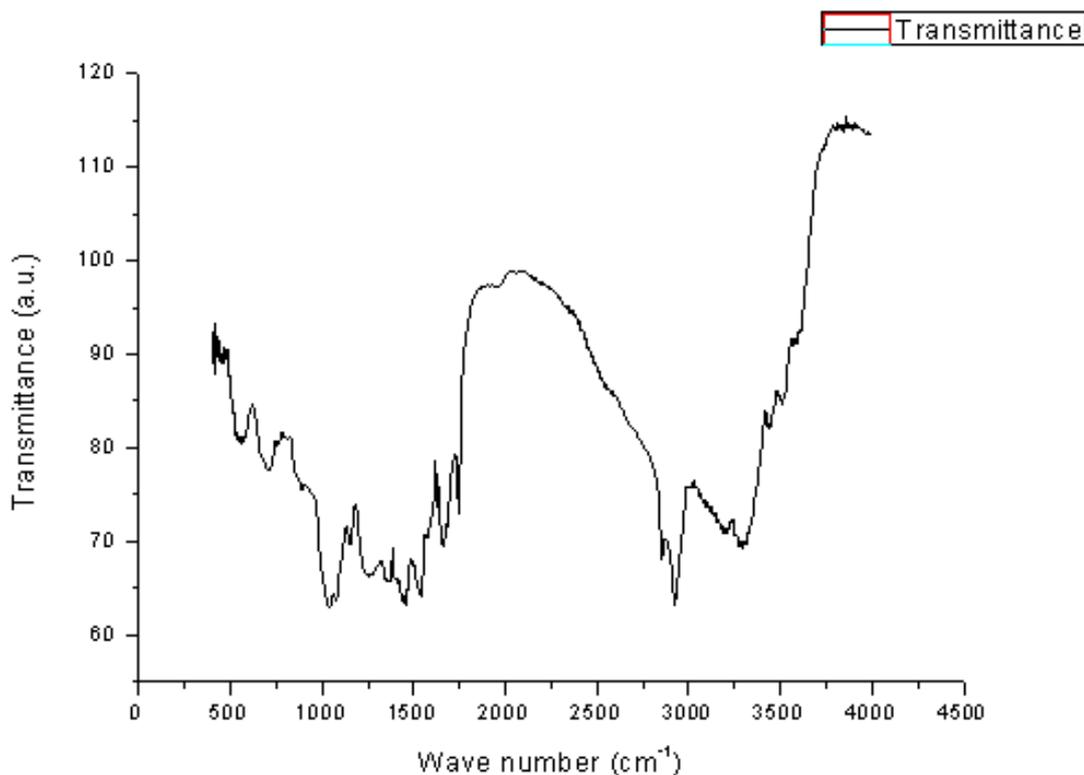


Fonte: Autora, 2022.

A biomassa foi pesada antes de ser levada para a estufa (Figura 6 – a) e depois, após o processo de maceração (Figura 6 – b), obtendo-se o valor de massa total obtida do fungo seco e macerado foi de 18,5536 g e esse material foi utilizado para os ensaios de biossorção.

## 5.2 Caracterização do biossorvente

Para a caracterização do biomaterial foi feita a análise de FTIR, como observada na Figura 7.

**Figura 7.** Espectro de FTIR da biomassa desidratada do fungo AN.

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a análise da Figura 7, observando a disposição dos picos é possível ver que na composição química do fungo *Aspergillus niger* há presença de amidas (C=O, N-H), grupos carboxila (C=O), grupo de aldeídos de cadeia mais curta (C=O, C=H), grupos hidroxila (O-H) que podem ser álcoois ou açúcares e também há a presença de anéis aromáticos (NASCIMENTO *et al*, 2014).

### 5.3 Teste de capacidade adsortiva

Para o teste de capacidade adsortiva do biomaterial, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 3. O teste foi realizado para assegurar que o material utilizado para estudo possuía capacidade adsortiva satisfatória.

**Tabela 4.** Teste de capacidade adsortiva.

Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Absorbância inicial (nm)	Absorbância final (nm)
1,01	0,30	0,139	0,040

\*Abs – absorbância

Fonte: Autora, 2022.

Para calcular os valores de concentração inicial e final, utilizou-se a equação da curva de calibração do espectrofotômetro com comprimento de onda sendo 550 nm, como consta na Tabela 3, sendo essa equação  $y = 8,074x - 0,0182$  e  $R^2$  igual a 0,9991. Assim, ao fim do teste, obteve-se um percentual de remoção de 72,40%.

#### 5.4 Estudo do planejamento fatorial

Inicialmente foi estipulado os níveis mínimo e máximo, respectivamente para a variável biomassa de 0,20 g e 0,50 g, e para a variável tempo os valores de 60 min e 180 min. Ademais, a solução de Azul de Metileno utilizada inicialmente foi de 10 ppm, no entanto, foi percebido que, o processo de biossorção conseguiu remover todo o corante rapidamente, porém, trouxe à solução uma coloração amarelada (Figura 8), o que não é interessante para o processo, pois quando a absorbância foi lida no espectrofotômetro, o valor obtido foi significativamente alto. Devido a isso, foi adotada uma nova concentração e Azul de Metileno de 100 ppm.

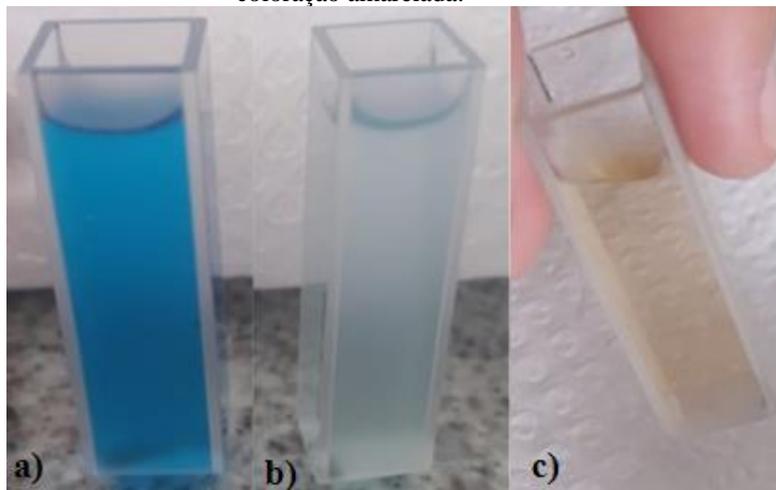
**Figura 8.** a) Meio de cultura BD antes da inoculação do microrganismo, com coloração amarelo claro, b) Meio de cultura BD após período de cultivo do microrganismo, com coloração amarela intensa.



Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 8, é possível perceber a diferença de pigmentação que o fungo NA deixa no meio de cultivo após o período de cultivo. Sendo o meio com coloração clara, quase transparente antes da inoculação do microrganismo e ele obtém uma coloração amarelada acentuada após o período de cultivo do fungo.

**Figura 9.** a) Solução de Azul de Metileno na concentração de 100 ppm, b) Solução de Azul de Metileno (10 ppm) antes do processo de bioadsorção e c) Solução após processo de bioadsorção no tempo de 30 minutos, com coloração amarelada.

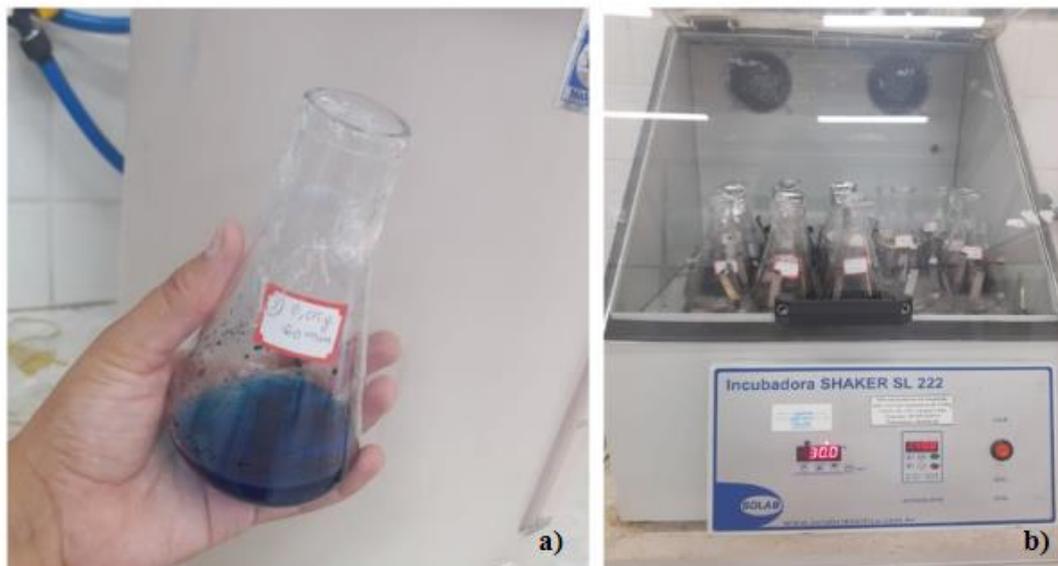


Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 9, é possível perceber a diferença de tonalidade das soluções de Azul de Metileno (Figura 9 – a e b) antes do processo de bioadsorção e com a coloração amarelada obtida após fim do processo (Figura 9 – c). Diante disso, é possível observar que houve efeito matriz no planejamento fatorial, que representa interferências causadas pelas substâncias que compõem a matriz amostral. Nesse caso, o microrganismo após determinado tempo, o microrganismo AN apresentou uma coloração amarela, ou seja, ele liberou na solução um pigmento após atingir a saturação de adsorção do corante azul de metileno em sua superfície, uma “competição” que ocorre dentro dos sítios ativos do bioadsorvente.

Na Figura 10, é possível observar a solução de Azul de Metileno na concentração de 100 ppm já contendo o microrganismo (Figura 10 – a) e os Erlenmeyer com a solução sendo agitado no *shaker* com temperatura fixada para controle do processo de bioadsorção. A partir dos resultados obtidos após os ensaios e leitura no espectrofotômetro, foi possível elaborar a Tabela 5, que relaciona as combinações do planejamento fatorial e o percentual de remoção de cada combinação.

**Figura 10.** a) Erlenmeyer com solução de Azul de Metileno 100 ppm e 0,05g de biomassa e b) ensaio feito sob agitação de 140 rpm no shaker sob temperatura de 30 °C.



Fonte: Autora, 2022.

**Tabela 5.** Matriz de planejamento para o tipo 2<sup>2</sup> avaliando os valores dos extremos e seus respectivos valor de remoção do corante da solução de Azul de Metileno.

Ensaio	Massa (g)	Tempo (min)	Remoção (%)
1	0,15	2	85
2	0,05	20	87
3	0,05	2	94
4	0,15	20	87
5	0,15	2	86
6	0,05	20	93
7	0,15	20	83
8	0,05	2	95

Fonte: Autora, 2022.

Partindo da análise da Tabela 5, é possível perceber que o maior valor de remoção do corante Azul de Metileno está associado ao valor de massa 0,05 g e tempo de 2 minutos, assim como o menor valor de remoção está associado ao valor de massa de 0,15 g e tempo de 20 minutos. Assim, é possível notar, também, que o processo de biossorção já consegue atingir valores mais altos com apenas 2 minutos, sendo o tempo de 20 minutos ou outros tempos muito maiores não tão significativo para o processo em estudo. Para análise estatística do planejamento fatorial e observação da influência das variáveis no processo de biossorção, foram elaboradas as Tabelas 6, 7 e 8.

**Tabela 6.** Coeficientes codificados do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

Termo	Coefficiente	EP de coeficiente	Valor – T	Valor – P	VIF
Constante	88,75	1,02	86,96	0,000	-
Biomassa (g)	3,50	1,02	3,43	0,042	1,00
Tempo (min)	1,25	1,02	1,22	0,308	1,00
Biomassa (g) * Tempo (min)	1,00	1,02	0,98	0,399	1,00

Fonte: Autora, 2022.

**Tabela 7.** Sumário do modelo para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> (aj)	R <sup>2</sup> (pred)
2,88675	82,85%	59,91%	0,00%

Fonte: Autora, 2022.

