UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA - NÍVEL DE MESTRADO

ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO ESCAMA DE PEIXE COMO ADSORVENTE

CAROLINE RIBEIRO

FEVEREIRO – 2014 TOLEDO – PR

CAROLINE RIBEIRO

ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO ESCAMA DE PEIXE COMO ADSORVENTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba Coorientador: Prof. Dra. Melissa G. A. Vieira

FEVEREIRO – 2014 TOLEDO – PR Catalogação na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária UNIOESTE/Campus de Toledo. Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

R484a	Ribeiro, Caroline Adsorção do corante reativo azul 5G utilizando escama de per como adsorvente / Caroline Ribeiro Toledo, PR : [s. n.], 2014. xxii, 95 f. : il., (algumas color.), tabs., figs.		
Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba Coorientadora: Profa. Dra. Melissa G. A. Vieira Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Univer Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.			
	 Engenharia química – Dissertação 2. Adsorção de corantes 3. Adsorvente alternativo – Escama de peixe (<i>Oreochromis niloticus</i>) Remoção do corante reativo azul 5G 5. Adsorção de corantes têxteis 6. Adsorção em coluna 7. Leito fixo (Engenharia Química) Borba, Carlos Eduardo, Orient. II. Vieira, Melissa G. A., Orient. III.T 		
	CDD 20. ed. 660.28423		

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família, que é a razão de todo esse sonho ter se concretizado. Às duas pessoas que eu mais admiro, meus pais Getulio e Gleci, à minha irmã Claudia, meu cunhado Juliano e meu sobrinho Victor pelo amor, carinho, apoio durante todo esse percurso.

Ao meu namorado Fabiano Bisinella Scheufele, que foi o maior incentivador dessa caminhada, pelo companheirismo, carinho, amor, compreensão em todos os momentos e pela contribuição pessoal e profissional que exerce em minha vida.

Aos meus sogros, Rudi e Ester, pelo carinho e apoio durante esse período.

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela orientação, dedicação e confiança, pelos ensinamentos transmitidos durante a realização da pesquisa os quais foram fundamentais na minha formação.

À Professora Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela coorientação, oportunidade, auxílio, atenção e cooperação na execução dos experimentos desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Ambiental LEA/FEQ/UNICAMP e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ - Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, e Élvio Antonio Campos pelo auxilio, sugestões e imensa contribuição no aprimoramento do trabalho.

Ao meu colega Vinicius Bordignon pelo companheirismo e colaboração na realização dos experimentos para esta pesquisa.

Aos meus amigos e colegas de pesquisa Gustavo, Silvia, Pricila, Claudinéia, Andréia, Guilherme, Lucas, Diego, Ana Paula, Jamal, Cristiano, Grettya pelo auxilio e amizade.

Aos meus amigos Taiana, Vaneza, Araceli, Rômulo, Mariana, Jorge, Johnny, Daniela, Fernanda, Thiago, Ana Paula que sempre estiveram presentes em minha jornada.

À receptividade e prestatividade dos colegadas Alan, Wilson, Sidimara e Sara durante minha estadia em Campinas.

A todos os colegas do corpo discente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e do curso de Engenharia Química.

Ao corpo docente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos amigos Cleusa, Dirce, Plínio, Paulo, Deoclécio, Moisés, Jorge, Bruno, João Paulo Ivonete e pelo suporte e prestatividade. À Cooperativa COPISCES de Toledo – PR pelo fornecimento das escamas de peixe e à Texpal Indústria Química S/A, pelo fornecimento do corante.

À parceria entre o programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE e a Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP através do Projeto Casadinho/CAPES a qual permitiu a realização dos experimentos de caracterização deste trabalho na UNICAMP.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

1. INTRODUCÃO	
2. OBJETIVOS	
2.1. Objetivo geral	
2.2. Objetivos específicos	
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Indústria Têxtil	
3.2. Corantes e suas classificações	
3.2.1. Corante reativo Azul 5G	
3.3. Tratamentos aplicados a efluentes têxteis	
3.4. Adsorção	
3.4.1. Cinética de adsorção	
3.4.2. Isotermas de adsorção	27
3.5. Sistema de adsorção em leito fixo	
3.6. Adsorventes	
3.6.1. Escamas de peixe	37
3.7. Técnicas e análises para caracterização de adsorventes	39
3.7.1. Caracterização física	39
3.7.2. Caracterização química	41
3.8. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1. Materiais	
4.1.1. Corante	45
4.1.2. Adsorvente	45
4.2. Métodos	45
4.2.1. Determinação da concentração do corante reativo Azul 5G	46
4.3. Caracterização do adsorvente	46
4.3.1. Análise granulométrica	46
4.3.2. Microscopia ótica (MO)	47
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia	de Energia
Dispersiva (EDS)	

SUMÁRIO

4.3.4. Área superficial e distribuição do tamanho de poros	47
4.3.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	48
4.3.6. Difração de raios X (DRX)	48
4.3.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	49
4.3.8. Espectroscopia Raman – FT- Raman	49
4.4. Adsorção em sistema fechado e batelada	49
4.4.1. Teste cinético	49
4.4.2. Teste de equilíbrio	50
4.5. Adsorção em sistema de leito fixo	51
4.5.1. Pré-tratamento químico do adsorvente	54
4.5.2. Determinação de carbono dissolvido - DOC	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Determinação da concentração de corante reativo Azul 5G	54
5.2. Caracterização da escama	56
5.2.1. Análise granulométrica	56
5.2.2. Microscopia ótica (MO)	58
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Ene	ergia
Dispersiva (EDS)	59
5.2.4. Área superficial e distribuição do tamanho de poros	63
5.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	64
5.2.6. Difração de raios X (DRX)	65
5.2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	66
5.2.8. Espectroscopia Raman – FT- Raman	67
5.3. Adsorção em sistema fechado e batelada	68
5.3.1. Teste cinético	68
5.3.2. Isotermas de adsorção	72
5.4. Adsorção em coluna de leito fixo	74
5.4.1. Influência do diâmetro das partículas de adsorvente na curva de ruptura	74

5.4.2. Influência do pH da solução de corante e efeito do pré-tratamento químico	na
curva de ruptura	76
5.4.3. Teste de equilíbrio	79
5.4.4. Carbono orgânico dissolvido - DOC	82
5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
6. CONCLUSÕES	83
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos Corantes. 21
Tabela 3.2. Processos químicos e físicos empregados na remoção de corantes 23
Tabela 3.3. Adsorventes empregados na remoção do corante reativo Azul 5G 37
Tabela 3.4. Faixa de absorção das ligações no infravermelho.42
Tabela 4.1. Condições experimentais das curvas de ruptura.52
Tabela 5.1. Distribuição granulométrica das partículas de adsorvente. 57
Tabela 5.2. Análise química qualitativa das escamas obtida por EDS
Tabela 5.3. Área superficial, volume de poros e tamanho de poros pelo método da
fisissorção de N ₂ 63
Tabela 5.4. Dados de pH com variação no diâmetro de partícula. 70
Tabela 5.5. Valores estimados dos parâmetros das isotermas de adsorção do corante
reativo Azul 5G pela escama de peixe
Tabela 5.6. Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema75
Tabela 5.7. Dados de projeto da coluna, capacidade de adsorção do sistema e influência
do pré-tratamento químico
Tabela 5.8. Parâmetros calculados para as concentrações 15, 50, 75, 100 e 125 ppm 80

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estruturas moleculares presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo
azo, (b) sulfonato, (c) reativo monoclorotriazina e (d) reativo vinilsulfona 22
Figura 3.2. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos
Figura 3.3. Tipos de Isotermas
Figura 3.4. Classificação das isotermas segundo Brunauer
Figura 3.5. Perfil de saturação da coluna de adsorção em leito fixo
Figura 3.6. Curva de ruptura
Figura 3.7. Representação de macro, meso e microporos presentes em um adsorvente. 36
Figura 3.8. Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg 41
Figura 4.1. Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo.1- tanque de
alimentação; 2 - Bomba peristáltica; 3 - Coluna de adsorção; 4 - Tanque coletor 51
Figura 5.1. Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em pH 2 55
Figura 5.2. Curva de calibração para o comprimento de onda 620 nm para o corante
reativo Azul 5G em pH 2 56
Figura 5.3. Histograma da distribuição granulométrica por peneiras da escama 57
Figura 5.4. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama in natura, com ampliação
de (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo claro
Figura 5.5. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama tratada, com ampliação de
(a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo escuro e (d) 50 vezes; (e) 100 vezes
e (f) 200 vezes com luz transmitida
Figura 5.6. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama adsorvida, com ampliação
de (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo claro
Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama in natura com
ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes
Figura 5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama tratada in natura com
ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes
Figura 5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama adsorvida pelo
corante com ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes
Figura 5.10. Espectros EDS das escamas
Figura 5.11. Gráfico para determinação do PCZ da escama in natura
Figura 5.12. Difratogramas de raios X das escamas

Figura 5.15. Quantidade de corante reativo Azul 5G adsorvido em função da Figura 5.16. Quantidade de corante reativo Azul 5G adsorvido em função da Figura 5.17. (a) Capacidade de adsorção e (b) pH final pela variação da massa. 71 Figura 5.18. Capacidade de adsorção da escama em função do pH......72 Figura 5.19. Isoterma de adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de peixe. Figura 5.20. Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo (C_0 = 100 mg L⁻¹, m_{ads} = 1,5 g, Q = 4 mL min⁻¹ e pH = 2)...75 Figura 5.21. Influência do pré-tratamento químico nos diferentes valores de pH da solução (a) pH = 2; (b) pH = 5,5; (c) pH = 7,5 e (d) pH = 1077 Figura 5.23. Curvas de ruptura da adsorção do corante Azul 5G na escama de tilápia ura 5.24. Dados de equilíbrio de adsorção do corante Azul 5G pela escama de peixe Figura 5.25. Análise de carbono orgânico dissolvido (DOC) liberada no processo de adsorção (• 100 ppm sem pré-tratamento químico; • 100 ppm com pré-tratamento

NOMENCLATURA

- BET Isoterma Brunauer, Emmett e Teller
- BJH Barret, Joynere e Halenda
- *C* Concentração do corante em solução
- *Ce* Concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L⁻¹)
- C_t Concentração do corante na solução na saída da coluna (mg L⁻¹)
- C_0 Concentração de corante na solução de alimentação (mg L⁻¹)
- CP Controle de poluição
- \overline{D} Diâmetro médio de Sauter (mm)
- d Distância interplanar (nm)
- d_i Diâmetro da malha em que a partícula passou (mm)
- d_{i-1} Diâmetro da malha da peneira em que a partícula ficou retida (mm)
- dp Diâmetro das partículas do adsorvente (mm)
- \overline{dp} Diâmetro médio das partículas do adsorvente (mm)
- DOC Carbono Orgânico Dissolvido (Dissoved Organic Carbon)
- DQO Demanda Química de Oxigênio
- DR Dubunin-Radushkevich
- DRX Difração de raios X (X-Ray Diffraction)
- EDS Espectrocopia por energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
- FEQ Faculdade de Engenharia Química
- FT transformada de Fourier (Fourier Transform)
- FT-IR Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de
- Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- H⁺ Concentração de equilíbrio dos íons ácidos (mol L⁻¹)
- H_U Altura total do leito (cm)
- H_T Altura útil do leito (cm)
- HUNB Altura não utilizável do leito (cm)
- K_L constante de afinidade de Langmuir (L mg⁻¹)
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- IR Infrared Spectroscopy
- LEA Laboratório de Engenharia Ambiental
- LERAC Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

- M_{asd} Massa de adsorvente em base seca (g)
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MO Microscopia Ótica
- n número inteiro
- OH⁻ Concentração de equilíbrio dos íons básicos (mol L⁻¹)
- pH Potencial hidrogeniônico
- pH_{PCZ} Ponto de carga zero do adsorvente
- Q Vazão volumétrica da fase fluida (mL min⁻¹)
- q Concentração do corante na fase sólida (mg g⁻¹)
- qe quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹)
- $q_{máx}$ capacidade máxima de adsorção do material (mg g⁻¹)
- R² coeficiente de determinação
- t Tempo (h)
- t_b Tempo de operação da coluna até o ponto de ruptura (h)
- t_t Tempo equivalente à capacidade total do leito (h)
- tu Tempo equivalente à capacidade utilizável do leito (h)
- UV-VIS Espectroscopia no ultravioleta e visível
- *V* volume da solução (L)
- X Fração mássica das partículas retidas em cada peneira (%)
- ZTM Zona de transferência de massa (cm)
- ΔpH Variação de pH
- $\Delta \phi$ Fração granulométrica
- λ Comprimento de onda dos raios X (nm)
- θ Ângulo de difração (graus)

RIBEIRO, Caroline. Adsorção do corante reativo azul 5G utilizando escama de peixe como adsorvente. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2014.

RESUMO

As indústrias têxteis se caracterizam pelo alto consumo de água e a geração de elevados volumes de águas residuárias, as quais estão contaminadas com corantes e necessitam de tratamento antes do descarte nos corpos receptores como rios e lagos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção da escama do peixe Oreochromis niloticus (Tilápia) utilizando o corante reativo Azul 5G e caracterizá-la, visto que se trata de um resíduo abundante das indústrias frigoríficas de peixes da região oeste do Paraná. Para tanto, a caracterização da escama foi realizada pelas técnicas de MO, MEV, EDS, Fisissorção de N2, DRX, pHPCZ, FT-IR e FT-Raman. Foram realizados experimentos em sistema fachado e batelada para avaliar o efeito do diâmetro das partículas (6, 16, 32, 100, 150, 325 mesh e fundo), da massa de adsorvente (0,1, 0,2 e 0,3 g), do pH_{inicial} da solução de corante (2, 7,5 e 10) e do pré-tratamento químico na capacidade de adsorção das escamas. Por fim, realizou-se experimentos de equilíbrio nas melhores condições avaliadas. Também foram obtidas as curvas de ruptura em leito fixo sob diferentes granulometrias (12, 16, 32 mesh e mistura granulométrica), diferentes condições de pH da solução de alimentação (2, 5,5, 7,5 e 10) e de concentração da solução de alimentação. Avaliou-se ainda a influência do pré-tratamento químico no adsorvente e a quantidade de carbono orgânico dissolvido durante o processo de adsorção para verificar a ocorrência de lixiviação. A caracterização indicou baixa quantidade de poros na superfície da escama, além de grupamentos químicos característicos de colágeno e hidroxiapatita. A análise de pH_{PCZ} indicou que o ponto de carga zero da escama é 7,64. Em ambos os sistemas a maior capacidade de adsorção foi alcançada nas granulometrias 16 e 32 mesh e pH_{inicial} 2, onde não foi verificada a influência do pré-tratamento químico no processo de adsorção. As isotermas que melhor se ajustaram aos dados de equilíbrio para o sistema fechado e batelada foram a de Langmuir e Radke-Prausnitz. Nos ensaios em leito fixo, a maior capacidade de adsorção foi obtida nas condições de mistura granulométrica das escamas e no pH 2,0, alcançando-se uma capacidade de adsorção de $q = 394.8 \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração de 75 ppm e com um tempo de ruptura de $t_b = 20.5 \text{h}$. A carga de carbono orgânico dissolvido aumentou no decorrer do experimento devido ao aumento da concentração da solução de corante, a qual também não foi influenciada pelo pré-tratamento químico. Dado o elevado teor de remoção e o baixo custo do material, verifica-se que a escama de tilápia é um adsorvente alternativo em potencial.

Palavras-chave: corante, adsorção, leito fixo, escama de peixe.

RIBEIRO, Caroline. Reactive blue 5G dye adsorption using fish scales as adsorbent.

Dissertation in Chemical Engineering. West Parana State University. Toledo, PR, 2014.

ABSTRACT

Textile industries remarkably present high consumption of water and elevated generation of wastewater. In most cases, these effluents are contaminated with a large amount of dyes, requiring previous treatment to disposal in the receiving bodies of water like rivers and lakes, or prior to its reutilization in the industry. The aim of this study was to evaluate the adsorption potential of tilapia (Oreochromis niloticus) scales of the reactive blue 5G dye and characterize this potential sorbent material, since it is an abundant waste of fish slaughterhouses of the western region of Paraná. For this purpose, characterization of the scale were carried out by OM, SEM, EDS, N2 physisorption, XRD, pHZPC, FTIR and FT-Raman. Experiments were performed in closed batch system to examine the effect of the particle diameter (6, 16, 32, 100, 150, 325 mesh and base), the adsorbent mass (0.1, 0.2 and 0.3 g), initial pH of the dye solution (2.0, 7.5 and 10.0) and the chemical pretreatment at the scales adsorption capacity. Finally, equilibrium assays were performed at the optimum conditions obtained. Further experiments were performed at fixed bed continuous system, the breakthrough curves were carried at different particle diameters (12, 16, 32 mesh and granulometric mixture) and under different pH values of the feed solution (2.0, 5.5, 7.5 and 10). Furthermore, the influence of treatment chemical adsorption was also studied. Moreover, the amount of dissolved organic carbon was measured during the adsorption process to examine the possibility of lixiviation. The material characterization indicated low incidence of pores on the scale surface, and the presence of chemical groups characteristic of collagen and hydroxyapatite. PHZPC analysis demonstrated that the point of zero charge of the scale was 7.64. At the both batch and column adsorption process higher values of adsorption capacity was reached by using the particle sizes 6, 16 and 32 mesh, at initial pH 2.0. The chemical treatment did not present any influence at the adsorbent adsorption capacity. Langmuir and Radke-Prausnitz isotherms best represented the equilibrium data of batch process. For the fixed bed process assays, the largest adsorption capacity was achieved by using the granulometric mixture of scales, at pH 2.0, at these conditions the highest adsorption capacity reached was $q = 394.8 \text{ mg g}^{-1}$, achieving a breakthrough time of $t_b = 20.5 \text{ h}$ at the feed concentration of 75 mg L⁻¹. The dissolved organic carbon amount increased during the experiment due to the dye solution concentration rise. Considering the high removal levels and the low cost of the material, tilapia scale present a potential use as alternative adsorbent.