Com base na análise da Tabela 6, é possível perceber que os valores de VIF são baixos, indicando que os termos no modelo não estão correlacionados. Partindo da análise da Tabela 7, é possível notar que o valor de R<sup>2</sup> mostra que o modelo explica razoavelmente bem 81,44% da variância, o que indica que o modelo se ajusta de forma boa, mas não muito representativa aos dados. Foi obtida a equação da regressão em unidades não codificadas, como representado na Equação 6.

$$\begin{aligned} \text{Remoção (\%)} = & 88,75 + 3,50 \text{ Biomassa (g)}_{0,05} - 3,50 \text{ Biomassa (g)}_{0,15} \\ & + 1,25 \text{ Tempo (min)}_{2} - 1,25 \text{ Tempo (min)}_{20} + 1,00 \text{ Biomassa (g)*Tempo (min)}_{0,05} \\ & - 1,00 \text{ Biomassa (g)*Tempo (min)}_{0,05} 20 - 1,00 \text{ Biomassa (g)*Tempo (min)}_{0,15} \\ & + 1,00 \text{ Biomassa (g)*Tempo (min)}_{0,15} 20 \end{aligned}$$

Equação 6

**Tabela 8.** Análise de variância para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor – F	Valor – P
Modelo	4	120,500	30,125	3,62	0,160
Linear	2	110,500	55,250	6,63	0,079
*Biomassa (g)	1	98,000	98,000	11,76	0,042
Tempo (min)	1	12,500	12,500	1,50	0,308
Interações de 2 fatores	1	8,000	8,000	0,96	0,399
Biomassa (g) * Tempo (min)	1	8,000	8,000	0,96	0,399
Erro	4	25,000	8,333	-	-
Total	7	145,500	-	-	-

GL – Grau de liberdade

SQ – Soma quadrática

QM – Média quadrática

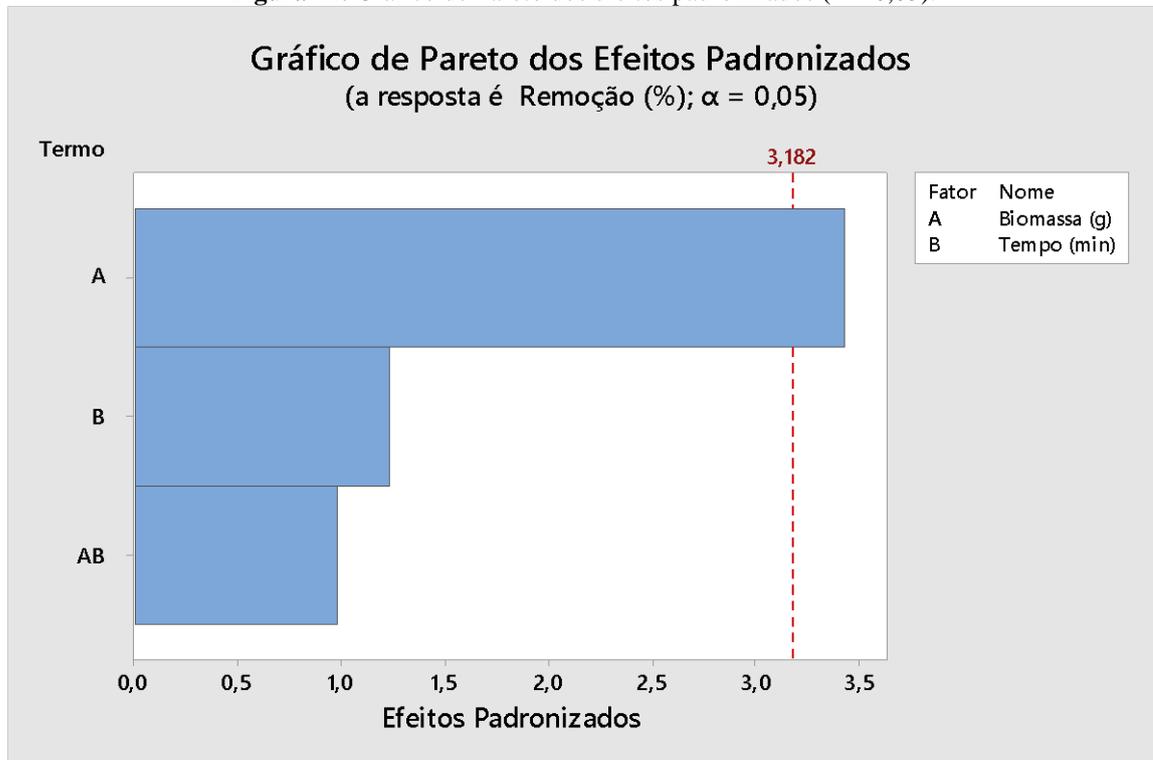
\*Variável significativa

Fonte: Autora, 2022.

Através da análise da Tabela 8, é possível perceber que, para os termos lineares, o Valor – p só foi significativo para a Biomassa (Valor – P = 0,019), pois foi inferior ao nível de significância de 0,05, mas a mesma análise não se aplica para o Tempo (Valor – P = 0,245), que não foi estatisticamente significativo. Além disso, nenhuma das interações

bidirecionais é significativa. Além disso, é possível observar esse comportamento na Figura 11, através do gráfico de Pareto.

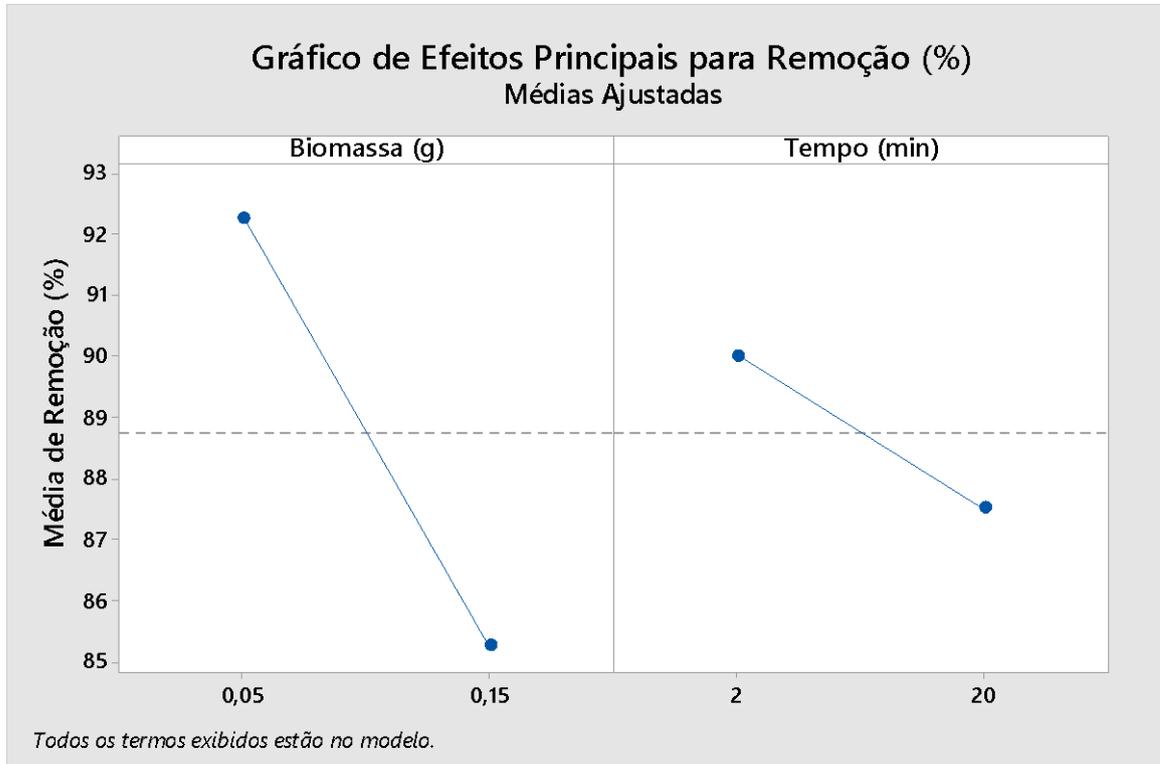
**Figura 11.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ( $\alpha = 0,05$ ).