Keywords: dye, adsorption, fixed bed, fish scales.

1. INTRODUÇÃO

O avanço de novas tecnologias e o aumento acelerado da atividade industrial contribuem significativamente na contaminação de sistemas aquáticos pela destinação indevida de seus efluentes. Os danos causados ao meio ambiente pela liberação de corantes e uma vasta gama de produtos químicos utilizados nos processos, tem sido foco de várias pesquisas com o intuito de amenizar esses impactos, uma vez que as indústrias têxteis utilizam um grande volume de água potável em seus processos.

Mesmo em pequenas concentrações, os corantes descartados por efluentes de indústrias têxteis afetam o meio ambiente de várias maneiras. Muitos desses corantes são tóxicos e perigosos aos organismos aquáticos (ZHANG *et al.*, 2011), além de serem altamente visíveis e possuírem alta absorção de luz, o que contribui consideravelmente para a poluição do meio ambiente (XING *et al.*, 2010).

Os tratamentos aplicados pelas indústrias texteis, na maioria das vezes não são suficientemente eficazes para amenizar os efeitos causados pelos efluentes gerados. Sendo assim, a busca por alternativas de tratamento viáveis e adequados na a remoção desses poluentes tem sido alvo de pesquisadores, porém nem sempre são vistos com aceitação pelas indústrias, principalmente devido à seu custo.

Existem nos dias de hoje, várias técnicas de tratamento para remoção de corantes efluentes de indústrias têxteis remoção dos efluentes gerados, dentre elas sorção (RAFATULLAH *et al.*, 2010), floculação (FANG *et al.*, 2010), oxidação (DUKKANCI *et al.*, 2010), eletrólise (RUAN *et al.*, 2010), adsorção (BORBA *et al.*, 2012), processos oxidativos avançados (MÓDENES *et al.*, 2012) entre outras. Porém a adsorção tem se mostrado eficiente apresentando um alto potencial de remoção e fácil aplicação. Além disso, no processo de adsorção a escolha do adsorvente é de extrema importância, em geral procura-se materiais adsorventes disponíveis de alta eficiência e baixo custo. Matérias não convencionais, como biossorventes, resíduos agrícolas e industriais são as alternativas encontradas por pesquisadores, que buscam nesses materiais, além do baixo custo e alta capacidade de adsorção, características técnicas como: regenerabilidade, estabilidade mecânica e disponibilidade.

Dentre os diversos materiais, o estudo da utilização de escamas de peixe como uma alternativa que vem surgindo nos últimos anos (CORTES, 2010; MOTA, 2011; SILVA, 2012). A alta produção do peixe tilápia da espécie *Oreochromis niloticus* na região oeste do Paraná especialmente na cidade de Toledo, chama a atenção pois disponibiliza como resíduo uma quantidade abundante de escama de peixe por dia sem aplicabilidade. A escama de tilápia torna-se, portanto um material adequado para o estudo de sua aplicação como adsorvente, uma vez que é um resíduo sem utilidade comercial e disponível em grande quantidade.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação da capacidade de remoção do corante reativo azul 5G utilizando como adsorvente escamas de peixe *Oreochromis niloticus* (Tilápia).

2.2. Objetivos específicos

- Caracterização física e química do adsorvente por métodos analíticos e espectrométricos;
- Avaliação do efeito de diferentes parâmetros diâmetro de partícula do adsorvente, massa de adsorvente, pH inicial da fase líquida, pré-tratamento químico do adsorvente no processo de adsorção em sistema fechado e batelada;
- Obtenção de dados experimentais do equilíbrio de adsorção dos sistemas corante/escama e a descrição do equilíbrio por meio de modelos matemáticos disponíveis na literatura;
- Avaliação do efeito de diferentes parâmetros diâmetro de partícula do adsorvente, efeito do pH inicial da fase líquida e pré-tratamento químico do adsorvente no processo de adsorção em coluna de leito fixo;
- Influência do pré-tratamento químico na adsorção do corante reativo Azul 5G para ambos os sistemas;
- Obtenção dos dados experimentais do processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando diferentes condições de concentração de corante na alimentação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria Têxtil

Com o crescimento populacional e o aumento da atividade industrial, problemas ambientais são cada vez mais frequentes atingindo dimensões catastróficas tanto para a saúde como para o meio ambiente. O alto consumo de água pelas indústrias, em especial as indústrias têxteis, geram um elevado volume de efluentes, podendo variar as características do contaminante e de sua concentração. Essas características dependem dos processos utilizados (KUNZ *et al.*, 2002).

As indústrias têxteis utilizam em seu processo produtivo, inúmeros reagentes químicos com composições químicas diversas, que vão desde compostos poliméricos a compostos inorgânicos (SOARES, 1998). Ao receberem e prepararem as fibras, as indústrias têxteis convertem os fios em tecidos, tingem e dão tratamentos especiais as matérias primas nos vários estágios. Esses processos de produção podem ser divididos em: fiação, retorção, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção (ABRAHÃO & SILVA, 2002).

Conhecidos como processos molhados, o tingimento, a lavagem e o acabamento consistem em um grande problema ambiental em função da alta coloração, demanda química de oxigênio (DQO), compostos orgânicos e não biodegradáveis entre outras substâncias danosas características dos efluentes (KHATAEE & MIRZAJANI, 2010).

Segundo HASSEMER & SENS (2002), o desenvolvimento de novos reagentes químicos, novos processos e técnicas, novos tipos de tecidos e cores variam os processos e despejos gerados pela indústria têxtil.

A cada ano, aumentou-se a preocupação em caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos ambientais causados pelos efluentes, principalmente com a regulamentação rigorosa. Dessa forma, as indústrias estão em constante busca de mais alternativas para tratar seus efluentes, desenvolvendo, em muitas vezes, atividades para quantificar sua vazão e determinar sua composição.

3.2. Corantes e suas classificações

Todos os corantes, até o século XIX, eram de origem natural e muitos deles são utilizados até os dias de hoje, como por exemplo, o índigo, descoberto pelos egípcios e que era extraído das plantas *Isatis tinctoria* e a *Indifofera tinctoria* (DELAMARE *et al.,* 2000). Foi Willian Henry Perkin, em 1856 quem iniciou o uso de corantes artificiais, através da síntese da Mauveina, considerada o primeiro corante sintético produzido (ROYER, 2008).

Ao longo do tempo, os corantes sintéticos foram produzidos em grande escala, sendo extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo (KUNZ *et al.*, 2002). Já estão catalogados, apenas na indústria têxtil, mais de 8.000 corantes sintéticos, uma vez que a escolha de um determinado corante depende de diferentes critérios como características estruturais do corante e da fibra, natureza da fibra, propriedade de fixação e custo econômico (ROYER, 2008).

Geralmente, a fixação do corante à fibra é feita durante o processo de tingimento por meio de reações químicas ou ainda pela adsorção do corante (GUARANTINI & ZANONI, 2000). Para o tingimento da fibra têxtil, a molécula do corante utilizada pode ser dividida em grupo cromóforo (que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação à fibra. São conhecidos vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, porém o mais utilizado é o da família dos "azo" corantes, (grupo caracterizado por uma ligação dupla entre dois nitrogênios), ligados a sistemas aromáticos, os quais equivalem a 60 - 70% do total de corantes têxteis produzidos (ASKU, 2005).

Já a outra parte da molécula, que é responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor é constituída pelo grupo auxocromo. Os auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metoxi, etoxi, cloro e bromo (KIMURA *et al.*, 1999). Por possuírem um alto grau de estabilidade química e fotocatalítica para manter a cor por mais tempo, a remoção dos corantes têxteis nos efluentes gerados torna-se mais difícil.

A classificação dos corantes é feita de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método de aplicação. A Tabela 3.1 apresenta os principais corantes, descrevendo suas características e aplicações.

Ácidos Solúvel em água; Nylon, seda Ácidos Aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos; couro e lã Fixa o corante à fibras sem a necessidade de outros agentes químicos; Solúveis em água; Lã, seda e algodão Diretos Contém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; Lã, seda e algodão Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. Elentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Acetato, poliéster e <i>nylon</i> Dispersos Insolúveis em água; poliéster e <i>nylon</i> Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das poliamidas; Algodão, lã e celulose Solúveis em água. Insolúveis em água; Algodão, lã e
Actidos Aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos; couro e lã Fixa o corante à fibras sem a necessidade de outros agentes químicos; Solúveis em água; Lã, seda e Diretos Contém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) algodão algodão ou pré-transformados em complexos metálicos; Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. Dispersos Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente Dispersos Insolúveis em água; poliéster e nylon Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras Algodão, lã e Reativos fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água; Solúveis em água; Algodão, lã e
Fixa o corante à fibras sem a necessidade de outros agentes químicos; Solúveis em água; Lã, seda e algodão Diretos Contém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. Lã, seda e algodão Dispersos Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Insolúveis em água; Dispersos Acetato, poliéster e <i>nylon</i> Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das celulose Algodão, lã e celulose Reativos Solúveis em água; Insolúveis em água; Algodão, lã e celulose
agentes químicos; Solúveis em água;Lã, seda e algodãoDiretosContém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente.Lã, seda e algodãoMenor perda durante aplicação, menor teor no efluente.EJoispersosSofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Menor perda durante aglicação, menor teor no efluente.DispersosInsolúveis em água; diretamente.DispersosUm grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.Algodão, lã e celulose
Solúveis em água;Lã, seda e algodãoDiretosContém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente.Lã, seda e algodãoDispersosSofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Insolúveis em água;Acetato, poliéster e <i>nylon</i> Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente.Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das poliamidas; Solúveis em água.Algodão, lã e celulose
Diretos Contém mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. algodão Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Insolúveis em água; Dispersos Acetato, poliéster e <i>nylon</i> Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das celulose Algodão, lã e celulose Reativos Solúveis em água. Insolúveis em água;
ou pré-transformados em complexos metálicos; aigodao Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. celucationa efluente. Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente Dispersos dividido) sobre o acetato de celulose; Acetato, Dispersos Insolúveis em água; poliéster e <i>nylon</i> Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e Reativos fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água;
Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; Acetato, Dispersos Insolúveis em água; poliéster e nylon Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar Iigação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água; Insolúveis em água;
efluente.Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel éIentamente precipitada na forma dispersa (finalmenteDispersosdividido) sobre o acetato de celulose;Acetato,DispersosInsolúveis em água;poliéster e nylonBaixa solubilidade, mas definido e influênciadiretamente.Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formarligação covalente com grupos hidroxila das fibrasAlgodão, lã ecelulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis dasAlgodão, lã efibras protéticas e também com grupos amino dascelulosepoliamidas;Solúveis em água.Insolúveis em água;Solúveis em água;
Sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose;Acetato,DispersosInsolúveis en água;poliéster e nylonBaixa solubilidade, mas definido e influência diretamente.diretamente.Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.
Ientamente precipitada na forma dispersa (finalmenteDispersosdividido) sobre o acetato de celulose;Acetato,DispersosInsolúveis em água;poliéster e nylonBaixa solubilidade, mas definido e influência diretamente.Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéticas e também com grupos amino dasAlgodão, lã e celulosePoliamidas; Solúveis em água.Solúveis em água;Insolúveis em água;
Dispersosdividido) sobre o acetato de celulose;Acetato,Insolúveis em água;poliéster e nylonBaixa solubilidade, mas definido e influência diretamente
Dispersors Insolúveis em água; poliéster e nylon Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água; Insolúveis em água;
Baixa solubilidade, mas definido e influência diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.
diretamente. Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.
Um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água; Insolúveis em água;
Reativos ligação covalente com grupos hidroxila das fibras Reativos celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.
Reativos celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das Algodão, lã e fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água.
fibras protéticas e também com grupos amino das celulose poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água;
poliamidas; Solúveis em água. Insolúveis em água;
Solúveis em água. Insolúveis em água;
Insolúveis em água;
Azóicos São realmente sintetizados sobre a fibra durante o Fibras
processo de tingimento.
Corantes baseada nos índigos, tioindigóides e
antraquinóides; Algodão <i>nylon</i> e
À cuba Praticamente insolúveis em água.
São aplicados na forma solúvel reduzida e então
oxidados para sua forma original, insolúvel.

Tabela 3.1. Classificação dos corantes quanto a aplicação.

Fonte: GUARANTINI & ZANONI (2000); PERUZZO (2003) e KAMMRADT (2004).

De todas as classes de corantes, os reativos são os corantes mais utilizados pelas indústrias têxteis, representando 20 a 30% do mercado mundial de corantes. Porém, dependendo das condições em que o processo é realizado, os corantes reativos apresentam baixa fixação, podendo ocorrer perdas de 50% dos corantes durante o processo de tingimento, e consequentemente deixando grandes quantidades de corante não-fixado no efluente (O'NEILL *et al.*, 1999).

3.2.1. Corante reativo Azul 5G

O corante Azul Reativo 5G é dos principais corantes utilizados nos processos de tingimento têxtil e pelas lavanderias industriais. É um corante que apresenta ótimo comportamento tintório e boa penetração. Possui solubilidade acima de 100 g L⁻¹ a 25°C, pH em solução entre 6,5 e 8,5 e possui massa molar de 815 g mol⁻¹.

O corante reativo Azul 5G possui um grupo cromóforo do tipo azo, o qual é responsável pela cor, além de um grupo sulfonato, que é responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante (KIMURA *et al.*,2000). Pelo fato de possuir dois grupos reativos, um vinilsulfona e um monoclorotriazina, pertence à classe de corantes reativos bifuncionais (KOPRIVANAC *et al.*, 2005). A Figura 3.1 apresentada às estruturas moleculares dos grupamentos químicos presentes no corante reativo Azul 5G.



Figura 3.1. Estruturas moleculares presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo monoclorotriazina e (d) reativo vinilsulfona.

3.3. Tratamentos aplicados a efluentes têxteis

Com a poluição de águas e alterações em ciclos biológicos, estudos mostram que os corantes e seus subprodutos podem ser cancerígenos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*,

2002). Em função disso, várias técnicas de tratamento de efluentes são utilizadas com o intuito de diminuir essa carga poluente. A Tabela 3.2 apresenta tratamentos mais utilizados pelas indústrias têxteis para a remoção de corantes comparando as suas vantagens e desvantagens.

Método	Vantagens	Desvantagens			
Tratamentos Químicos					
Processos oxidativos	Simplicidade na aplicação	Necessidade de reagentes			
		químicos			
Fenton	Descoloração efetiva de	Geração de lodo			
	corantes solúveis e insolúveis				
Ozonização	Ozônio é aplicado no estado	Baixo tempo de meia vida (20			
	gasoso não aumentando o	min)			
	volume do efluente e do lodo				
Fotoquímico	Não há produção de lodo e	Formação de subprodutos			
	odores reduzidos				
Hipoclorito de sódio	Inicia e acelera a quebra da	Liberação de aminas			
	ligação azo	aromáticas			
Degradação	Sem consumo de compostos	Aumentos na vazão causam			
eletroquímica	químicos e sem formação de	diminuição da remoção do			
	lodo	corante			
Tratamentos Físicos					
Adsorção em carvão	Boa remoção em ampla	Alto custo			
ativado	variedade de poluentes				
Filtração por	Remoção de todos os tipos de	Produção de lodo concentrado			
membranas	corantes				
Troca iônica	Regeneração, sem perda de	Não efetiva para todos os			
	adsorvente	corantes			
Irradiação	Oxidação efetiva em escala	Necessita alta concentração de			
	laboratorial	O2 dissolvido			
Coagulação	Economicamente viável	Alta produção de lodo			
eletrocinética					

Tabela 3.2. Processos químicos e físicos empregados na remoção de corantes.

Fonte: ROBINSON et al., 2001; SALLEH et al., 2011.

Os métodos químicos são efetivos na remoção de corantes, mas requerem equipamentos específicos e consomem uma grande quantidade de energia além de gerar subprodutos indesejáveis. Por outro lado, métodos físicos, os quais incluem adsorção, troca iônica e separação por membranas possuem alta eficiência na remoção de corantes e não produzem resíduos e/ou subprodutos (AL-DEGS *et al.*, 2008). A possibilidade de regeneração do material adsorvente é um fator essencial para todas as unidades de adsorção, possibilitando ao adsorvente operar em ciclos sequenciais com desempenho constante (COSSICH, 2000).

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis, a adsorção vem sendo intensamente estudada, principalmente com a possibilidade de utilização de biomassa como adsorvente em substituição ao carvão ativado (ABDULLAH *et al.*, 2005; AMIN, 2008; ASHOKA & INANDAR, 2010; SALLEH *et al.*, 2011). Razões econômicas e a alta qualidade dos efluentes tratados são fatores que influenciam a escolha da adsorção como forma de tratamento (ASHOKA & INANDAR, 2010; SALLEH *et al.*, 2011).

3.4. Adsorção

O processo de adsorção sólido-líquido consiste na habilidade de certos sólidos em concentrar-se na superfície de substâncias específicas presentes em soluções aquosas, na qual os componentes dessas substâncias podem ser separados. O componente a ser adsorvido é denominado adsorbato, enquanto o material sólido, no qual o adsorbato fica retido é chamado adsorvente. A adsorção é um fenômeno de superfície, de forma que os sólidos com grandes áreas superficiais pode ser considerados adsorventes em potencial (RUTHVEN, 1984).

Em decorrência às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, pode-se distinguir em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (DABROWSKI, 2001; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010). Fisiossorção, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível e o resultado são forças intermoleculares de atração relativamente fracas, entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (DABROWSKI, 2001). Na quimissorção são formadas ligações químicas entre as

moléculas de adsorvente e adsorbato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente a adsorção física ocorre anteriormente. Ao contrário da adsorção física, a adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação, assim a variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2005).

Para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é um dos processos físicos mais eficientes, pois não ocorre a formação de intermediários e dependente somente de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, características estruturais e morfológicas, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, interação entre o adsorvente e o corante, pH, temperatura e tempo de contato.

Fatores referentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorbato. A polaridade relativa é um destes fatores que, tanto do adsorvente como do adsorbato devem ser próximas. No caso do carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade, é preferível a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), justificando a elevada utilização do carvão ativado como adsorvente (GEANKOPLIS, 1993). Contudo, o carvão ativado expõe várias desvantagens, como ineficiência com alguns tipos de corantes, alto custo, e em alguns casos existe certa dificuldade no processo de regeneração com provável perda de adsorvente (CHUN *et al.*, 1999).

3.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade em que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente, a qual depende das características físicoquímicas do adsorbato como, por exemplo, natureza, massa molecular e solubilidade. A cinética também é influenciada pelas características morfológicas e químicas do adsorvente. Além disto, pode ser influenciada por parâmetros operacionais como o pH, concentração da solução, temperatura, entre outros. A cinética de adsorção é de fundamental importância para determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção em sistemas de tratamento de efluentes (SUN & XIANGJING, 1997). Em um processo adsortivo a velocidade de adsorção na superfície do material adsorvente é, geralmente, rápida, de maneira que a velocidade global do processo é controlada pelas resistências à transferência de massa externa e interna. A determinação de intensidade de cada resistência, e quais realmente limitam e influenciam o processo de adsorção não é uma tarefa simples, pois requer uma análise dos dados experimentais (RUTHVEN, 1984).

O processo global pode ser controlado pelas etapas difusivas ou por uma composição delas, a magnitude da resistência de cada etapa pode variar de acordo com as condições operacionais, bem como com as características morfológicas e químicas do adsorvente e do adsorbato (RUTHVEN, 1984; FOGLER, 2002).

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes, portanto, se desenvolve nas sucessivas etapas e a cinética de adsorção é determinada por uma sucessão de estágios conforme apresentado na Figura 3.2 (WEBER & SMITH, 1986):

- Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou limite fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
- Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
- 3) Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e de difusão ao longo da superfície do adsorvente, (difusão interna).
- Adsorção: ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.



Figura 3.2. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos.

No caso da dessorção, o processo acontece no sentido inverso dessas quatro etapas (VALÊNCIA, 2007), Fatores como temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição e tamanho dos poros podem afetar a velocidade de adsorção de corantes (SUN & XIANGJING, 1997).

Quando se trata de processos de adsorção em coluna de leito fixo, a difusão externa é influenciada pela vazão volumétrica da fase fluida, a qual apresenta um efeito contrário, pois quando a vazão é aumentada, diminui-se a espessura da camada limite que envolve a partícula do adsorvente, e em consequência, diminui a resistência à transferência de massa no filme externo, permitindo a melhora da difusão das moléculas de corante (SUN & XIANGJING, 1997). Porém, o tempo de residência diminui com o aumento da vazão, podendo desta forma, prejudicar a transferência de massa (BORBA, 2006).

O tempo de operação está diretamente relacionado com a eficiência da adsorção. Quando se trata de um sistema fechado e batelada, a concentração do soluto diminui com o tempo até que se alcance o equilíbrio, não ocorrendo mais a remoção do soluto da solução, o qual é chamado de tempo de equilíbrio. A quantidade de soluto adsorvida nesse tempo expressa a capacidade de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente naquelas condições de operação particulares. A cinética de transferência de massa neste modo de operação é obtida monitorando-se a concentração do soluto na solução em função do tempo.

3.4.2. Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção do adsorvente é uma variável muito importante no fenômeno da adsorção, a qual pode ser função da temperatura e da pressão, quando se trata de gases, ou da temperatura, concentração e pH, no caso de líquidos. Um processo de adsorção a temperatura constante até que se atinja o equilíbrio, fornece informações sobre a capacidade de adsorção do material. Esta capacidade é função da concentração na fase fluida, no caso de líquidos, ou função da pressão para gases. Estas curvas são denominadas isotermas (DABROWSKI, 2001).

As isotermas de adsorção são expressões que relacionam experimentalmente as concentrações nas fases fluida e sólida, em uma determinada temperatura, as quais podem apresentar-se de várias formas e assim fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001). A Figura 3.3 apresenta o comportamento típico das isotermas em diversos processos.



Figura 3.3. Tipos de Isotermas. Fonte: McCABE *et al.* (2001).

Na isoterma linear, a capacidade de adsorção do adsorvente não apresenta um limite máximo. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, onde é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo

em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. O contrário acontece para as isotermas que apresentam a concavidade para cima, onde a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato, neste caso desfavorável. A isoterma que mostra um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (McCABE *et al.*, 2001).

Outra classificação, a qual divide as isotermas de acordo com seu perfil, foram propostas por Brunauer *et al.*, (1940), a qual relaciona as isotermas com a distribuição de poros do material adsorvente (RUTHVEN, 1984). A Figura 3.4 mostra os cinco tipos de isotermas.



Figura 3.4. Classificação das isotermas segundo Brunauer. Fonte: RUTHVEN, (1984).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade, na qual o diâmetro dos poros é pouco superior ao diâmetro da molécula de adsorbato, isto ocorre devido ao limite de saturação definido correspondente ao preenchimento total dos microporos. As isotermas do tipo II e III são comumente observadas em adsorventes com grande variação no tamanho e distribuição de poros. Na isoterma do tipo IV ocorre a formação de duas camadas na superfície de um material sem poros ou na parede de um poro de diâmetro muitas vezes maior que o tamanho da molécula do adsorbato. As isotermas do tipo V representam os casos em que há atração intermolecular entre as moléculas do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Diferentes modelos matemáticos têm sido empregados na descrição dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, a isoterma de Langmuir é um modelo teórico amplamente utilizado na análise de muitos sistemas. Existem, ainda, uma grande gama de modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos apresentados na literatura, os quais procuram descrever o comportamento destas isotermas, destacando-se os modelos de Freundlich, Temkin, Radke-Prausnitz, Redlich-Petterson, Tóth, Sips, BET, entre outros.

3.4.2.1. Modelo de isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir admite que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. As isotermas do tipo I, as mais comuns, geralmente são representadas pelo modelo de Langmuir e está baseada nas seguintes suposições (LANGMUIR, 1918):

- Adsorbatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- 2) Cada sítio somente pode reter uma única espécie adsorvente;
- 3) Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- 4) Não há interação entre as espécies adsorvidas.

A equação da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 01:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \tag{1}$$

Sendo *qe* a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹), *Ce* a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L⁻¹), K_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg⁻¹), $q_{máx}$ a capacidade máxima de adsorção do material (mg g⁻¹) assumindo uma monocamada do adsorbato sobre o adsorvente.

Na obtenção do modelo de Langmuir, algumas das hipóteses consideradas não são válidas para uma grande classe de adsorventes, especialmente a que se refere à homogeneidade dos sítios. Quando se trata de adsorção química, tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto, em outros casos, a adsorção ocorre apenas em sítios específicos, sendo o restante do material diferente. A equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas, mesmo considerando-se todas estas limitações (BARROS *et al.*, 2001).

3.4.2.2. Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich e um modelo empirico cuja representacao matematica e dada pela equação representada pela Equação (2).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

Sendo que, K_F é a capacidade de adsorção de Freundlich (mg L⁻¹) e 1/n é o parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção.

O modelo de Freundlich permite a existência de uma cobertura superficial infinita, a qual corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Para esse modelo, a isoterma não se torna linear em baixas concentrações, porém permanece côncava em relação ao eixo da concentração.

3.4.2.3. Modelo de isoterma de Radke-Prausnitz

A isoterma de Radke-Prausnnitz é uma modificação da equação de Langmuir com a introdução de outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais, com o propósito de descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações (RADKE-PRAUSNITZ,1972). A isoterma de Radke-Prausnitz é dada pela Equação (09).

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{\left(1 + K C_e\right)^n} \tag{3}$$

3.5. Sistema de adsorção em leito fixo

Os experimentos em sistema fechado e batelada podem fornecer informações preliminares, como efeito do pH, da concentração inicial do adsorbato na solução e do efeito da granulometria do adsorvente no processo de adsorção. Processos em sistema fechado e batelada são geralmente utilizados em laboratório para o estudo de tratamento de pequenos volumes de efluentes, porém a extrapolação dos resultados para escala industrial é pouco satisfatória, onde grandes volumes de águas residuais são

continuamente gerados. Muitas destas informações obtidas no sistema fechado são úteis para estudos em sistema de leito fixo.

Sistemas de leito fixo são considerados um separação altamente seletivo, a qual pode remover até mesmo traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas (ALMEIDA NETO, 2011).

O sistema operacional de leito fixo consiste em um leito previamente empacotado onde o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, através de uma corrente em fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante (GEANKOPLIS, 1993). Para minimizar os efeitos de caminhos preferenciais, que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido, geralmente é utilizado o escoamento no sentido ascendente do fluido de alimentação (MELO, 2007), levando em consideração também que se o fluxo for descendente, pode ocorrer à compactação do leito e, consequentemente, maior perda de carga.

Os projetos de sistemas de adsorção que operam em leito fixo consistem na percolação de um fluido contendo o material a ser removido (adsorbato) através de uma coluna previamente empacotada por um leito de material adsorvente e, na passagem pela coluna ocorre a remoção gradativa do adsorbato, levando à purificação do fluido. Há então a formação de uma zona de transição, conhecida como zona de transferência de massa (*ZTM*), a qual correspondente a fração do leito que não é utilizada efetivamente no processo de adsorção (FIORENTIN, 2009), também referida como altura não utilizável do leito H_{UNB} . Este pode ser obtido a partir das curvas de ruptura experimentais que são obtidas através da concentração de saída em função do tempo (MELO, 2007).

A capacidade utilizável da coluna refere-se à área superior à curva até o ponto de ruptura (t_b) e a H_{UNB} , por sua vez corresponde à parte da curva compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação. O comportamento ideal para a curva de ruptura seria do tipo degrau, no qual a concentração de soluto na saída da coluna deveria ser nula, indicando que todo o soluto foi removido pelo adsorvente, até o momento em que a coluna esteja saturada, saltando instantaneamente para a concentração de alimentação.

Quando não há uma legislação vigente que determina a concentração permitida no descarte destes efluentes assume-se uma porcentagem baseada na concentração inicial. Geankoplis (1993) sugere que o tempo de ruptura pode ser tomado na faixa de concentrações de saída correspondentes à $C_t/C_0 = 0,01$ e 0,05. No entanto, com o passar do tempo de operação a concentração do soluto na saída passa a aumentar até que a razão C_t/C_0 seja igual a 1, nesta etapa ocorre o completo esgotamento da coluna, sendo que a concentração na saída passa a ser igual à de entrada, visto que o adsorvente está completamente saturado. Na prática uma coluna de adsorção não é operada até a saturação e geralmente a operação é interrompida no ponto de ruptura, pois, de acordo com a legislação, esse é o limite máximo permitido para lançamento (FIORENTIN, 2009).

O comportamento da altura não útil do leito H_{UNB} pode ser detalhado conforme a Figura 3.5, para um sistema de fluxo ascendente de alimentação.



Figura 3.5. Perfil de saturação da coluna de adsorção em leito fixo Fonte: FEUP (2013).

A capacidade total da coluna, quando o leito atinge a concentração C_0 , é equivalente à área da curva $\left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right)$, representada pela integral no tempo total de operação, sendo *Co* a concentração da solução de alimentação (mg L⁻¹) e C_t é a concentração de soluto na saída da coluna (mg L⁻¹), conforme a Figura 3.6.



Figura 3.6. Curva de ruptura. Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS (1993).

O perfil da curva de ruptura dependera da isoterma de adsorção, vazão, taxa de transferência de massa para as partículas e da difusão nos poros, pois se o comprimento da *ZTM* for relativamente pequeno comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada, e dessa forma, a maior parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada até o ponto de ruptura GEANKOPLIS (1993). Em contrapartida, se a *ZTM* for quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é geralmente extensa, e nesse caso, menos da metade da capacidade do leito será utilizada (McCABE *et al.*, 2001).

Em alguns casos, a *ZTM* consegue ser maior do que a própria altura da coluna, tornando o projeto impróprio, uma vez que logo no início da operação se observa a presença do adsorbato na corrente de saída. Conclui-se então, que quando menor for a *ZTM*, mais próximo da idealidade estará o sistema (BORBA, 2009), indicando maior eficiência do processo.

3.6. Adsorventes

Segundo RUTHVEN (1984), o conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, sendo a substância adsorvida denominada adsorbato.

O carvão ativado é o adsorvente mais antigo conhecido, e possivelmente o mais empregado em diversas aplicações. O carvão ativado é produzido a partir de da pirólise de materiais carbonáceos e uma, posterior, ativação que pode ser física ou química. A alumina, um gel cristalino poroso sintético, é outro adsorvente amplamente empregado no tratamento de efluentes. Este material é preparado pela coagulação de ácido silícico coloidal, resultando em grânulos não cristalinos e porosos de diferentes tamanhos (GUPTA & SUHAS, 2009).

O desenvolvimento de adsorventes eficazes e de baixo custo tem sido alvo dos pesquisadores, que procuram materiais naturais, comumente denominados biossorventes, resíduos industriais e agrícolas, viabilizando seu uso como adsorvente na remoção de corantes em efluentes têxteis (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

As características mais procuradas em um adsorvente são: alta capacidade de adsorção, grande área superficial, alta seletividade, cinética de transferência de massa favorável, estabilidade térmica e química e baixíssima solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas, nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis, custo relativamente baixo e possibilidade de regeneração (SEADER & HENLEY, 1998; ROCHA, 2006).

A área superficial disponível no material e o tamanho da molécula do adsorbato estão diretamente relacionadas com a capacidade de remoção do soluto (McCABE *et al.*, 2001). Sendo assim, quanto maior for a superfície do adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de sorção, resultando assim numa maior eficiência do processo. Consequentemente os adsorventes, geralmente, são sólidos porosos (BORBA, 2006).

Grande parte dos adsorventes industriais possui uma estrutura porosa complexa, que consiste de poros de diferentes tamanhos e formas. De acordo com as recomendações propostas pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC (1976), a porosidade é classificada em três grupos:

- Microporos: são definidos como os poros que não excedam diâmetro de 2 nm (20 Å);
- 2) Mesoporos: poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- 3) Macroporos: poros de diâmetro maior que 50 nm (500 Å).

A Figura 3.7 representa a seção transversal de uma única partícula de adsorvente, indicando, a estrutura de macro, meso e microporos presentes em um adsorvente.



Figura 3.7. Representação de macro, meso e microporos presentes em um adsorvente.

O tamanho de poros é um fator de grande importância no processo de adsorção. A adsorção por microporos difere-se das demais, pois caso o tamanho do poro seja comparável à molécula do adsorbato todos os átomos ou moléculas do adsorvente podem interagir com a espécie do adsorbato. Sendo assim, a adsorção em microporos é, basicamente, um processo de "preenchimento" dos poros, na qual o seu volume é o fator limitante (DABROWSKI, 2001).

Processos adsortivos que utilizam carvão ativado são amplamente aplicados na remoção de poluentes de águas residuárias. Devido aos inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado comercial como alto custo, nos últimos anos, há uma procura em produzir adsorventes alternativos para substituí-lo. Recentemente, o interesse na utilização de adsorventes provenientes de subprodutos ou resíduos agrícolas tem crescido, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e proveniência de fontes renováveis. A utilização destas matérias-primas, tanto para a produção de carvão ativado, quanto sua utilização *in natura* reduz o custo do processo de adsorção consideravelmente (TSAI *et al.,* 2001; HAMMED *et al.,* 2007). A reutilização de resíduos, além de minimizar problemas ambientais relacionados a sua produção, reduz a utilização de matérias-primas nobres e de custo elevado (KARNITZ JR. *et al.,* 2007).

A Tabela 3.3 apresenta resultados sobre algumas propriedades de diferentes adsorventes utilizando o corante reativo Azul 5G.
Adsorvente	% remoção	pН	Fonte	
Sabugo de milho	50	65	PETERNELE	
Serragem de grevilha 26		0,5	(2006)	
Casca de coco	Casca de coco 68		PERIN (2005)	
Bagaço de laranja	80	2	FIORENTIN	
Membrana polimérica	55	4	(2009)	
Casca de cupuaçu	80			
Bagaço de cana-de-	51			
açucar	54	6,5	VIEIRA (2008)	
Serragem de Grápia	71			
Cacho do Açaí	69			
Salvinia SP	88	r	CERVELIN	
<i>Saivinia</i> 51 .	00	2	(2010)	

Tabela 3.3. Alguns adsorventes empregados na remoção do corante reativo Azul 5G.