Fonte: Autora, 2022.

O gráfico de Pareto (Figura 11) indica que o maior efeito é o da biomassa e o tempo é o de menor efeito. Na Figura 12, é possível observar o gráfico de efeitos principais para a resposta.

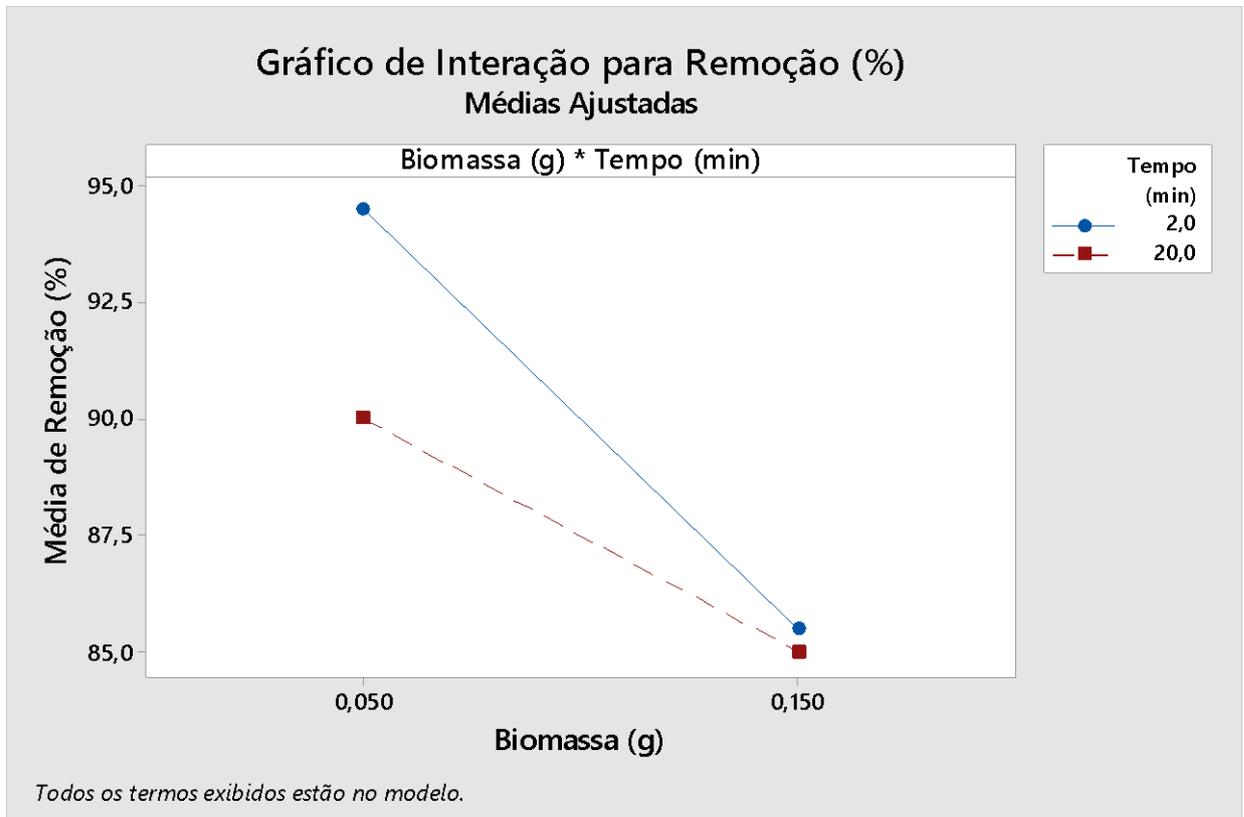
**Figura 12.** Gráfico de efeitos principais para a resposta com as médias ajustadas.



**Fonte:** Autora, 2022.

Partindo da análise da Figura 12, é possível perceber que a biomassa alcançou respostas mais significativas para o planejamento fatorial em questão. Fazendo a interação entre as duas variáveis, podemos observar os resultados na Figura 13.