Os processos que utilizam carvão ativado e membranas poliméricas como adsorventes do corante reativo mostraram bons resultados, porém esses materiais tornamse inviáveis pelo seu alto custo, tornando-se necessária a utilização de adsorventes mais baratos, como algas, macrófitas, cascas de frutos, madeiras, turfas e resíduos.

Podem-se citar como adsorventes alternativos de baixo custo que possam atuar na remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados: cinzas de bagaço de cana, cascas carbonizadas, serragem de madeira, casca de eucalipto, palha de trigo, raízes de plantas aquáticas, casca de frutas como laranja, tangerina, maracujá e banana, casca de amendoim, micro-organismos tipo fungos, bactérias, algas, quitina, quitosana e borra de café. Outro adsorvente alternativo, que será apresentado neste trabalho, como uma alternativa para a remoção de cor é escama do peixe *Oreochomis niloticus* (Tilápia).

3.6.1. Escamas de peixe

Os peixes são animais vertebrados aquáticos que apresentam, em sua maioria, sangue frio (ectodérmicos), respiração branquial, extremidades adaptadas à natação, tegumento lubrificado por secreção mucosa e recoberto por escamas de origem dérmica (VICENTE, 2005; BAUMGARTNER *et al.*, 2012). O peixe *Oreochomis niloticus*,

conhecido popularmente como Tilápia é uma espécie oriunda da África e apresenta listras verticais na nadadeira caudal de coloração metálica, o corpo curto e alto, a cabeça e a cauda são pequenos e, quando alevinos, apresentam um colorido metálico em tom verde azulado na cabeça (BAUMGARTNER *et al.*, 2012).

Pertencente à família dos *Cichlidae*, subfamilia *Tilapiinae*, tribo *Tilapiini*, a Tilápia é um peixe que tem se diversificado em todo o mundo por seu valor comercial. Introduzida no país em 1971, é uma das espécies ideais para a piscicultura devido a sua carne de boa qualidade, precocidade, rusticidade, capacidade em aceitar alimento artificial, reproduzir-se em cativeiro e em geral apresentar bom desempenho em diferentes regimes de produção (LAURE *et al.*, 1986; CALDERON, 2003).

As escamas são elementos esqueléticos que cobrem e protegem a pele de peixes. A Tilápia da espécie Oreochomis niloticus apresenta escamas do tipo elasmóides, mais especificamente ciclóides, caracterizadas pela sua elasticidade e forma variável (DIAS, 2007). A caracterização e morfologia de escamas elasmóides de peixes ósseos indicam que as escamas consistem de duas regiões: uma formada de uma matriz extracelular, principalmente colágeno do tipo I, e outra por hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ e/ou Ca₅(PO₄)₆OH] (IKOMA, 2003). Apresentam uma composição média de 49,7% de fração inorgânica e 50,3% de fração orgânica. O colágeno é a proteína mais abundante nos vertebrados e representa aproximadamente 25% das proteínas totais dos mesmos. Podem ser usada na alimentação, em materiais biomédicos, farmacêuticos e cosméticos e indústrias de couro. Colágeno do tipo I é o principal componente da matriz celular e exibe funções que incluem desde a proteção mecânica de tecidos e órgãos até a regulação fisiológica do ambiente celular (CALDERON, 2003; SANTOS, 2008). Tanto os peixes marítimos quanto os de água doce, apresentam estrutura básica de escamas consideravelmente parecidas, porém se diferem na quantidade e nos tipos de minerais, os quais variam de acordo com o ambiente aquático (IKOMA, 2003).

Em indústrias frigoríficas de peixes ou mesmo na atividade pesqueira, as escamas dos peixes geralmente são descartadas no lixo, salvo quando são coletadas para o artesanato em algumas pequenas comunidades, mostrando-se um material de baixo custo e abundante, até então pouco explorado pela comunidade científica, podendo ser aplicado como adsorvente de metais pesados e outros poluentes. Geralmente os trabalhos encontrados na literatura sobre este material têm como objetivo estudar a idade e o crescimento dos peixes a partir da estrutura anelar das escamas (DOMINGUES, 1998; ASCHENBRENNER, 2009).

Estudos recentes mostram que escamas de peixes têm sido avaliadas na sorção de metais pesados, devido a presença de compostos orgânicos e inorgânicos que permitem interações com diversos solutos em processos de sorção em meio aquoso, além de sua fácil disponibilidade (CALDERON, 2003).

Segundo dados da Cooperativa COPISCES, localizado na cidade de Toledo – PR são abatidos cerca de 10 ton de Tilápia por dia. Considerando que cada peixe pesa, em média, 700g e que 2,5% de seu peso são escamas, são gerados 275 kg de escamas de Tilápia por dia. Como não há nenhuma destinação nobre ou aplicabilidade desse resíduo, as escamas se tornam uma abundante fonte biomaterial (COPISCES, 2013).

3.7. Técnicas e análises para caracterização de adsorventes

Quando se trata da capacidade de adsorção de um material adsorvente, a textura (área superficial e porosidade) é a principal característica a ser determinada. Deve-se levar em consideração ainda a química da superfície de um adsorvente, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2005). Assim, a caracterização dos adsorventes torna-se fundamental para utilizá-los em aplicações industriais.

3.7.1. Caracterização física

Para a determinação das propriedades adsortivas de um adsorvente a investigação deve ser feita principalmente função das suas propriedades texturais, como a área superficial, volume e distribuição de poros.

3.7.1.1. Análise Morfológica de Superfície

As microscopias do material adsorvente fornecem informações visuais sobre a estrutura morfológica do mesmo, nos dando noções preliminares e básicas da estrutura do adsorvente.

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elétrons são acelerados numa coluna de vácuo através de lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 3 kV, as quais obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) ate atingir a superfície da amostra. Outra análise que fornece informações sobre a morfologia da superfície é a microscopia óptica, que possibilita o aumento de imagens através da luz. Após incidir sobre a amostra, passa por um conjunto de lentes objetivas (que formam e aumentam a imagem) e oculares (que aumentam a imagem). Além de ampliar a imagem de um objeto, o microscópio serve para aumentar o poder de resolução do olho humano (0,1 -0,2 mm)(PADILHA & AMBROZIO FILHO, 1985; AMBROSIO NETO, 2011).

3.7.1.2. Medidas de área superficial

A área superficial é uma das características mais importantes de partículas sólidas. É comum expressá-la em função da massa do material, sendo chamada área superficial específica. Nos processos de transferência de calor e massa, a área superficial é de grande importância, pois todos esses processos são dependentes da superfície do sólido (SVAROVSKY, 1987; ALMEIDA NETO, 2011).

Quando se deseja determinar a área superficial, na maioria das vezes emprega-se o método de adsorção de nitrogênio. O modelo de BET não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, por não prever a condensação capilar. A recomendação para esse tipo de material é a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998). O modelo de Barret, Joynere, Halenda (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece informações sobre a área superficial total e do volume dos microporos, para materiais microporosos (ALMEIDA NETO, 2011).

3.7.1.3. Análise de Carga Elétrica Superficial

Um parâmetro de fundamental importância para monitorar reações de interface sólido-líquido é a densidade de carga superficial, o qual determina o efeito do pH e a concentração de íons em uma solução eletrolítica. Quando se trata de sistemas de partículas sólidas em meio aquoso, a origem de cargas superficiais relaciona-se a fenômenos de interação como adsorção e dessorção dos sítios superficiais do material com espécies H⁺ e OH⁻, chamados de íons determinantes do potencial. O ponto de carga zero (PCZ) representa o valor do pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos, resultando em um sólido com uma superfície eletricamente

neutra, ou seja, o pH necessário para que não existam cargas na superfície líquida do adsorvente (ORTEGA, 2007).

3.7.1.4. Identificação Cristalográfica

A análise de difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização importante para determinar as diferentes substâncias e fases cristalográficas presentes em um dado material. É uma técnica muito versátil, rápida e não destrutiva para, a qual tem apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. O método fornece informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A difração de raios X (DRX) possibilita o estudo de detalhes do retículo cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Angstroms. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos (ALMEIDA NETO, 2011).

A Lei de Bragg (4), na qual ocorre à difração de raios X, estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram em cada fase cristalina, conforme a Figura 3.8.

$$n\lambda = 2d \, sen \, \theta \tag{4}$$

Sendo *n* um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X (nm), *d* a distância interplanar (nm) e θ o ângulo de difração (graus).



Figura 3.8. Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg. Fonte: ALMEIDA NETO (2011).

3.7.2. Caracterização química

O principal foco da caracterização química da superfície dos adsorventes é à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. Oxigênio e grupos que o contém, são os mais comuns nos poros do carvão e são de grande importância para suas propriedades de adsorção (CHINGOMBE *et al.*, 2005).

3.7.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes, o qual se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula, os chamados níveis vibracionais. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, de sua geometria molecular, das massas dos átomos e do acoplamento vibrônico. Inicia-se quando um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada, repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (4000-400 cm⁻¹). A partir desses dados, pode-se construir o gráfico de infravermelho, onde se identificam os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente (CHEN & WU, 2004).

A Tabela 3.4 apresenta os principais grupos e suas respectivas faixas de absorção.Observa-se que um único grupo dá origem a várias vibrações (bandas) ou ainda podem aparecer, bandas largas, indicando a sobreposição delas (CHEN & WU, 2004). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Entretanto, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (SKOOG, 2009).

Tabela 3.4. Faixa	a de absorção	o das ligações n	o infravermelho
-------------------	---------------	------------------	-----------------

Grupamento	Faixa de absorção (cm ⁻¹)

Carboxílico	3600 - 3200
C=O	2400 - 2250
Anéis aromáticos	1600 - 1500
Fenol, éter ou lactona	1200 - 1000
Lactona, éter ou epóxido	1300 - 600
Alcano	1300 - 800
Alceno	2000 - 1800
Aldeído e cetona	1700 - 1500
N-O	1550 - 1350

Fonte: SKOOG (2009).

3.7.2.2. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

Outra técnica que fornece informações sobre grupos funcionais é a espectroscopia Raman. A técnica consiste em um feixe de luz monocromática incide em um meio transparente contendo espécies químicas, estas espalham uma fração do feixe em todas as direções. O espalhamento Raman resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas associadas com a absorção no IR. Assim, a diferença entre um comprimento de onde entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a cumprimentos de onda na região do IR-médio (SKOOG, 2009).

Foi quando o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, percebeu que existia uma variação no comprimento de onda da radiação espalhada, e que esta alteração dependia fundamentalmente da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento e por esta descoberta, Raman recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1930 (RAMAN e KRISHNAN, 1928; SKOOG, 2009).

A análise por espectroscopia Raman é muito eficiente na determinação e distinção de grupamentos químicos presentes na superfície dos materiais, fornecendo espectros diferentes em diferentes regiões da amostra, porém a interpretação de seus espectros nem sempre é tão simples, devido à ocorrência de bandas largas e sobreposições (MOTA, *et al*, 2012). Além disso, matérias de origem biológica apresentam heterogeneidade morfológica, dificultando ainda mais a elucidação (IKOMA, 2003).

A maior parte das técnicas de investigação de composição molecular tem a desvantagem da sua natureza destrutiva, o que não acontece na espectroscopia de Raman,

a qual tem uma abordagem não destrutiva baseada na interação da luz com a matéria, preservando a integridade da amostra (NGUYEN, 2012).

3.8. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

A grande problemática relacionada ao tratamento de efluentes contendo corante gerados pelas industrias têxteis, se deve a contaminação dos meios sistemas aquáticos, os quais aumentam a demanda química de oxigênio e a absorção de luz, e em alguns casos podem ser mutagênicos ou carcinogênicos. Dentre os processos estudados, a adsorção se destaca pelo alto potencial de remoção e pela facilidade de aplicação. Esses adsorventes devem conter características desejáveis como capacidade de adsorção, regenarabilidade, estabilidade mecânica dentre outros. Esses adsorventes, de uma maneira geral, são estudados para serem empregados em processos terciários dos tratamentos nas industrias. Poucos trabalhos relacionados à adsorção de corantes por escamas de peixes são disseminados na literatura, e ainda, utilizando-se escamas de tilápia, da espécie *Oreochromis niloticus*, nenhum material foi encontrado, de forma que existe uma grande lacuna no que se refere ao estudo da utilização deste material como adsorvente.

Devido ao elevado consumo de água pelas industrias têxteis, as quais geram uma grande quantidade de efluentes contaminados com corantes, há uma busca por novas alternativas que reduzam o impacto ambiental causado por esses efluentes. O corante reativo Azul 5G é amplamente utilizado nas industrias de jeans, as quais geram uma grande quantidade de efluentes contendo esse corante. A busca por adsorventes alternativos, na maioria deles biossorventes, tem sido alvo de pesquisadores na busca de tratamentos que possam ser tanto primários quanto auxiliares, uma vez que esses materiais apresentam boa capacidade de adsorção e disponibilidade. Poucos trabalhos relacionados à adsorção de corantes por escamas de peixes são disseminados na literatura, e ainda, utilizando-se escamas de tilápia, da espécie *Oreochromis niloticus*, nenhum material foi encontrado, de forma que existe uma grande lacuna no que se refere ao estudo da utilização deste material como adsorvente.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A execução dos experimentos se deu pela parceria do entre o programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE e a Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP através do Projeto Casadinho/CAPES. Os experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada e em coluna de leito fixo foram desenvolvidos no Laboratório de Controle de Poluição (CP), localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná/UNIOESTE – Campus de Toledo. As análises de caracterização do adsorvente, por sua vez, foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental LEA/FEQ/UNICAMP, e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ/UNICAMP.

4.1. Materiais

4.1.1. Corante

O corante reativo Azul 5G foi doado pela empresa Texpal Indústria Química S/A, de Valinhos – SP. Todas as soluções utilizadas no experimento foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, as quais foram diluídas em água destilada de acordo com a necessidade de cada experimento.

4.1.2. Adsorvente

As escamas de peixe da espécie *Oreochomis niloticus* (Tilápia) foram cedidas pela Cooperativa COPISCES, localizada na cidade de Toledo – PR.

Primeiramente, as escamas foram lavadas em água corrente e, em seguida, colocadas em contato com solução de hipoclorito de sódio 5% durante 24 horas. Após esse período, imersas em água destilada. Após a lavagem, as escamas foram secas em estufa (Quimis) a 60 °C até a obtenção de massa constante e, posteriormente, armazenadas em sacos plásticos e congeladas em freezer à -18 °C. Para utilização os experimentos de adsorção, as escamas foram trituradas em um moinho de grãos (Skymsen modelo TA-02), e então, foram submetidas ao processo de peneiramento para avaliação da distribuição granulométrica.

4.2. Métodos

Inicialmente foi realizada a caracterização do adsorvente *in natura*, após o prétratamento químico e posterior ao processo de adsorção com o intuito de avaliar as propriedades químicas, físicas e estruturais. Em seguida, foram realizados os testes de adsorção preliminares em sistema fechado e batelada para avaliar o efeito dos parâmetros pH, diâmetro de partícula, massa de adsorvente e influência do pré-tratamento químico. Além disso, foram realizados testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção em coluna de leito fixo.

4.2.1. Determinação da concentração do corante reativo Azul 5G

Para a determinação do comprimento de onda, no qual ocorre a máxima absorção de luz pelo corante reativo Azul 5G, utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu - UV-1800) na faixa de 400 a 700 nm. A espectroscopia de absorção molecular foi avaliada utilizando-se uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ em pH 2. Para gerar a curva de calibração do corante reativo Azul 5G, foram preparadas soluções de corante em concentrações que variaram de 10 a 100 mg L⁻¹, no comprimento de onda máximo, na qual obteve-se as respectivas absorbâncias para cada concentração.

4.3. Caracterização do adsorvente

4.3.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada utilizando as peneiras vibratórias da série Tyler. O conjunto de peneiras utilizado possuía abertura das malhas de 6, 16, 32, 100, 150 e 325 mesh e fundo.

Para determinar o diâmetro médio das partículas de adsorvente, utilizou-se o modelo do diâmetro médio de Sauter (\overline{D}), apresentado pela Equação 3.

$$\overline{D} = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{X}{d_p}\right)} \tag{5}$$

Sendo X a fração mássica das partículas retidas em cada peneira (%) e \overline{dp} o diâmetro médio das partículas (mm).

O diâmetro médio das partículas em cada peneira, foi calculado a partir da média aritmética entre a peneira em que a partícula ficou retida e a peneira pela qual a partícula passou, conforma a Equação 4.

$$\overline{d_p} = \frac{d_i + d_{i-1}}{2} \tag{6}$$

Em que d_i é o diâmetro da malha em que a partícula passou (mm) e d_{i-1} é o diâmetro da malha da peneira em que a partícula ficou retida (mm).

4.3.2. Microscopia ótica (MO)

Para avaliação da morfologia e características visuais das escamas *in natura* tratada e adsorvida com corante foram realizadas microscopias ópticas, com o microscópio Leica – DMLM no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP. Foram realizadas medidas no modo de luz incidente e em campo claro e campo escuro. As micrografias da escama tratada foram realizadas com luz transmitida.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias obtidas das escamas *in natura*, tratada e adsorvida foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (LEO - 440i). As escamas foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas em um porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. O equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) (Oxford – 7060), o qual permite a avaliação qualitativa da composição química. Tanto as micrografias quanto a análise química qualitativa foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP.