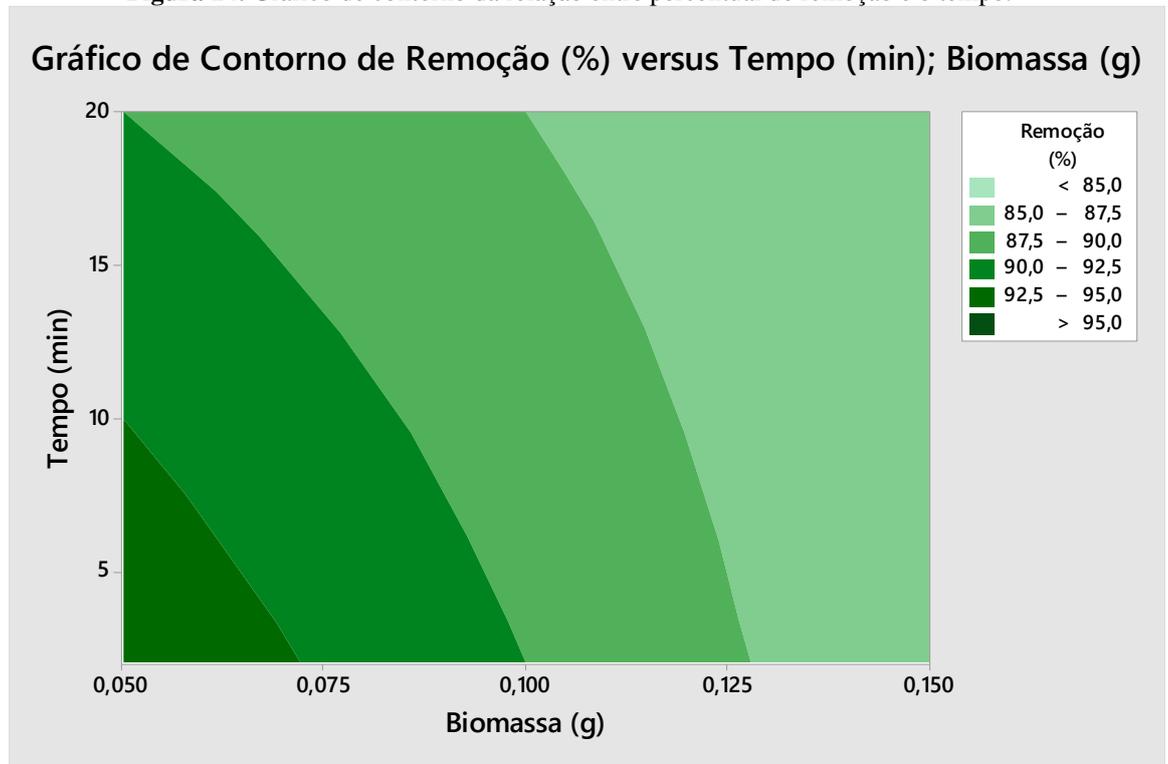
**Figura 13.** Gráfico de interação para a resposta, com as médias ajustadas.



Fonte: Autora, 2022.

Com base na Figura 13, é possível perceber que o experimento que obteve melhor média de resposta foi para a massa de 0,05 g e o tempo de 2 minutos, como discutido anteriormente na Tabela 8. Na Figura 14 é possível observar o gráfico de contorno para o experimento em questão.

**Figura 14.** Gráfico de contorno da relação entre percentual de remoção e o tempo.



**Fonte:** Autora, 2023.

A partir da Figura 14, é possível perceber que a região mais interna e mais intensa do gráfico representa um percentual de remoção de  $> 95\%$  e que está associada ao valor de biomassa de 0,05g e o menor tempo de até 10 min.

### 5.5 Estudo cinético do processo de bioissorção

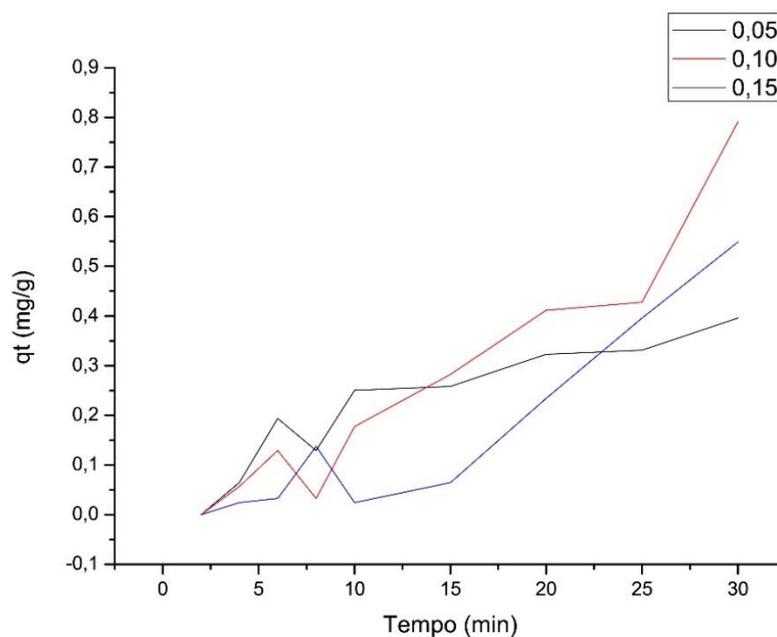
Para avaliar o comportamento cinético do processo de bioissorção, foram feitos ensaios com três quantidades diferentes de biomassa no tempo de 2 minuto até 30 minutos, como exposto na Tabela 9.

**Tabela 9.** Ensaios para avaliação da cinética de bioissorção e seus respectivos valores de absorvância.

Ensaio	Tempo (min)	Massa (g)	Remoção (%)	Massa (g)	Remoção (%)	Massa (g)	Remoção (%)
1	2		94		88		78
2	4		93		87		78
3	6		90		85		77
4	8	0,05	89	0,10	85	0,15	77
5	10		86		81		74
6	15		86		77		71
7	20		83		74		66
8	25		84		73		61
9	30		81		62		57

Fonte: Autora, 2022.

Com base na Tabela 9, é possível perceber que a eficiência de remoção do corante Azul de Metileno tende a diminuir ao longo do tempo, independentemente da quantidade de biomassa utilizada. Diante disso, pode-se inferir que a diminuição ocorre devido ao depósito de partículas que são adsorvidas do corante sobre a superfície do material bioissorvivo. Na Figura 15, é possível observar o comportamento da quantidade de soluto adsorvido na superfície do material bioissorvente em relação ao tempo.

**Figura 15.** Gráfico da relação entre a quantidade de soluto adsorvida ( $q_t$ ) e o tempo ( $t$ ).

Fonte: Autora, 2023.

Segundo a Figura 15, é possível observar que para as concentrações de 0,5g e de 0,10g houve uma maior adsorção do corante e isso se dá ao fato de que a superfície adsorvente do

biomaterial atinge a saturação mais rápida devido ao aumento da concentração do azul de metileno.

### 5.5.1 Cinética de pseudo 1ª ordem

Para a análise da cinética de pseudo primeira ordem, foi feito o ajuste matemático para obtenção dos parâmetros cinéticos e o comportamento gráfico, como consta na Tabela 10 e Figura 16.