4.3.4. Área superficial e distribuição do tamanho de poros

A obtenção da área superficial da escama *in natura* foi obtida pelo método de fisissorção de N₂ na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pelo modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller). O equipamento BET Gemini III 2375 Surface

Area Analyser da marca Micromeritics do LEA/FEQ/UNICAMP foi utilizado nessa análise com um tempo de equilíbrio de 30 segundos. A distribuição do tamanho de poros foi estimada aplicando o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de dessorção da curva isotérmica (BARRETT *et al.*, 1951; SLJIVIC *et al.*, 2009).

4.3.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A avaliação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da escama *in natura* foi determinado utilizando o método de titulação de massas (SANTOS *et al.*, 2008). O método consistiu em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L⁻¹, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, em contato com 100 mg das escamas. As soluções foram preparadas na faixa de pH 2 a 10, as quais foram ajustadas utilizando-se soluções de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹, com o auxílio de um pHmetro GEHAKA modelo PG1800. Após 24 h de contato das soluções com as escamas, foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. Os experimentos foram realizados em triplicata, a temperatura ambiente. O gráfico foi construído pela variação de pH (Δ pH) *versus* pH inicial, e o valor do pH_(PCZ) é determinado quando a variação do pH é igual a zero.

4.3.6. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X da escama *in natura*, com pré-tratamento químico e a adsorvida, foram obtidos em um difratômetro Rigaku, operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K α (1,5418 Å) e filtro de níquel, com uma voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,02°/min em 2, na faixa de 10° a 60°.

Para a obtenção do DRX da escama em sua forma natural, tratada com HCl (0,01 mol L⁻¹) e adsorvida, foi utilizado o método de varredura, o qual consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó diâmetro de partículas < 200 mesh ou 0,074 mm, compactado sobre um suporte formando uma pastilha. As análises foram realizadas utilizando um equipamento Philips - X'PERT com radiação K α do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,02 2 θ e tempo por passo de 1,0 s, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).

4.3.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Para a determinação dos grupos funcionais presentes no adsorvente, realizou-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho da escama *in natura*, tratada e da escama adsorvida. Os espectros foram obtidos através da técnica de refletância difusa na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4,0 cm⁻¹. As amostras foram pastilhadas com KBr misturando-as até a formação de um fino filme. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR),(Spectrum One - Perkin Elmer), do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).

4.3.8. Espectroscopia Raman – FT- Raman

Como técnica complementar ao FT-IR, realizou-se as espectroscopia Raman. A obtenção dos espectros foi realizada através de um espectrômetro Raman com Transformada de Fourier (Thermo Scientific - Módulo NXR FT-Raman) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP). A medida foi feita sem uso de atenuador de radiação na faixa de 3700-200 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹ e laser 1064 nm. Para a análise foram feitas pastilhas com as escamas em pó e KBr.

4.4. Adsorção em sistema fechado e batelada

4.4.1. Teste cinético

Testes de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada. Os ensaios foram realizados em frascos erlenmeyer de 125 mL, utilizando-se volume de solução de corante de 50 mL, aos quais foram adicionados a massa de adsorvente necessária em cada experimento, e colocados em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-424) sob agitação e temperatura constantes em 150 rpm e 30° C, respectivamente, durante um período de 24 h.

Foram avaliados o efeito dos seguintes parâmetros: pH inicial da solução de corante (2; 5,5; 7,5 e 10), os quais foram ajustados com soluções de NaOH (0,1 mol L^{-1}) e HCl (0,1 mol L^{-1}), diâmetro de partícula do adsorvente (6, 16, 32, 100, 150, 325 mesh

e fundo), massa de adsorvente (0,1; 0,2 e 0,3 g), concentração inicial do corante na solução (100, 200, 300, 400 e 500 mg L^{-1}) e, finalmente, o efeito do pré-tratamento químico do adsorvente com HCl 0,01 mol L^{-1} no processo de adsorção

A quantidade de corante reativo Azul 5G adsorvido pela escama foi determinada através da Equação 5.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_{ads}} \tag{7}$$

Sendo *q* a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (b.s.) (mg g⁻¹), *V* é o volume da solução (L), C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg L⁻¹), *C* é a concentração do adsorbato na solução após determinado tempo (mg L⁻¹) e m_{ads} é a massa de adsorvente (g).

4.4.2. Teste de equilíbrio

As isotermas de adsorção foram determinadas em erlenmeyers contendo 500 mL de soluções de corante variando-se a concentração inicial das soluções (10 a 250 ppm) e também as massas de adsorvente (0,01 a 0,05 g), em pH 2, durante 48 horas, tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido. As soluções foram colocadas em um *shaker* na rotação de 130 rpm e temperaturas de 22±1°C.

Ao final do ensaio, a solução com corante foi separada do adsorvente e determinou-se, então, as concentrações de equilíbrio em espectrofotômetro. A quantidade de corante removida no equilíbrio (q_{eq}) pela escama foi calculada a partir Equação 6.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_e)}{m_{ads}} \tag{8}$$

Sendo q a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (b.s.) (mg g⁻¹), C é a concentração do adsorbato na solução após determinado tempo (mg L⁻¹). As isotermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais, nas quais os parâmetros dos modelos foram estimados por regressões não-lineares usando-se o *software* Origin 8.0®, sendo o método de estimativa desses parâmetros o *Quasi-Newton*.

4.5. Adsorção em sistema de leito fixo

Os experimentos de adsorção do corante reativo Azul 5G em coluna de leito fixo foram realizados utilizando-se o módulo apresentado na Figura 4.1. O sistema continha uma coluna de vidro de dimensões 1,0 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura acoplada a uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm). Os experimentos foram realizados empacotando-se a coluna com uma massa de 1,5 g de adsorvente, onde a solução de corante foi alimentada à coluna com vazão constante de 4 mL/min em fluxo ascendente. Amostras da solução de corante da coluna foram coletadas em intervalos de tempo prédefinidos até a completa saturação do adsorvente. Posteriormente, analisou-se o pH (Digimed - DM-22) e a concentração do corante de cada uma das amostras em espectrofotômetro UV-VIS.



Figura 4.1. Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo.1- tanque de alimentação; 2 - Bomba peristáltica; 3 - Coluna de adsorção; 4 - Tanque coletor. (Adaptado de PIETROBELLI, 2012).

Para a determinação das curvas de ruptura, foram utilizadas diferentes condições de pH da solução de alimentação, diâmetro das partículas do adsorvente e concentração da solução de alimentação. Os experimentos foram realizados utilizando e adsorvente *in natura* e com pré-tratamento químico. As condições experimentais em que foram obtidas as curvas de ruputra estão apresentadas na Tabela 4.1. Os ensaios de 13 a 17 consistiram na variação da concentração de alimentação da coluna para a obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção em leito fixo.

Curva		C_0	Q	Granulometria ¹	100 .	H_{π}	Tratamento
de	pН	(mg L ⁻	(mL min ⁻		mads		
ruptura		¹)	1)	(mesn)	(g)	(cm)	Quimico-
1	2	100	4	Mistura	1,5	11	Não
2	2	100	4	Mistura	1,5	11	Sim
3	5,5	100	4	Mistura	1,5	11	Não
4	5,5	99,5	4	Mistura	1,5	11	Sim
5	7,5	100	4	Mistura	1,5	11	Não
6	7,5	99,5	4	Mistura	1,5	11	Sim
7	10	99,5	4	Mistura	1,5	11	Não
8	10	99,5	4	Mistura	1,5	11	Sim
9	2	99,5	4	6-12	1,5	14,5	Não
10	2	100	4	12-16	1,5	12,5	Não
11	2	100	4	16-32	1,5	10,5	Não
12	2	100	4	Mistura	1,5	13,5	Não
13	2	15	4	Mistura	1,5	5	Não
14	2	50	4	Mistura	1,5	11	Não
15	2	75	4	Mistura	1,5	11	Não
16	2	100	4	Mistura	1,5	11	Não
17	2	125	4	Mistura	1,5	11	Não

Tabela 4.1. Condições experimentais das curvas de ruptura.

¹ Granulometria Mistura: mistura granulométrica entre as malhas 12, 16 e 32 mesh. ² Pré-tratamento químico: tratamento com HCl 0,01 mol L⁻¹ em coluna de leito fixo.

O cálculo da capacidade utilizável de adsorção do corante no sistema em leito fixo foi determinado através das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, conforme a Equação 6.

$$q = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_U} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \tag{9}$$

Sendo q é a quantidade de corante adsorvido pela escama (mg g⁻¹), C_0 é a concentração de corante na solução de alimentação (mg L⁻¹), Q é a vazão de alimentação (mL h⁻¹), m_{ads}

é a massa de adsorvente seco (g), C_t é a concentração do corante na solução na saída da coluna (mg L⁻¹) e t_U é o tempo útil do leito (h).

A capacidade total do leito é representada pela área total sob a curva de ruptura. O limite superior da integral de t_t , corresponde ao tempo para o qual o valor da razão C/C0 é igual a 1, como mostra a Equação 7.

$$t_t = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \tag{10}$$

Sendo t_t o tempo equivalente para atingir a capacidade estequiométrica, ou seja, total do leito (h).

O tempo útil (t_U) do leito corresponde ao tempo de operação até que se atinja o ponto de ruptura (t_b), demonstrado na Equação 8.

$$t_U = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \tag{11}$$

Em que *tb* é o tempo relativo ao ponto de ruptura (h).

Para determinar o comprimento do leito utilizável (H_U), ou seja, a altura da coluna correspondente ao tempo útil pode-se utilizar a Equação 9.

$$H_U = \frac{t_U}{t_t} H_T \tag{12}$$

Sendo *HT* o comprimento total do leito (cm).

Um parâmetro importante para avaliar o comportamento do leito nos testes de adsorção é a ZTM - Zona de Transferência de Massa, correspondente a parte do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção. A altura do leito não utilizável, ou ainda, a Zona de Transferência de Massa (ZTM), pode ser determinada pela Equação 10.

$$H_{\rm UNB} = H_{\rm T} - H_{\rm U} \tag{13}$$

Em que, H_{UNB} é o comprimento do leito não utilizável (m).

O comprimento do leito não utilizável é dependente de parâmetros como: velocidade do fluido, tipo de adsorvente, diâmetro da coluna, concentração da solução de alimentação, entre outros, no entanto, não depende do comprimento total da coluna.

4.5.1. Pré-tratamento químico do adsorvente

Com o objetivo de potencializar a capacidade de adsorção da escama, foi avaliada o emprego de um pré-tratamento químico com HCl 0,01 mol L⁻¹ do material adsorvente. O procedimento foi realizado em coluna de leito fixo, utilizando-se uma vazão de 4 mL min⁻¹, até a obtenção de pH constante na saída da coluna. Posteriormente, o material foi lavado com água destilada sob as mesmas condições até a estabilização do pH. E então submetido ao experimento de curvas de ruptura conforme descrito no item 4.5.

4.5.2. Determinação de carbono dissolvido - DOC

Algumas amostras foram submetidas à análise de carbono orgânico dissolvido (DOC) após o processo de adsorção. O DOC foi determinado através de um analisador de carbono orgânico por combustão a elevadas temperaturas e detecção no infravermelho não dispersivo - NDIR (*Non-dispersive infrared*) em um analisador TC-TOC-TN Shimadzu - TOC-L. O equipamento foi calibrado com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio, para a determinação de carbono total e uma mistura de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio para a determinação de carbono inorgânico. Foram utilizados 40 mL de cada amostra com um tempo médio de análise de 30 minutos por amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação da concentração de corante reativo Azul 5G

O espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G está apresentado na Figura 5.1, com o pH da solução igual a 2. O comprimento de onda no qual o corante absorveu o máximo de radiação foi 620 nm. Este valor aproxima-se dos valores de absorção máxima do corante reativo Azul 5G encontrados em outras aplicações na literatura (SCHIMMEL, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010; CERVELIN 2010).



Figura 5.1. Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em pH 2.

A Figura 5.2 mostra a curva de calibração do espectrofotômetro UV-VIS para o corante Azul Reativo 5G. A relação entre a concentração do corante Azul 5G e sua respectiva absorbância encontrada é apresentada na Equação 11, onde a regressão linear apresentou um coeficiente de correlação (R²) igual a 0,9995, indicando um comportamento linear na faixa de concentração analisada.

$$Abs = 0,0244 + 0,0182 C \tag{14}$$



Figura 5.2. Curva de calibração para o comprimento de onda 620 nm para o corante reativo Azul 5G em pH 2.

5.2. Caracterização da escama

Diferentes técnicas de análise foram utilizadas para determinar as principais características da escama de tilápia, dentre elas morfologia, cristalinidade, composição química, distribuição e tamanho de poros e área superficial. Além das análises feitas na escama *in natura*, foram realizados os testes para as escamas após o pré-tratamento químico e para escama após o processo de adsorção do corante, para avaliar se alguma mudança na estrutura ou na composição do material havia ocorrido. As escamas adsorvidas pelo corante reativo Azul 5G utilizadas nas análises de caracterização, são escamas que não passaram pelo processo de pré-tratamento químico.

5.2.1. Análise granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de adsorvente foi realizada após a moagem (Seção 4.1.2) através das peneiras vibratórias da série de Tyler. A Tabela 5.1 apresenta as malhas utilizadas com suas devidas aberturas e a fração mássica das partículas de adsorvente retidas em cada uma das peneiras.

Malha	Abertura da	\overline{d}	Massa	Fração
(magh)	malha	u _p	retida	granulométrica
(mesn)	(mm)	(mm)	(g)	(%)
[4,6)	4,70	4,020	1,35	0,026
[6; 16)	3,35	2,175	15,15	0,288
[16; 32)	1	0,750	7,03	0,133
[32; 100)	0,5	0,325	9,63	0,183
[100; 150)	0,15	0,128	4,32	0,082
[150; 325)	0,106	0,076	6,74	0,128
[325; Fundo)	0,045	0,023	8,44	0,160
	Total		52,66	1

Tabela 5.1. Distribuição granulométrica das partículas de adsorvente após o processo de moagem.

Com base nos dados apresentados na Tabela 5.1 e aplicando na Equação 3, concluímos que o diâmetro médio de Sauter é 0,0967 mm. A partir dos dados da análise granulométrica, pôde-se construir o histograma apresentado na Figura 5.3, indicando a frequência dos diâmetros das partículas de escama. Observa-se no histograma de distribuição granulométrica da Figura 5.3 que houve uma maior concentração de partículas retidas na malha 16 mesh ($d_p = 1$ mm).



Figura 5.3. Histograma da distribuição granulométrica por peneiras da escama.

5.2.2. Microscopia ótica (MO)

A morfologia das escamas *in natura*, tratada quimicamente com HCl e adsorvida com corante foi avaliada pela técnica de microscopia óptica. Para a obtenção das micrografias das escamas, utilizou-se o modo de luz incidente em campo claro para a escama *in natura* e adsorvida, enquanto para a escama tratada quimicamente, as micrografias foram obtidas com luz transmitida e com luz incidente em campo escuro. A seguir apresentam-se as micrografias das escamas *in natura* (Figura 5.4), tratada (Figura 5.5) e adsorvida (Figura 5.6) em diferentes ampliações: (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes.



Figura 5.4. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama *in natura*, com ampliação de (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo claro.



Figura 5.5. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama tratada, com ampliação de (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo escuro e (d) 50 vezes; (e) 100 vezes e (f) 200 vezes com luz transmitida.



Figura 5.6. Imagens obtidas por microscopia ótica da escama adsorvida, com ampliação de (a) 50 vezes (b) 100 vezes e (c) 200 vezes, em campo claro.

Na Figura 5.4 as escamas aparentam ser de cor escura, porém isso se deve ao tipo de luz utilizada na microscopia ótica, que nesse caso foi através de luz incidente em campo escuro. Sem a passagem de luz através da escama não se pôde visualizar sua cor real, esbranquiçada. O que se pode observar são formas circulares chamadas de anéis de crescimento, característico de todas as escamas de peixes. As escamas submetidas ao pré-tratamento químico ácido apresentaram forma semelhante à de cristais, translúcidos e poligonais, como pode ser visto na Figura 5.5. Através das micrografias da Figura 5.6, pode-se observar que a escama fica totalmente impregnada pelo corante após o processo de adsorção. Os anéis de crescimento característicos da escama natural são pouco visíveis, ou ainda, menos intensos, além da formação de uma superfície lisa.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 5.7 apresenta as micrografias obtidas pelo MEV com focalização em (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes da escama *in natura*. As escamas foram trituradas com a finalidade de obter um material com maior superfície de contato e que favorecesse, assim, o processo de adsorção que é a aplicação que se pretendeu dar a este material. O equipamento apresenta capacidade de ampliação de 15000 vezes, porém as imagens não se apresentaram nítidas nesse aproximação.

Na Figura 5.7a é possível observar os conjuntos de fibras desordenadas, devido ao processo de trituração sofrido pela escama, e uma distribuição de minerais entre as fibras. A escama apresenta aspecto praticamente uniforme dos seus anéis de crescimento. Ao observar na Figura 5.7b nota-se que uma distribuição dos anéis com maior nitidez, caracterizando a escama como uma estrutura formada por lamelas, apresentando um conjunto de fibras de colágeno que crescem de forma co-alinhadas e compactas dando origem aos anéis de crescimento da escama.



 $\begin{array}{l} \text{Mag} = 200 \text{ X / EHT (M)} = 20.00 \text{ kV / 100 } \text{\mu m / } \quad \text{Mag} = 1.00 \text{ kX / EHT (M)} = 20.00 \text{ kV / 30 } \text{\mu m / } \\ 1 \text{ Proble} = 100 \text{ pA} & 1 \text{ Proble} = 100 \text{ pA} \end{array}$ Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama *in natura* com ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes.