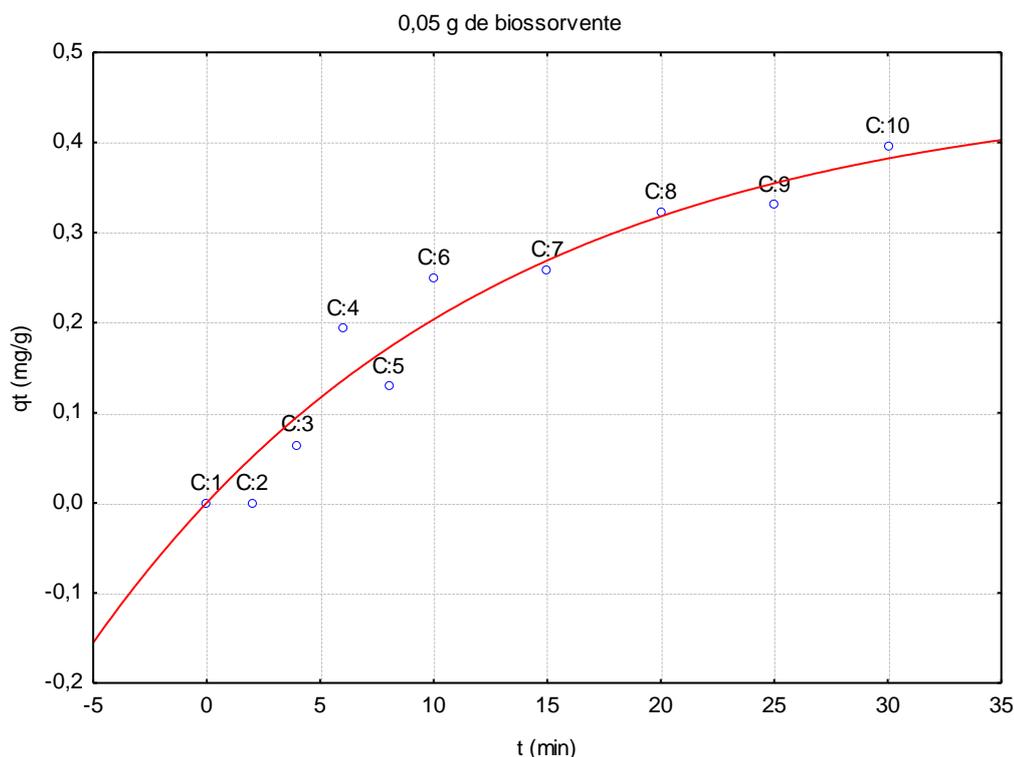
**Tabela 10.** Dados para cinética de primeira ordem e determinação de parâmetros  $q_{eq}$  e  $k_i$ .

<b>Biomassa (g)</b>	<b><math>q_{eq}</math></b>	<b><math>K_i</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
0,05	0,464299	0,057734	0,96675
0,10	85,29248	0,000248	0,94158
0,15	85,29248	0,000248	0,94158

**Fonte:** Autora, 2023.

De acordo com a Tabela 10, é possível observar que a curva que apresentou melhor valor de  $R^2$  foi para a o valor de biomassa de 0,05 g e menores valores de  $Q_{eq}$  e  $K_i$ , quando comparado para os valores de biomassa de 0,10 g e 0,15 g que foram iguais. Para os maiores valores de  $Q_{eq}$  (para a massa de 0,10 g e 0,15 g), é possível interpretar que há uma maior afinidade do soluto pelo adsorvente, o que resulta em uma maior capacidade de adsorção. Para o maior valor de  $K$  (massa de 0,05 g), é possível inferir que isso indica a maior eficiência do adsorvente em remover o soluto do líquido. Assim, é possível observar o comportamento gráfico da relação entre  $Q_{eq}$  e o tempo nas Figura 14.

**Figura 16.** Gráfico de biossorção para o modelo cinético de pseudo primeira ordem para a massa de 0,05 g do biossorvente no tempo.



Fonte: Autora, 2022.

A partir da Figura 16, é possível observar que a curva para a massa do biossorvente de 0,05g apresenta um comportamento mais próximo ao exponencial, mas que, ainda sim, não se adequa muito bem ao modelo matemático. Para as concentrações de biomassa de 0,10g e 0,15g as curvas apresentaram comportamento linear, o que não é interessante para esse processo. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a rápida velocidade de adsorção do corante pelo material no espaço de tempo estipulado, além disso, é possível notar que quanto menor a quantidade de biossorvente utilizado (dentro dos valores utilizado no estudo), a curva apresenta um melhor comportamento. Na Tabela 11 é possível observar os valores observados e preditos pela simulação do processo de biossorção utilizando o software Statistica.

**Tabela 11.** Valores reais e preditos pela simulação e ajuste de dados pelo software Statistica.

0,05 g			0,10 g			0,15 g		
Observado	Predito	DP	Observado	Predito	DP	Observado	Predito	DP
0,0000	0,0506	0,0357	0,0000	0,0421	0,0297	0,0000	0,0422	0,0298
0,0646	0,0957	0,0219	0,0565	0,0843	0,0196	0,0565	0,0844	0,0197
0,1937	0,1359	0,0408	0,1292	0,1264	0,0019	0,1291	0,1265	0,0018
0,1292	0,1717	0,0300	0,0323	0,1686	0,0963	0,0322	0,1687	0,0965
0,2503	0,2036	0,0330	0,1776	0,2107	0,0234	0,1776	0,2108	0,0234
0,2583	0,2690	0,0756	0,2826	0,3161	0,0236	0,2825	0,3161	0,0237
0,3223	0,3179	0,0031	0,4112	0,4214	0,0072	0,4117	0,4212	0,0067

0,3310	0,3546	0,0166	0,4279	0,5268	0,0699	0,4279	0,5262	0,0695
0,3956	0,3821	0,0095	0,7912	0,6322	0,1124	0,7912	0,6311	0,1132
<b>Somatório</b>		0,1986	<b>Somatório</b>		0,3844	<b>Somatório</b>		0,3845

**Fonte:** Autora, 2023.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 11 o maior valor de desvio padrão foi para a biomassa de 0,15 g e o menor valor foi para a biomassa de 0,05 g.

### 5.5.2 Cinética de pseudo 2ª ordem

Para a análise da cinética de pseudo segunda ordem, foi feito o ajuste matemático para obtenção dos parâmetros cinéticos e o comportamento gráfico, como consta na Tabela 12 e na Figura 15.