As micrografias da escama submetida ao pré-tratamento químico estão apresentadas na Figura 5.8, com ampliação de (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes. É possível observar na Figura 5.8 que, após o pré-tratamento químico feito na escama com HCl 0,01 mol L⁻¹, a característica de anéis de crescimento não é mais observada na superfície da escama, verificando-se portanto que o ácido agrediu a estrutura fibrosa da superfície da escama, deixando-a com aspecto liso e uniforme.



 $\begin{array}{l} Mag = 200 \; X \, / \; EHT \; (M) = 20.00 \; kV \, / \; 100 \; \mu m \, / \; Mag = 1.00 \; kX \, / \; EHT \; (M) = 20.00 \; kV \, / \; 10 \; \mu m \, / \\ 1 \; Proble = 100 \; pA & 1 \; Proble = 100 \; pA \end{array}$

Figura 5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama tratada *in natura* com ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes.

A Figura 5.9 mostra a imagem da escama após o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G com ampliação de (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes. Como observado na escama tratada, as micrografias obtidas da escama adsorvida não apresentaram mais os

anéis de crescimento. A adsorção do corante pela escama permitiu o recobrimento na superfície da escama, formando uma superfície uniformemente lisa.



1 Proble = 100 pA Figura 5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da escama adsorvida pelo

corante com ampliação (a) 200 vezes e (b) 1000 vezes.

A espectroscopia energia dispersiva (EDS), apresentada na Figura 5.10, permitiu avaliar qualitativamente os constituintes da escama nas diferentes condições: *in natura*, tratada e adsorvida. Além disso, se trata de uma técnica semi-quantitativa, possibilitando uma aproximação da composição da escama. Os resultados dos elementos químicos encontrados são apresentados na Tabela 5.2.

Escama <i>ii</i>	n natura	Escama tratada		Escama adsorvida		
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%	
С	45,75	С	68,82	С	67,16	
0	38,86	Ο	29,27	Ο	30,97	
Na	0,21	Cl	1,60	S	1,88	
Mg	0,20	Ca	0,31			
Р	5,40					
Ca	9,58					

Tabela 5.2. Análise química qualitativa das escamas obtida por EDS.



(a) *in natura*, (b) tratada e (c) adsorvida.

Pode-se observar a presença significativa, em todas as escamas, de C e O que se constituem em elementos da base das escamas, provenientes principalmente da estrutura da hidroxiapatita e colágeno. Além da presença de Cl na escama tratada, proveniente do tratamento feito com HCl, observa-se a ausência de Na, Mg e P após o pré-tratamento químico, demonstrando que o ataque ácido modificou não só a estrutura física da superfície da escama como também sua composição química. Observa-se também a ocorrência de enxofre (S) na escama adsorvida, proveniente do corante reativo Azul 5G, no qual o enxofre é um dos elementos constituintes, indicando que o pré-tratamento químico (ácido) dissolve a hidroxiapatita, substituindo-os por moléculas de enxofre do corante, indicando que a reação do corante ocorre com constituintes de colágeno.

5.2.4. Área superficial e distribuição do tamanho de poros

Os resultados de caracterização morfológica obtidos pelo método da fisissorção de N₂ como: área superficial, volume de poros e tamanho de poros da escama *in natura* são apresentados na Tabela 5.3.

	N	Método BJH			Método DH		
Amostra	Área	Volume	Tamanho	Área	Volume	Tamanho	
1 mosti a	superficial	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	de poros	superficial	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	de poros	
	(m ² g ⁻¹)	(cmg)	Å	(m ² g ⁻¹)	(cmg)	Å	
Escama	23 57	0.0310	17.88	24 14	0.0300	17 88	
in natura	23,37	0,0510	17,00	21,17	0,0000	17,00	

Tabela 5.3. Área superficial, volume de poros e tamanho de poros pelo método da fisissorção de N_2 .

Estes valores são consideravelmente pequenos, em comparação a outros adsorventes, como por exemplo, carvões ativados possuem valores que variam entre 500 e 2000 m² g⁻¹ (GUPTA & SUHAS, 2009). Assim como a área superficial, o volume de poros encontrado pode ser considerado baixo quando comparado com a literatura, como no trabalho desenvolvido por BERTAGNOLLI (2010), que encontrou volume de 17,024 cm³ g⁻¹ para argila organofílica. A variação dos valores encontrados entre a escama *in natura* e adsorvida tanto para a área superficial quanto para o volume de poros, pode ser atribuída pela ocupação desses espaços pelas moléculas de adsorbato após o processo de

adsorção, diminuindo, portanto, a área superficial e volume de poros. O material apresentou tamanho de poros de 17,88 Å para a escama *in natura* e 20,01 Å para a adsorvida, estes valores são característicos de materiais microporosos segundo a IUPAC (1976).

5.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A Figura 5.11 apresenta o gráfico da variação do pH ($\Delta pH = pH_{inicial} - pH_{final}$), em função do pH inicial para a escama *in natura*.



Figura 5.11. Gráfico para determinação do PCZ da escama in natura.

O valor do pH_{pcz} encontrado para a escama *in natura* foi 7,64. OLIVEIRA (2009) e CORTES (2010), em sua pesquisa com escamas de peixe Piau, determinou o valor do PH_{PCZ} igual a 6,9. SILVA (2012) constatou que o PH_{PCZ} para a escama do peixe Corvina igual a 7,65. Para a escama do peixe Robalo, OLIVEIRA (2011) o PH_{PCZ} encontrado foi 7,17.Para sistemas que contenham valor de pH menores do que pH_{PCZ}, o sólido apresentará carga superficial positiva, tornando, dessa maneira, o sistema favorável à adsorção de compostos aniônicos no material, já que ocorre maior facilidade na aproximação deste a superfície do adsorvente através de atração eletrostática.

5.2.6. Difração de raios X (DRX)

Com o objetivo de obter informações sobre os principais sítios de adsorção, foram realizadas análises de DRX das escamas *in natura*, tratada quimicamente e após adsorção dos corantes. Os difratogramas de raios X das escamas podem ser observados na Figura 5.12.



O difratograma da escama *in natura* apresenta apenas um pico bem acentuado em $2\theta = 32^{\circ}$, corresponde à fase cristalina da hidroxiapatita (CAMPOS, 2008). Para os difratogramas das escamas tratada e adsorvida observa-se um pico alta intensidade em aproximadamente $2\theta = 22^{\circ}$ em ambas escamas, referente ao colágeno presente na escama, presente também na escama *in natura*, porem em baixa intensidade (OLIVEIRA, 2009). Verifica-se também, para os três difratogramas, picos de baixa intensidade em $2\theta = 26^{\circ}$, 40° , 46° e 54° , correspondem à fase inorgânica da escama pura, atribuídos à hidroxiapatita. observa-se que ocorre baixa intensidade no difratograma da escama tratada, pois o pré-tratamento químico com HCl diminui a intensidade dos picos principalmente aqueles relacionados a hidroxiapatita. Os picos de difração largos sugerem que os cristais de hidroxiapatita são pequenos, apresentam baixa cristalinidade, são estruturalmente desordenados. A adsorção acentua a o aumento no tamanho dos picos, principalmente entre 10 e 30° , caracterizado um material amorfo. (IKOMA, 2003).

5.2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Na Figura 5.13 estão apresentados os espectros de FT-IR da escama *in natura*, tratada e adsorvida. Em todos os espectros FT-IR, observam-se picos em 1610 cm⁻¹ os quais são característicos dos estiramentos do grupo carbonila do carboxilato COO⁻.



No espectro de absorção da escama *in natura*, é possível observar uma forte banda de absorção em 1032 cm⁻¹, correspondente a vibrações dos íons fosfatos na rede da hidroxiapatita, o que não é observado após o pré-tratamento químico e a adsorção (IKOMA, 2003). Esse fato é confirmado pela técnica EDS que apresenta a mesma conclusão em relação a ausência de íons fosfato nas escamas tratada e adsorvida. As bandas de baixa intensidade observadas pra as escamas adsorvida e tratada em 1420 cm⁻¹, correspondem aos íons carbonato substituídos dos íons fosfato na estrutura de hidroxiapatita. Ainda, duas bandas em 1657 e 1520 cm⁻¹ são atribuídas as amidas I e II, de colágeno do tipo I. As amidas primárias apresentam, em fase sólida, uma banda de amida intensa em 1650 cm⁻¹ correspondente às vibrações de deformação axial de C=O. (IKOMA, 2003). Observa-se na escama adsorvida, mas principalmente na escama tratada

que, ocorre um declínio nas bandas de fosfato, referentes a hidroxiapatita, devido a provável dissolução desta em solução ácida, além do aumento da intensidade das bandas de amidas I e II.

5.2.8. Espectroscopia Raman – FT- Raman

Nos espectros das três escamas *in natura*, tratada e adsorvida, apresentados na Figura 5.14, pode-se observar a presença do pico de amida I entre 1670 cm-1 e 1640 cm-¹, característica do colágeno tipo I (CÁRCAMO, 2012). Esses picos são provenientes de vibrações de estiramento C=O da ligação peptídica (NGUYEN, 2012) e deformação C-C-N e N-H em grupos peptídicos do colágeno (KUMAR, 2011). Vibrações em 1510 cm⁻ ¹ envolvem principalmente deformações N-H angulares no plano e estiramentos C-N de grupos peptídicos trans do colágeno (KUMAR, 2011). Os picos entre 1240 cm⁻¹ e 1270 cm⁻¹, mais intenso no espectro da escama adsorvida, são atribuídos às deformações de amida III, referente a deformação C-N e estiramento N-H (DONG, 2004; CÁRCAMO, 2012; NGUYEN, 2012).



vibrações de estiramento simétrico O-P-O em torno de 960 cm⁻¹ no espectro da escama *in natura* (SUKHODUB, 2004).

5.3. Adsorção em sistema fechado e batelada

5.3.1. Teste cinético

A realização dos ensaios de adsorção em sistema fechado e batelada foram realizados com o objetivo de verificar a possibilidade da aplicação deste material na adsorção do corante reativo Azul 5G. Foram avaliados as efeitos diâmetro de partícula, pH_{inicial} da solução, massa de adsorvente e o efeito de um pré-tratamento químico aplicado na escama *in natura*.

5.3.1.1. Influência do diâmetro de partículas na adsorção

Foram realizados experimentos em sistema fechado e batelada com o intuito de avaliar a influência do diâmetro da partícula da escama *in natura* na adsorção do corante reativo Azul 5G. Realizou-se o teste para duas massas de adsorvente 0,1 g e 0,2 g. Na Figura 5.15 encontram-se os resultados em termos de quantidade de adsorvida do corante Azul 5G para cada uma das granulometrias avaliadas e para as duas massas de adsorvente.





Analisando a Figura 5.15 observa-se que os diâmetros de partícula 6, 16 e 32 mesh, além da escama inteira, apresentaram os melhores valores de capacidade de remoção tanto para 0,1 g quanto para 0,2 g de adsorvente. Além disso, observa-se que a menor massa, 0,1g de adsorvente, apresentou melhor capacidade de adsorção para todas

as granulometrias, quando comparada com a massa 0,2 g. Realizaram-se novos experimentos com os diâmetros de partícula que apresentaram melhores capacidades de remoção, 6, 16, 32 mesh e a escama inteira, com massa de 0,1 g. Um novo experimento foi realizado utilizando concentrações mais elevadas de corante com o objetivo de verificar a capacidade máxima do adsorvente para cada um dos diâmetros de partícula, as concentrações utilizadas concentração da solução de corante em 100, 300 e 500 ppm.

Na Figura 5.16 encontram-se os resultados da avaliação da influência da granulometria da escama sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G para cada uma das concentrações investigadas em termos de quantidade de corante adsorvida em função da granulometria.



Figura 5.16. Quantidade de corante reativo Azul 5G adsorvido em função da granulometria (• 100 ppm; • 300 ppm; • 500 ppm).

Através da Figura 5.16, podemos observar que com o aumento da concentração da solução de corante obteve-se maiores valores de *q* para cada uma das granulometrias. Na concentração de 500 ppm, as granulometrias 6, 16 e 32 mesh apresentaram alta capacidade de adsorção, indicando o alto potencial adsortivo da escama, sendo que a granulometria de 16 mesh atingiu-se o maior valor entre as granulometrias avaliadas. Desta maneira, as melhores faixas granulométricas observadas foram 6, 16 e 32 mesh, as quais foram selecionadas para os próximos experimentos. Esta mistura das três melhores granulometrias foi denotada por "mistura granulométrica".

5.3.1.2. Influência do pH e da massa de adsorvente na adsorção

A Tabela 5.4 mostra os valores de pH_{final} da solução, ou seja, após o processo de adsorção. Ao analisarmos os dados, observa-se que, nos ensaios de maior massa de adsorvente (0,2 g) o valor de pH_{final} aumentou significativamente. O mesmo acontece ao compararmos os diâmetros de partícula, em que diâmetros de partículas menores conduziram a valores de pH_{final} maiores. Baseado nos resultados da Tabela 5.4, realizaram-se experimentos variando a massa do adsorvente para verificar se esse fator realmente influencia na capacidade de adsorção do material.

0,2
pH _{final}
5,61
5,35
5,68
5,78
5,83
5,96
6,72
5,57

Tabela 5.4. Dados de pH com variação no diâmetro de partícula

Desta forma, é possível afirmar que o pH da solução exerce influência sobre a adsorção do corante, já que os menores diâmetros de partícula apresentaram remoções menos expressivas do corante, conforme observado na Figura 5.15. Foram utilizados neste teste as mesmas condições do teste inicial, variando apenas a massa (0,1, 0,2 e 0,3 g), mantendo 100 ppm de concentração de corante. Os resultados estão apresentados na Figura 5.17.



Figura 5.17. (a) Capacidade de adsorção e (b) pH final pela variação da massa.

Observa-se através da Figura 5.17a, a qual compara as três massas de adsorvente com capacidade de adsorção, verifica-se que a capacidade de adsorção é maior para massas menores, isto deve-se ao fato de que a capacidade do adsorvente é inversamente proporcional à massa (Equação 5). Em contrapartida, pela Figura 5.17b verifica-se que o valor de pH_{final} em solução aumentou nos ensaios de maior massa. Desta forma, é possível afirmar que o adsorvente modifica o pH da solução, como o pH_{pcz} da escama é de 7,64, a mesma eleva o pH da solução, inicialmente ácido, para valores próximos à neutralidade. Este deslocamento do pH durante o processo conduz à diminuição da capacidade de adsorção, desta forma decidiu-se avaliar a influência do pH da solução, bem como a realização de um pré-tratamento químico (ácido) no adsorvente na tentativa de minimizar este efeito de neutralização do pH da solução.

5.3.1.3. Influência do pH_{inicial} e do pré-tratamento químico na adsorção

Para avaliar o efeito do pré-tratamento químico e do pH_{inicial} na adsorção do corante no material adsorvente, primeiramente, uma parcela das escamas *in natura* foram submetidas ao pré-tratamento químico descrito na seção 4.5.1. Foram escolhidos três valores de pH_{inicial} 2, 7,5 e 10, afim de verificar o comportamento da adsorção quando a solução apresenta pH_{inicial} ácido, neutro e básico. Na Figura 5.18 são apresentados os resultados de capacidade de remoção do corante reativo Azul 5G em função do pH inicial da solução, e ainda, o efeito do pré-tratamento químico no adsorvente.



Figura 5.18. Capacidade de adsorção da escama em função do pH. (• *in natura*; • tratada).

Ao analisar a Figura 5.18, é possível observar que o pH inicial que apresentou maior capacidade de remoção foi o pH 2, tanto para a escama *in natura* quanto para a escama tratada. Isso se explica pelo fato de o corante reativo Azul 5G possuir carga superficial negativa, já que possui um grupo sulfonado se tratando de uma molécula aniônica. Ao compararmos esse resultado com a análise de pH_{PCZ}, onde constata-se que a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH menores que 7,64. Desta maneira, em valores de pH ácidos ocorre uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico, facilitando o processo de adsorção consequentemente. Ao compararmos os diferentes valores de pH_{inicial} para a escama com e sem tratamento, verificamos que o pré-tratamento químico não exerce influência significativa na remoção do corante. Isso reforça a justificativa de que a adsorção ocorre com maior eficiência em valores de pH ácidos.

5.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção revelam a relação de equilíbrio entre o adsorbato na fase fluida e a concentração retida nas partículas de adsorvente. Os dados de equilíbrio do sistema corante reativo Azul 5G/escama de peixe foram determinados experimentalmente nas concentrações de 10 a 250 ppm e são mostrados na Figura 5.19, juntamente com os ajustes das isotermas de adsorção.


Figura 5.19. Isoterma de adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de peixe. Condições: $T_{ads} = 22$ °C; pH = 2,0; t = 48h; $\omega = 125$ rpm.

Observa-se na Figura 5.19 que os dados equilíbrio de adsorção para a escama de peixe, apresentam uma estabilização na capacidade máxima de adsorção, em torno de 230 mg g^{-1} , mesmo para concentrações elevadas de corante na fase fluida.

Isoterma	Parâmetros	Valores		
	q_{max}	241,199		
Langmuir	b	3,4501		
	R^2	0,9874		
Freundlich	n	9,5968		
	k_{f}	160,6542		
	R^2	0,9428		
	<i>q</i> max	218,757		
Dodleo Duousuita	b	4,2294		
Kadke-Prausnitz	n	0,9814		
	R^2	0,9876		

Tabela 5.5. Valores estimados dos parâmetros das isotermas de adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de peixe.

Os modelos de Langmuir e Radke-Prausnitz foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Este fato é confirmado avaliando-se os valores de R^2 , que são mostrados na Tabela 5.5, bem como os parâmetros estimados para cada um dos modelos empregados.

O modelo de Radke-Prausnitz é uma modificação empírica do modelo de Langmuir, na qual adiciona-se um parâmetro ajustável a mais no modelo, facilitando o ajuste aos dados. Entretanto, no ajuste aos dados experimentais de adsorção do corante Azul 5G sobre a escama de peixe obteve-se um valor de *n* aproximadamente igual a 1, ou seja, desta maneira o modelo retorna ao modelo de Langmuir.

5.4. Adsorção em coluna de leito fixo

Para realizar os testes em sistema em leito fixo foram utilizados os parâmetros experimentais descritos na seção 4.5. A massa de adsorvente utilizada nos experimentos foi fixada em 1,5 g, e a altura do leito variou de acordo com a granulometria utilizada em cada experimento. Avaliou-se o efeito do pré-tratamento químico, de forma que em todos os experimentos feitos em coluna comparou-se a escama *in natura* e a escama tratada sob as mesmas condições experimentais na adsorção do corante reativo Azul 5G.

5.4.1. Influência do diâmetro das partículas de adsorvente na curva de ruptura

Nos experimentos em sistema em leito fixo avaliou-se a influência do diâmetro de partícula no processo de adsorção, baseando-se nos resultados dos testes de adsorção em sistema fechado e batelada, na qual foi constatado que as granulometrias 6, 16 e 32 mesh apresentaram as melhores capacidade de remoção do corante. Inicialmente, verificou-se que o leito de escama de granulometria 6 mesh apresentou caminho preferencial do escoamento do corante, devido ao elevado tamanho da partícula do adsorvente, inviabilizando a sequencia das análises com essa granulometria. Para evitar a formação de caminhos preferenciais, a granulometria de 6 mesh foi substituída pela 12 mesh (1,68 mm), além disso, elaborou-se curvas de ruptura utilizando-se uma mistura granulométrica proporcional, ou seja, 0,5 g de cada uma das granulometrias avaliadas (12, 16 e 32 mesh). As quatro curvas de ruptura obtidas são apresentadas na Figura 5.19.



Figura 5.20. Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo (C_0 = 100 mg L⁻¹, m_{ads} = 1,5 g, Q = 4 mL min⁻¹ e pH = 2).

Mantiveram-se fixos os parâmetros vazão e concentração de alimentação, massa de adsorvente e altura do leito ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{ads} = 1,5 \text{ g}$; $H_T = 11 \text{ cm}$, Q = 4 mLmin⁻¹ e pH = 2).Os valores dos tempos equivalentes às capacidades total (t_t) e utilizável (t_u) do leito, bem como as alturas útil (H_U) e não utilizável (H_{UNB}) do leito, obtidos pelas Equações 7, 8, 9 e 10 além da concentração de equilíbrio na fase sólida (q) para cada ensaio, obtida pela Equação 6 estão listados na Tabela 5.6.

Granulometria	Dp	<i>t</i> _b	<i>t</i> _t	t _u	H_U	H_{UNB}	q
(mesh)	(mm)	(h)	(h)	(h)	(cm)	(cm)	mg g ⁻¹
12	1,68	8,5	23,6	8,4	5,2	9,3	376,3
16	1	12	23,6	11,9	6,3	6,2	379
32	0,5	13	15,7	12	8	2,5	251,3
Mistura granulométrica	1,06*	14	22,6	13,9	8,3	5,2	361,8

Tabela 5.6. Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema.

Condições: (C_0 = 100 mg L⁻¹, m_{ads} = 1,5 g, Q = 4 mL min⁻¹ e pH = 2).

*O diâmetro da mistura granulométrica foi determinado pela média aritmética das três granulometrias utilizadas.

Com base nas curvas de ruptura apresentadas na Figura 5.20 e nos valores listados na Tabela 5.6 pode-se observar que as quatro curvas de ruptura apresentaram comportamento sigmoidal. Dentre as condições avaliadas, a granulometria de 16 mesh (1 mm) forneceu a maior capacidade de adsorção $q = 379 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto a maior altura utilizável do leito $H_U = 8,3$ foi obtida empregando-se a mistura granulométrica.

As duas condições apresentaram uma capacidade de adsorção elevada, porém apesar de a granulometria 16 mesh capacidade de adsorção pouco maior que a mistura granulométrica, torna-se mais conveniente a utilização da mistura justificada pelo aproveitamento de todas as granulometrias.

5.4.2. Influência do pH da solução de corante e efeito do pré-tratamento químico na curva de ruptura

O efeito do pH da solução no processo de adsorção em sistema em leito fixo, também foram estudados, para isto utilizou-se os valores de pH 2,0; 5,5; 7,5 e 10,0. Para cada valor de pH avaliado, comparou-se a escama *in natura* e a escama submetida ao prétratamento químico com HCl em coluna, conforme descrito na seção 4.5.1. Nestes ensaios foram utilizados a mistura granulométrica, além dos parâmetros anteriormente fixados $(C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}, m_{ads} = 1,5 \text{ g}; H_T = 11 \text{ cm e } Q = 4 \text{ mL min}^{-1})$. As curvas de ruptura obtidas comparam, para cada valor de pH avaliado, a influência do pré-tratamento químico na adsorção, as quais são apresentadas na Figura 5.21.

Analisando-se a Figura 5.21 e os dados da Tabela 5.7, observa-se que o tratamento influenciou negativamente na capacidade de adsorção para os valores de pH 2 e 7,5. Em contrapartida, para os valores de pH 5,5 e 10, o pré-tratamento químico aumentou a quantidade de corante adsorvida. Nos valores de pH 5,5, 7,5 e 10, observou-se que o tempo de ruptura registrado foi $t_b = 0$ h, indicando que, no primeiro instante já ocorreu a saída contendo corante, tanto para os testes com e sem tratamento.



Figura 5.21. Influência do pré-tratamento químico nos diferentes valores de pH da solução (a) pH = 2; (b) pH = 5,5; (c) pH = 7,5 e (d) pH = 10 $(C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}; m_{ads} = 1,5 \text{ g}; H_T = 11 \text{ cm e } Q = 4 \text{ mL min}^{-1}).$

De uma maneira geral, pode-se afirmar que o único valor de pH que propicia condições adequadas para o processo de adsorção é o pH 2. Neste pH ácido, obtiveramse tempos de ruptura e quantidade adsorvida de corante elevados em comparação aos demais valores de pH. A realização do pré-tratamento químico não influenciou positivamente na capacidade de adsorção do corante neste pH, desta forma a condição ótima para a utilização da escama como adsorvente é pH 2,0 e *in natura* (sem pré-tratamento químico).

A Tabela 5.7 apresenta os tempos equivalentes às capacidades total (t_t) e utilizável (t_u) do leito, bem como as alturas útil (H_U) e não utilizável (H_{UNB}) do leito, além da concentração de equilíbrio na fase sólida (q) para cada ensaio.

Т pH	Tratamento	t _b	t_t	t_u	H_U	H _{UNB}	q
	Químico		(h)	(h)	(cm)	(cm)	(mg g ⁻¹)
2	in natura	14	22,6	13,9	6,8	4,2	376,3
2	Tratada	14,5	23,7	14,4	6,7	4,3	284,5
5,5	in natura	0	0,9	0	0	11	14,8
5,5	Tratada	0	14	0	0	11	21,4
7,5	in natura	0	3,3	0	0	11	53,3
7,5	Tratada	0	2,7	0	0	11	43,5
10	in natura	0	0,7	0	0	11	11,9
10	Tratada	0	1,8	0	0	11	29,1

Tabela 5.7. Dados de projeto da coluna, capacidade de adsorção do sistema e influência do pré-tratamento químico.

Condições: ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{ads} = 1.5 \text{ g}$, $H_T = 11 \text{ cm e } Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).

As curvas de ruptura que comparam a capacidade de adsorção para os diferentes valores de pH, para a escama *in natura*, podem ser observados na Figura 5.22. Ao comparar as curvas de ruptura apresentadas na Figura 5.22, observa-se que o pH 2,0 apresentou o resultado mais satisfatório, uma vez que o tempo de ruptura encontrado foi $t_b = 14$ h, sendo consideravelmente superior aos outros valores de pH.



Figura 5.22. Influência do pH da solução na adsorção em leito fixo. ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{ads} = 1,5 \text{ g}$; $H_T = 11 \text{ cm e } Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).

Isto significa que no pH 2,0 é possível operar durante um amplo intervalo de tempo com concentração de saída do leito igual a zero. Além disso, a maior capacidade de adsorção foi obtida no pH 2,0 ($q = 376,3 \text{ mg g}^{-1}$), indicando que a adsorção é favorecida nesse valor de pH.

5.4.3. Teste de equilíbrio

Além da obtenção dos dados de equilíbrio em sistema fechado e batelada, avaliouse os dados de equilíbrio de adsorção do corante Azul 5G na escama do peixe em leito fixo, obtendo-se as curvas de ruptura. A Figura 5.23 apresenta as curvas de ruptura avaliando-se a influência da concentração de alimentação no leito variando-se em 15, 50, 75, 100 e 125 mg L^{-1} de corante Azul 5G.

A partir das curvas de ruptura e das equações descritas na secção 4.5, calculou-se a concentração de equilíbrio (q_{eq}) , o tempo de ruptura (t_b) , o tempo útil (t_u) , o tempo total (t_t) e a as alturas útil (H_U) e não utilizável (H_{UNB}) do leito e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.8. Dentre as condições avaliadas, a concentração de alimentação de 15 ppm apresentou os melhores resultados de capacidade de adsorção $q_{eq} = 423,6$ mg g⁻¹, no entanto com um baixo valor de t_b (5 h). Além disso o tempo total para esta concentração foi muito elevado, dificultando a operação do processo adsortivo em leito fixo. Na concentração de 75 ppm o tempo útil foi de 20,5 h com uma capacidade de adsorção similar à obtida em 15 ppm (394,8 mg g⁻¹), desta forma esta condição apresentase como a mais favorável para este processo. Ao compararmos os resultados obtidos para capacidade de adsorção em sistema fechado e batelada, observa-se que os valores de capacidade de adsorção são superiores para o sistema em leito fixo. Isto ocorre, pois em sistemas abertos se opera longe do equilíbrio, mantendo-se a concentração de alimentação em valores elevados. Essa diferença mostra quão vantajoso é trabalhar em leito fixo, uma vez que é possível atingir capacidades de adsorção consideravelmente superiores aos ensaios em sistema fechado e batelada.



Figura 5.23. Curvas de ruptura da adsorção do corante Azul 5G na escama de tilápia (Condições: $m_{ads} = 1.5$ g; Q = 4 mL min⁻¹, pH = 2 e mistura granulométrica).

Concentração	t _b	t_t	t _u	H_U	H _{UNB}	q
(ppm)	(h)	(h)	(h)	(cm)	(cm)	mg g ⁻¹
15	5	59,2	5	0,42	4,58	423,6
50	23,5	42,703	23,385	6,03	4,98	351,8
75	20,5	34,427	20,279	6,48	4,52	394,8
100	10	20,716	9,905	5,26	5,74	321,9
125	3,5	15,335	3,483	2,5	8,5	305,1

Tabela 5.8. Parâmetros calculados para as concentrações 15, 50, 75, 100 e 125 ppm.

Condições: (C_0 = 100 mg L⁻¹, m_{ads} = 1,5 g, Q = 4 mL min⁻¹ e pH = 2).

Nos ensaios em batelada, ao contrário, a concentração diminui consideravelmente, levando ao decaimento da velocidade de adsorção, pois a força motriz do processo de transferência de massa, representada pela diferença de concentração entre as fases fluida e sólida, fica reduzida. Na Figura 5.24 são apresentados os resultados de equilíbrio de adsorção para o sistema em leito fixo do corante reativo Azul 5G em escama de peixe, obtidos através das curvas de rupturas em diferentes concentrações de alimentação.

Observa-se que para altas concentrações de equilíbrio, 100 e 125 mg g⁻¹, houve uma redução na capacidade de adsorção em comparação à concentrações mais baixas (15 e 50 mg g⁻¹). Esta redução na capacidade de adsorção para maiores concentrações pode estar relacionada com a formação de aglomerados de moléculas de adsorvato na fase fluida, dificultando a difusão destas moléculas do seio da solução até os sítios de adsorção. Além disso, nestas concentrações mais elevadas, a altura do leito empregada no processo pode ter sido insuficiente para que todo corante em solução fosse transferido para a superfície do adsorvente. Este fato é evidenciado pelos baixos valores de tempo de ruptura (Tabela 5.8), como por exemplo, na concentração de 125 mg g⁻¹ obteve-se um tempo de ruptura de 3,5 h, valor consideravelmente inferior ao melhor ensaio observado (75 mg g⁻¹), o qual apresentou um tempo de ruptura superior a 20 h. Neste caso, portanto, é possível que o tempo de residência tenha sido insuficiente para suportar cargas elevadas.



Figura 5.24. Dados de equilíbrio de adsorção do corante Azul 5G pela escama de peixe *Oreochromis niloticus* em leito fixo.

Entretanto, apesar da redução na capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia em concentrações superiores a 100 mg g⁻¹ nas condições avaliadas, a quantidade de corante adsorvida é expressiva em todos os ensaios quando comparada a outros biossorventes utilizados nestes fins encontrados na literatura.

No que se refere a experimento em sistema em leito fixo, por exemplo, Fiorentin (2009), utilizando bagaço de laranja como adsorvente na remoção do corante Azul 5G, encontrou valores de capacidade de adsorção no máximo de 43,385 mg g⁻¹. Ao se comparar com os resultados do presente trabalho, o qual apresentou valores superiores a 300 mg g⁻¹ em todas as condições avaliadas, pode-se ratificar portanto o elevado desempenho da escama de peixe como adsorvente.

5.4.4. Carbono orgânico dissolvido - DOC

Foram coletadas seis amostras periodicamente dos experimentos referentes a Figura 5.25, para avaliar a influência do processo de adsorção na liberação de carbono orgânico dissolvido. Os resultados obtidos para o DOC estão apresentados na Figura 5.23 e comparam o experimento com e sem pré-tratamento químico.



Figura 5.25. Análise de carbono orgânico dissolvido (DOC) liberada no processo de adsorção (• 100 ppm sem pré-tratamento químico; • 100 ppm com pré-tratamento químico).

Observa-se através da Figura 5.25 que, a carga de carbono orgânico dissolvido aumentou no decorrer do experimento, tanto para a o experimento com pré-tratamento químico quanto para o experimento sem o tratamento. Observando os pontos perto do equilíbrio, a carga de DOC é maior, uma vez que concentração do corante nesse ponto é alta. Observa-se que não houve diferença significativa no DOC quando comparamos as duas curvas, indicando que o pré-tratamento químico não influencia esse parâmetro. Através das análises de caracterização, juntamente com os processos de adsorção em sistema fechado e batelada e leito fixo pode-se afirmar que o processo de adsorção é favorecido em valores de pH ácidos, pois o corante é aniônico e a solução ácida torna a superfície do adsorvente positiva atraindo o adsorbato eletrostaticamente. O processo ocorre, provavelmente, nos grupamentos característicos do colágeno, uma vez que a fase inorgânica da superfície, referente a hidroxiapatita se desprende da superfície pela ação da solução ácida. Os resultados encontrados indicam que as escamas do peixe da espécie *Oreochromis niloticus* (tilápia) se mostraram eficientes na remoção do corante reativo Azul 5G, indicando ser um material adsorvente com boa capacidade de remoção deste poluente. A elevada capacidade de adsorção do material e alta disponibilidade, potencializa este adsorvente como uma alternativa no tratamento de efluentes contendo este tipo de corante.

5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível afirmar que a utilização da escama de peixe de tilápia em processos de adsorção para a remoção de poluentes, como por exemplo corantes, vem a agregar um elevado valor comercial a este resíduo, o qual até então, sem nenhuma destinação adequada. O potencial de aplicação da escama como material adsorvente é justificado pelos altos teores de remoção do corante reativo Azul 5G obtidos neste trabalho, os quais são comparáveis a adsorventes comerciais utilizados tradicionalmente nas indústrias, como por exemplo, carvão ativado e resinas, e superior a outros biossorventes já estudados. O processo de adsorção com biossorventes geralmente é empregado como proposta de tratamento auxiliar ou terciário, porém devido ao alto potencial de remoção da escama de peixe, pode ser empregado como tratamento primário para esses efluentes. Além deste adsorvente possuir elevada disponibilidade e baixo custo, o mesmo pode ser utilizado *in natura*, tornando o processo de adsorção tecnicamente eficaz e viável.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados experimentos para verificar o potencial de adsorção da escama de tilápia da espécie *Oreochromis niloticus* pelo corante reativo Azul

5G. Realizaram-se experimentos de caracterização química, física e morfológica da escama em condições especificas, além dos processos de adsorção em sistema em fechado e batelada e em sistema em leito fixo. As conclusões dos resultados obtidos no presente trabalho são apresentadas a seguir.