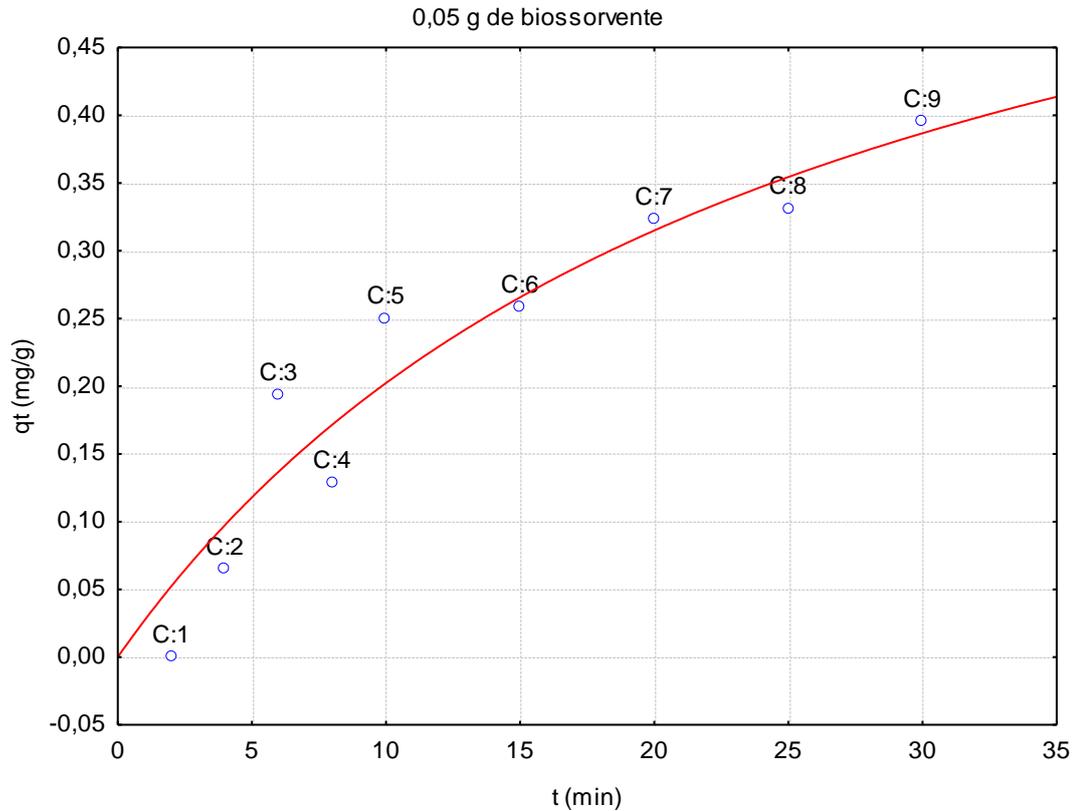
**Tabela 12.** Dados para cinética de segunda ordem e determinação de parâmetros  $q_{eq}$  e  $k_f$ .

<b>Massa (g)</b>	<b><math>q_{eq}</math></b>	<b><math>K_f</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
0,05	0,710724	0,055981	0,95573
0,10	6,970326	0,000463	0,93386
0,15	8,036382	0,000227	0,88723

**Fonte:** Autora, 2023.

De acordo com a Tabela 12, é possível observar que a curva que apresentou melhor valor de  $R^2$  foi para a o valor de biomassa de 0,05 g, assim como apresentou o menor valor de  $Q_{eq}$ , no entanto, apresentou maior valor de  $K_i$ , quando comparado para os valores de biomassa de 0,10 g e 0,15 g. A interpretação desses resultados se assemelha ao que foi observado e discutido anteriormente para a cinética de pseudo primeira ordem. Ademais, é possível observar o comportamento gráfico da relação entre  $Q_{eq}$  e o tempo na Figura 15.

**Figura 17.** Gráfico de biossorção para o modelo cinético de pseudo segunda ordem para a massa de 0,05 g do biossorvente no tempo.



**Fonte:** Autora, 2023.

Partindo da Figura 17 é possível observar que a curva para a massa do biossorvente de 0,05g apresenta um comportamento mais próximo ao exponencial, mas que, ainda assim, não se adequa muito bem ao modelo matemático, igual ao gráfico da Figura 16, para a cinética de pseudo primeira ordem. Assim, de forma semelhante, para as concentrações de biomassa de 0,10g e 0,15g as curvas apresentaram comportamento linear, o que não é interessante para esse processo.

**Tabela 13.** Valores reais e preditos pela simulação e ajuste de dados pelo software Statistica.

0,05 g			0,10 g			0,15 g		
Observado	Predito	DP	Observado	Predito	DP	Observado	Predito	DP
0,0000	0,0524	0,0370	0,0000	0,0447	0,0316	0,0000	0,0292	0,0206
0,0645	0,0976	0,0234	0,0565	0,0888	0,0228	0,0242	0,0582	0,0240
0,1937	0,1369	0,0401	0,1291	0,1324	0,0023	0,0323	0,0869	0,0386
0,1292	0,1716	0,0299	0,0322	0,1754	0,1012	0,1372	0,1155	0,0153
0,2502	0,2023	0,0338	0,1776	0,2179	0,0284	0,0242	0,1439	0,0846
0,2583	0,2656	0,0051	0,2825	0,3218	0,0277	0,0645	0,2139	0,1056
0,3229	0,3149	0,0056	0,4117	0,4226	0,0077	0,2341	0,2827	0,0343
0,3310	0,3544	0,0165	0,4279	0,5204	0,0654	0,3956	0,3509	0,0316
0,3956	0,3867	0,0062	0,6153	0,6153	0,0000	0,5490	0,4167	0,0935
<b>Somatório</b>		0,1981	<b>Somatório</b>		0,2874	<b>Somatório</b>		0,4484

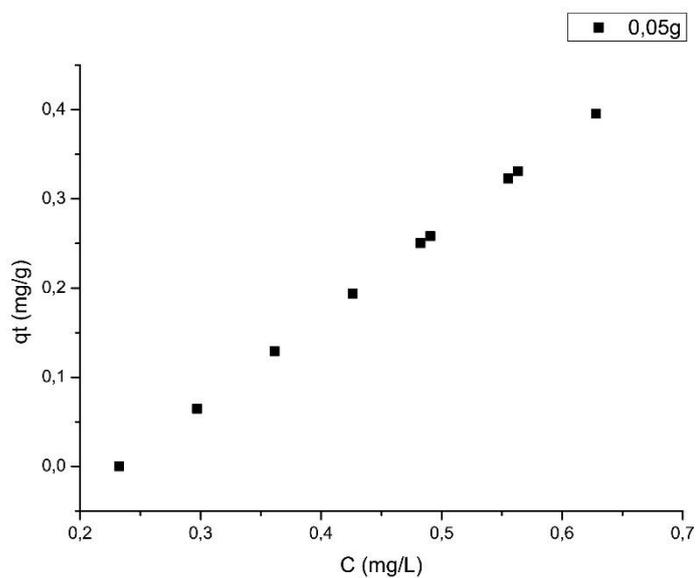
**Fonte:** Autora, 2023.