- A caracterização morfológica avaliada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstrou uma quantidade muito reduzida de poros, praticamente a ausência de poros na superfície da escama. Este indício foi confirmado pela técnica de fisissorção de N₂ que apresentou resultados de baixa área superficial e volume de poros.
- A caracterização química realizados pelas espectrometrias FT-IR e Raman, além da técnica de EDS confirmaram a presença de grupamentos característicos de colágeno e hidroxiapatita. As escamas de tilápia *in natura* apresentam pH_{PCZ} igual a 7,64.
- Os testes em sistema fechado e batelada indicaram que as granulometrias 6, 16, 32 mesh apresentam maior capacidade de remoção. Os testes que avaliaram a influência do pH_{inicial} da solução mostraram que o pH 2 apresenta maior capacidade adsorção. A massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção em batelada altera significativamente o pH, e em consequência, na capacidade de adsorção, indicando que a massa é inversamente proporcional a capacidade de adsorção. Observou-se ainda que o pré-tratamento químico aplicado nas escamas não influencia a capacidade de adsorção. As isotermas que melhor se ajustaram aos dados de equilíbrio foram a de Langmuir e Radke-Prausnitz apresentando uma capacidade máxima de adsorção em torno de q = 230 mg g⁻¹.
- Os resultados obtidos em sistema em leito fixo indicaram que a mistura granulométrica apresentou a maior altura útil $H_U = 8,3$, enquanto a granulometria 16 mesh maior capacidade de adsorção q = 379 mg g⁻¹. Tanto para leito fixo quanto para batelada, o pH 2 também mostrou-se mais eficaz na remoção do corante, o que indica que a escama tem maior capacidade de adsorção em pH ácido. O pré-tratamento químico não exerceu influência positiva no processo de adsorção. No equilíbrio de adsorção em leito fixo a maior capacidade de adsorção foi de q = 423,6 mg g⁻¹, porém com $t_b = 5$ h para a concentração de alimentação de 15 ppm, já para 75 ppm o $t_b = 20,5$ h com q = 394,8 mg g⁻¹. A análise de DOC

apresentou valores que indicam o aumento de carbono orgânico dissolvido com o aumento da concentração de corante na curva de ruptura.

Os resultados encontrados indicam que as escamas do peixe da espécie *Oreochromis niloticus* (Tilápia) se mostraram eficientes na remoção do corante reativo Azul 5G, indicando ser um material adsorvente com boa capacidade de remoção deste poluente. A elevada capacidade de adsorção do material e alta disponibilidade, potencializa este adsorvente como uma alternativa no tratamento de efluentes contendo este tipo de corante.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes itens são sugeridos para a complementação deste trabalho:

- Avaliar o efeito da temperatura do sistema no processo de adsorção fechado e batelada.
- Avaliar o efeito da vazão em sistema de coluna de leito fixo.
- Realizar outros tipos de pré-tratamento na escama.
- Avaliar a adsorção de outros corantes na escama e de misturas.
- Desenvolver a modelagem matemática do processo de adsorção em coluna de leito fixo.
- Avaliar o comportamento da escama de peixe no tratamento de efluentes reais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, A.G.L., SALLEH, M.M.A, MAZLINA, M.K.S., NOOR, M.J.M.M. OSMAN, M.R., WAGIRAN, R., SOBRI S. Azo dye removal by adsorption using waste biomass: Sugarcane bagasse. International Journal of Engineering and Technology, v.2, n.1, p.8-13, 2005.
- ABRAHÃO, A. J., SILVA, G. A. "Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil". *Revista Química Têxtil* 67, 8-34, 2002.
- AL-DEGS, Y.S., EL-BARGHOUTHI, M.I., EL-SHEIKH, A.H., WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.
- ALMEIDA NETO, A. F. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eleição de íons de cobre e mercúrio em diferentes sistemas. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011, Dissertação (Doutorado).
- AL-SHAEH, S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, v.41, p.659-665, 2000.
- AMIN, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, v.223, p.152–161, 2008.
- ASCHENBRENNER C. A.; Idade, crescimento e mortalidade do Ariocó *Lutjanus synagris* (Linnaeus, 1758) capturado pela frota artesanal no Banco dos Abrolhos. Ilheús: Universidade Estadual de Santa Cruz, 2009, Dissertação (Mestrado).
- ASHOKA, H.S., INAMDAR, S.S. Adsorption removal of methyl red from aqueous solutions with treated sugarcane bagasse and activated carbon - A comparative study. *Global Journal of Environmental Research*, v.4, n.3, p.175-182, 2010.
- ASKU, Z.; CAGATAY, S. S. Investigation of biosorption of Gemazol Turquise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems – *Separation and Purification Technology*, vol. 48. 2005.
- BARROS, M.A.S.D, ARROYO, P.A., SOUSA-AGUIAR, E.F., et al., "Problemas Ambientales côn Soluciones Catalíticas", CYTED – Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, 1º Edición, Madrid, España, p.185, 2001.

- BERTAGNOLLI, C. Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados de petróleo. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010, Dissertação (Mestrado).
- BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. Chemical Engineering Journal, v.157, p.277–296, 2010.
- BIRD, R.B., STEWART,W.E, E LIGHTFOOT, E.N, Fenômenos de Transporte, 2^a edição, Editora LTC. 2004.
- BORBA, C. E.; Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006, Dissertação (Mestrado).
- BORBA, C. E. Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco utilizando resina Amberlite IR 120. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2009. Tese (Doutorado).
- BORBA, C. E., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. ; BORBA, F. H., BASSI, A. F., RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado. *Engevista (UFF)*, v. 14, p. 135-142, 2012.
- BUMGARTNER, G.; PAVANELLI, C. S.; BAUMGARTNER, D.; BIFE E. G.; DEBONA, T; FRANA, V. A. 2012. Peixes do baixo rio Iguaçu. Editora Eduem, Maringá. 180 p.
- CALDERON, L. E. V. Avaliação econômica da criação de tilápias (*Oreochromis spp.*)
 em tanque-rede: estudo de casos. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista, 2003,
 Dissertação (Mestrado).
- CAMPOS, D. M. Produção e caracterização de colágeno tipo I e de compósitos hidroxiapatita-colágeno para regeneração óssea. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008, Dissertação (Mestrado).
- CÁRCAMO, J. J.; ALIAGA, A. E.; CLAVIJO, E.; BRAÑES, M. R.; CAMPOS VALLETTE, M. M. Raman study of the shockwave effect on collagens. *Spechtrochimica Acta Part A*, v. 86, p. 360-365, 2012.
- CERVELIN, P. C.; Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita Salvínia sp. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010, Dissertação (Mestrado).

- CHEN, J.P. WU, S. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*, v.20, p.2233-2242, 2004.
- CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, v.43, n.15, p.3132– 3143, 2005.
- CHUN, H.; YIZHONG, W.; Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater, *Chemosphere*. 39,2107-2115. 1999.
- CONAMA CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 357 do Conama de 17 de março de 2005. Disponível em: < http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf > Acesso em: 09 de julho de 2013.
- COPISCES Cooperativa Agroindustrial de Piscicultura PISCES. Toledo PR, 2013.
- COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000, Tese (Doutorado).
- CORTES, G. K. R. Síntese e caracterização de híbridos à base de alginato de sódio e escamas de peixe para uso na remoção de espécies poluentes. São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2010, Dissertação (Mestrado).
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v.97, p.1061–1085, 2006.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v.93, p.135-224, 2001.
- DELAMARE, F.; GUINEAU,B., Colour Making and using dyes and pigments. Thanes and Hudson, 2000.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009.

DIAS, M. A. Determinação da idade em escamas. Biologia Pesqueira, vol. 3, 1-6, 2007.

DOMINGUES, W. M.; HAYASHI, C. Estudo experimental sobre anéis diários em escamas nas fases iniciais do desenvolvimento do curimba, *Prochilodus lineatus* (Characiformes, Prochilodonidae). *Revista Brasileira de Biologia*, vol. 58, 609-617, 1998.

- DONG, R.; YAN, X.; PANG, X.; LIU, S. Temperture-dependent Raman spectra of collagen and DNA. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 60, p. 557-561, 2004.
- DUKKANCI, M., GUNDUZ, G., YILMAZ, S., PRIHOD'KO, R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials*, v.181, p.343–350, 2010.
- EVERETT, D.H. IUPAC Manual Appendix II, Part I, Pure Applied Chemistry, v.31, 579 p., 1973. Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure Applied Chemistry, v.31, 71p., 1976.
- FANG, R., CHENG, X., XU, X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource Technology*, v.101, p.7323–7329, 2010.
- FEUP Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, FEUP Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Coimbra, 2013. Acesso: 27 de julho de 2013 em <u>http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_co</u> <u>ntent&task=view</u>.
- FIORENTIN, L. D. F.; Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese (Doutorado).
- FIORENTIN, L. D., TRIGUEROS, D.E.G., MODENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D.; SANTOS, O.A.A.
 Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v.163, p.68–77, 2010.
- GALINDO, L. S. G., Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo fluidgel. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012, Tese (Doutorado).
- GEANKOPLIS, C.J.; **Transport process and unit operations**. Prentice Hall International, 3^a edição. Nova Jersey, 1993.
- GUARATINI, C. C. I. & ZANONI, M. V. B. "Corantes Têxteis", *Química Nova* 23, 2000.

- GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal A review. *Journal of Environmental Management*, v.90, p.2313–2342, 2009.
- HAMEED, B.H., DIN, A.T.M., AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo based activated carbon - kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p.819–825, 2007.
- HASSEMER, M. E. N. Oxidação Fotoquímica UV/H2O2 Para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006, Tese (Doutorado).
- IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstruture, mechanical and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *Journal of Structural Biology*, vol. 142, 2003, 327-333.
- IUPAC International union of pure and aplied chemistry. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – appendix II. Pure & AppL Chem. Vol 46, p. 71-90, 1976.
- JIRANKOVA, H., CAKL, J., MARKVARTOVA, O., DOLECEK, P. Combined membrane process at wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v.58, p.299-303, 2007.
- KAMMRADT, P. B. Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais Através de Processo de Oxidação Avançada. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, p. 22, 2004, Dissertação (Mestrado).
- KARNITZ JR. A.O., GURGEL, L.V.A., MELO, J.C.P., BOTARO, V.R., MELO, T.M.S., GIL, R.P.F., GIL, L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v.98, p.1291–1297, 2007.
- KHATAEE, A.R.; MIRZAJANI, O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue
 3: Modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination*, v.251, p.64–69, 2010.
- KIMURA I. Y.; FÁVERE V. T. de; LARANJEIRA M. C. M.; JOSUÉ A.; NASCIMENTO A. do; Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. Acta Scientiarum. Vol 22, p. 1161-1166, 2000.
- KIMURA, I.Y.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. "Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos, por microesferas de quitosana". Polímeros: Ciência e Tecnologia, 3:51-57, 1999.

- KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R.; Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. Journal of Hazardous Materials. Vol. 117, p. 113-119, 2005.
- KUMAR, R.; SRIPRIYA, R.; BALAJI, S.; KUMAR, M. S.; SEHGAL, P. K. Physical characterization of succinylated type I collagen by Raman spectra and MALDI-TOF/MS and in vitro evaluation for biomedical applications. Journal of Molecular Structure, v. 994, p. 17-124, 2011.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, N°. 1, p. 78-82, 2002.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica andplatinum. *Journal of the American Chemical* Society, v. 40, N° 9, p. 1361-1403, 1918.
- LAURE H.V. et.al. Tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus) revertidas sexualmente, submetidas a diferentes lotações em tanque-rede. IX Simpósio Brasileiro de Aqüicultura. Abraq. Cuiabá. 1986.
- LEE, J. W., CHOI, S. P., THIRUVENKATACHARI, R., SHIM, W. G., MOON, H. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption forcomplete decolorization of reactive dyes. *Water research*, v.40, p. 435-444, 2006.
- LYNCH, J. Physico-chemical analysis of Industrial Catalysts. Paris: Editions Technip, 2003.
- MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N.K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, v.69, p.210-223, 2006.
- MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais. E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002.
- MARIN, P.; Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX[™] OPTIPORE[™] SD-2. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2013, Dissertação (Mestrado).
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; Unit Operations of Chemical Engineering. 6^a Edição, Editora McGraw-Hill International. Nova Iorque, 2001.
- MELO, C.; **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007, Dissertação (Mestrado).

- MISHRA, A., BAJPAIF, M. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *Journal Hazardous Materials B*, v. 118, p. 213-217, 2005.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MANENTI, D.R., BORBA, F.H., PALÁCIO, S.M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v.104, 1-8, 2012.
- MOTA. J. A. CHAGAS, R. A.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. Synthesis and characterization of a novel fish scale-immobilized chitosan adsorbentpreliminary features of dichlorophenol sorption by solution calorimetry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 229- 230, p. 346-353, 2012.
- NGUYEN, T. T., GOBINET, C., FERU, J., BRASSART -PASCO, S., MANFAIT, M., PIOT, O. Characterization of Type I and IV Collagens by Raman Microspectroscopy: Identification of Spectral Markers of the Dermo-Epidermal Junction. *Spectroscopy: An International Journal*, v. 27, p. 421–427, 2012.
- OLIVEIRA, C. S. Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*). São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2009, Dissertação (Mestrado).
- OLIVEIRA, I. M. Caracterização de escamas de peixe Robalo (*Dicentrarchus labrax*)
 e seu estudo de sorção de corantes em meio aquoso São Cristovão: Universidade
 Federal de Sergipe, 2011, Dissertação (Mestrado).
- O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L., LOURENCO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; DELEE, W.; Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: A review - Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1999, 74, 2009.
- PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1985.
- PERIN, P, Dal Piva, J.; Borges, E. R.; Barros, S. T. D.; Santos, O. A. A. Remoção do corante reativo azul 5g pela adsorção em carvão ativado – IV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2005. CAMPINAS – SP.
- PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, p.18, 2003, Dissertação (Mestrado).

- PETERNELE, W.S.; COSTA, A.C.S.; SILVA SALLO, F. Remoção do corante Azul 5G por adsorção em diferentes materiais lignocelulosicos. Biomassa e energia. Revista Renabio, v 3, 2006.
- PIETROBELLI, J. M. T. A. Remoção dos íons cádmio, cobre e zinco utilizando a macrófita egeria densa. Maringa: Universidade Estadual de Maringa, 2012. Tese (Doutorado).
- RADKE, C. J.; PRAUSNITZ J. M.; Adsorsoption of organic solutes dilute aqueous on GAC. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v. 11, p. 445-451 (1972).
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.70–80, 2010.
- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.; A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 501-502, 1928.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v.77, p.247-255, 2001.
- ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2006, Dissertação (Mestrado).
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. "Textural and chemical characterization of microporous carbons". Advances in Colloid and Interface Science 76-77, pp. 271-294. 1998.
- ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifólia como biossorvente. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008, Dissertação (Mestrado).
- RUAN, X.C., LIU, M.Y., ZENG, Q.F., DING, Y.H. Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis. Separation and Purification Technology, v.74, p.195–201, 2010.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.
- SALLEH, M.A.M., MAHMOUD, D.K., KARIM, W.A.W.A., IDRIS A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v.280, p.1–13, 2011.

- SANTOS, E. B.; Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso. São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2008, Dissertação (Mestrado).
- SANTOS, S.C.R.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R. A.R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 999–1008, 2008.
- SEADER, J.D., HENLEY, E.J. Separation process principles, John Wiley & Sons, New York, 886 p., 1998.
- SILVA, E. S. Escamas de peixe corvina (*micropogonias furnieri*) Reticuladas com glutaraldeído: estudo cinético e Termodinâmico da interação com Cd(ii) por Calorimetria isotérmica. São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2012, Dissertação (Mestrado).
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6^a ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- ŠLJIVIĆ, M., SMIČIKLAS, I., PEJANOVIĆ, S., PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, v.43, p.33-40, 2009.
- SOARES, J. L. "Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Ativado Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas". Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998, Dissertação (Mestrado).
- SUKHODUB, L. F.; MOSEKE, C.; SUKHODUB, L. B.; SULKIO-CLEFF, B.; MALEEV, V. Ya.; SEMENOV, M. A.; BEREZNYAK, E. G.; BOLBUKH, T. V. Collagenhydroxyapatite-water interactions investigated by XRD, piezogravimetry, infrared and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, v. 704, p. 53-58, 2004.
- SUN, G. and XIANGJING, X. U.; "Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater", *Industrial & Engineering Chemical Research.*, v. 36, p. 808-812, 1997.
- SVAROVSKY, Y. L. Powder testing guide methods of measuring the physicals properties of bulk powders. *New York: Elsevier Applied Science*, 1987, 146 p.
- TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

- TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. Boletim técnico do corante Azul Reativo 5G. Valinhos, SP, 2005.
- TORRES, J.D. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas. Brasília: Universidade de Brasília, 2007. Dissertação (Mestrado).
- TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; LIN, M.C.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F.; HSIEH, M.F. Adsorption of acid dye onto activated carbon prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl2 activation. *Chemosphere*, v.45, p.51–58, 2001.
- UEDA, A. C. Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006, Dissertação (Mestrado).
- VALENCIA, C. A. V. Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado).
- VICENTE, C. P. Avaliação da qualidade do pescado fresco comercializado no comercio varejista no município de São Gonçalo. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2005. Dissertação (Mestrado).
- VIEIRA, E. L. D, PETERNELE, S. W. Cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G em diferentes materiais lignocelulósicos. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2008. Águas de Lindóia – SP.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. Environmental Science, v. 29, p. 455-492, 1986.
- YOUSSEF, A.M., RADWAN, N.R.E., ABDEL-GAWAD, I., SINGER, G.A.A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.252, p.143–151, 2005.