De acordo com Tabela 13 o maior valor de desvio padrão foi para a biomassa de 0,15 g e o menor valor foi para a biomassa de 0,05 g.

## 5.6 Isotermas de equilíbrio

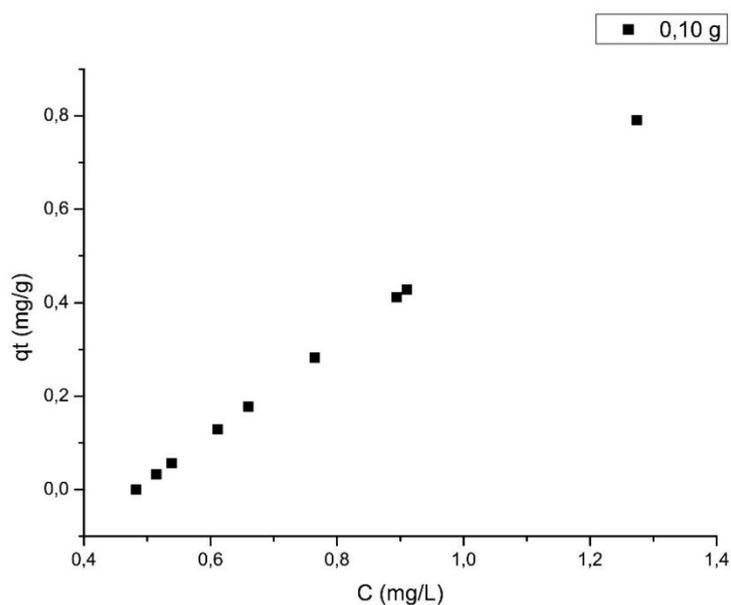
Nas Figuras 18, 19 e 20 é possível observar o comportamento da relação da quantidade adsorvida do corante em relação a concentração desse na solução sob temperatura de 30°C.

**Figura 18.** Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,05 g do biossorvente.



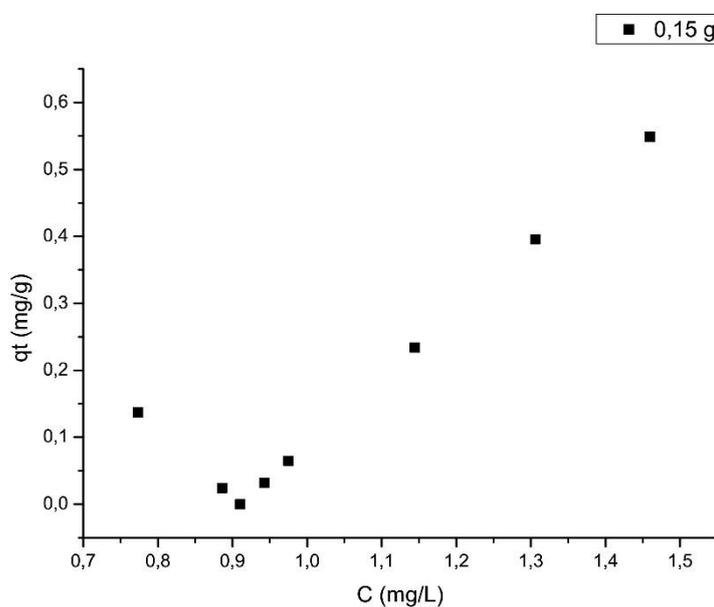
**Fonte:** Autora, 2023.

**Figura 19.** Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,10g do bioissorvente.



Fonte: Autora, 2023.

**Figura 20.** Gráfico da relação entre quantidade adsorvida e a concentração da solução para a biomassa de 0,15 g do bioissorvente.



Fonte: Autora, 2023.

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam uma curva com comportamento linear, o que não é interessante para representar o processo de bioissorção em estudo. Diante disso, esses mesmos

dados foram usados para plotar as isotermas de Langmuir e Freudlinc, no entanto, os modelos selecionados não foram adequados para descrever os dados, visto que estes não se adequaram.

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho executado traz uma abordagem sobre a importância ambiental do tratamento de águas residuais contendo corantes sintéticos que, frequentemente, são descartados em rios sem receber o tratamento adequado, desencadeando uma série de problemas para a fauna e a flora.

Partindo dos resultados obtidos, foi possível observar que para o planejamento fatorial, a quantidade de biomassa que apresentou melhor resultado foi para a biomassa de 0,05 g e no tempo de 2 minutos que obteve 95% de remoção, sendo esse o maior valor obtido. Além disso, segundo a análise do planejamento fatorial apenas a biomassa é um fator significativo estatisticamente para o processo em questão.

Para o estudo cinético de pseudo primeira e segunda ordem, o valor de biomassa que apresentou melhor comportamento foi de 0,05 g, segundo os valores de  $R^2$ . As curvas para a biomassa de valor 0,05 g apresentou um comportamento mais próximo ao exponencial, o que é mais representativo para o processo em estudo. Além disso, a cinética de primeira ordem foi a que melhor representou o processo de bioadsorção observado.

Outros parâmetros importantes como  $Q_{eq}$  e  $K$  permitem a compreensão da cinética de adsorção, sendo usados para determinar a quantidade de soluto que pode ser removida por um adsorvente em um determinado período também foram mais significativos para o valor de biomassa de 0,05 g. As isotermas de Freundlich e Langmuir não foram representativas para os desse processo de bioadsorção, pois apresentaram comportamento linear que pode ter sido ao fato da alta velocidade de adsorção em um curto espaço de tempo.

Ademais, foi possível notar que os experimentos seguindo o planejamento fatorial apresentaram efeito matriz, visto que houve interferência de cor quando o bioadsorvente ficou em contato com o corante por mais de 20 minutos foi observada uma coloração amarelada remanescente na solução. Além disso, os dados não se ajustaram à curva.

Por fim, em uma visão de larga escala, a utilização de um fungo como biomaterial não seria muito interessante visto que deve haver todo um procedimento prévio de cultivo e