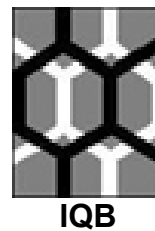




**Universidade Federal de Alagoas**  
Instituto de Química e Biotecnologia

***Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia***  
*PPGQB*



Allani Christine Monteiro Alves da Rocha

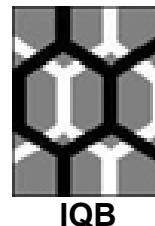
**ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO  
UTILIZANDO COMO ADSORVENTES QUITOSANA E ESCAMA DE PEIXE**

Maceió – 2011



**Universidade Federal de Alagoas**  
Instituto de Química e Biotecnologia

***Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia***  
*PPGQB*



Allani Christine Monteiro Alves da Rocha

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO  
UTILIZANDO COMO ADSORVENTES QUITOSANA E ESCAMA DE PEIXE**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Iara Barros Valentim

Maceió - 2011

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

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

- R672e Rocha, Allani Christine Monteiro Alves da.  
Estudo da remoção de corantes em colunas de leito fixo utilizando como adsorventes quitosana e escama de peixe / Allani Christine Monteiro Alves da Rocha. – 2011.  
107 f. : il. tabs., graf.
- Orientador: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.  
Coorientadora: Iara Barros Valentim.  
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2011.
- Bibliografia: f. 101-107.
1. Adsorção de efluentes. 2. Corantes – Contaminação da água.  
3. Coluna de leito fixo. 4. Quitosana. 5. Escama de peixe I. Título.

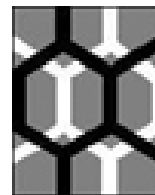
CDU: 543.2:543.3



UFAL

Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Química e Biotecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia  
PPGQB



IQB

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Allani Christine Monteiro Alves da Rocha, intitulada: “**Estudo da Remoção de Corantes em Colunas de Leito Fixo Utilizando como Adsorventes Quitosana e Escama de Peixe**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 14 de Dezembro de 2011, às 09h, na sala de Reuniões do IQB/UFAL.

Comissão julgadora:

*Fabiane Caxico de Abreu Galdino*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
Orientadora-PPGQB/IQB/UFAL

*Iara Barros Valentim*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara Barros Valentim  
Coorientadora-Pesquisadora/IQB/UFAL

*Rusiene Monteiro de Almeida*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rusiene Monteiro de Almeida  
PPGQB/IQB/UFAL

*Mario Roberto Meneghetti*  
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
PPGQB/IQB/UFAL

*André Gustavo Ribeiro Mendonça*  
Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro Mendonça  
IQB/UFAL

*Selêude Wanderley da Nóbrega*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selêude Wanderley da Nóbrega  
PPGRHS/CTEC/UFAL

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Família. Aos meus pais, José Márcio e Adelina; e a todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação profissional e pessoal. Ao meu marido Jean Jacques, companheiro fiel, cúmplice dos meus sonhos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho e aos amigos e colegas do curso de Pós-Graduação pelo apoio.

A professora Dr(a). Fabiane Caxico de Abreu Galdino, orientadora desta tese, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho.

Iara Barros Valentim pela amizade, incentivo e pelas discussões durante o desenvolvimento científico do trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo.

A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica, em especial, aos colegas, Augusto César Andrade Lima, Fabricia da Rocha Ferreira e Claudiane dos Santos Marinho pela amizade, incentivo e pelas discussões durante o desenvolvimento científico do trabalho.

Agradeço ainda a CAPES pela concessão da bolsa

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o uso da técnica de adsorção em coluna de leito fixo utilizando quitosana e escama de peixe para tratar efluentes contaminados com corantes (Índigo Carmim (IC), Preto Reativo 5 (RB05) e Laranja Reativo 16 (RO16)). Buscou-se identificar a interação entre o adsorvente e o adsorvato e avaliar a influência dos parâmetros: concentração inicial do corante no efluente, altura do leito e vazão na capacidade máxima de adsorção. Para chegar a esses objetivos os estudos de adsorção em leito fixo foram conduzidos em uma coluna de vidro com 9 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro. A concentração do corante no efluente foi monitorada medindo sua absorvância, através de um espectrofotômetro de UV-VIS. Os resultados de adsorção dos corantes sobre a quitosana e a escama de peixe são apresentados sob a forma de curvas de ruptura ( $C/C_0$  versus  $t$ ). A quantidade adsorvida de cada sólido na coluna, no equilíbrio, foi calculada. A partir dos dados da curva de ruptura foram obtidos dados através de vários modelos não linear (Modelo de Thomas, Modelo de Adams-Bohart, Modelo de Yan e o Modelo de Yoon-Nelson). A partir dos estudos de adsorção de leito fixo, observou-se que a adsorção do RO16 pela quitosana apresentou a maior quantidade adsorvida, em média de  $30 \text{ mg g}^{-1}$ , do que as quantidades encontradas para IC e RB05 em quitosana. Já para a escama de peixe, o RB05 apresentou a maior quantidade adsorvida, em média  $56 \text{ mg g}^{-1}$ , se comparados a IC e RO16. Observou-se também que o modelo de Yan foi o mais adequado para representar os resultados obtidos para a adsorção em coluna tanto para IC quanto para RB05 e RO16 em quitosana. Nenhum modelo foi adequado para representar os resultados obtidos para adsorção em coluna do IC e RO16 em escama de peixe. Os modelos de Thomas e Adams-Bohart foram os mais adequados para representar os dados da curva de ruptura da adsorção do RB05 em escama de peixe. Esses resultados mostram que os parâmetros: concentração inicial do corante no efluente, altura do leito e vazão têm influência na quantidade máxima adsorvida e que os métodos empregados mostraram-se adequados, tendo em vista que os resultados obtidos permitiram fazer uma avaliação clara e consistente, do desempenho da adsorção como técnica de tratamento para efluentes contaminados com corantes.

**Palavra Chave:** adsorção, corante, coluna de leito fixo, quitosana, escama de peixe

## ABSTRACT

This study evaluated the use of the technique of adsorption in fixed-bed column using chitosan and fish scale to treat wastewater contaminated with dyes (Indigo Carmine (IC), Reactive Black 5 (RB05) and Reactive Orange 16 (RO16)). We tried to identify the interaction between the adsorbate and adsorbent and evaluate the influence of parameters: initial concentration of the dye in the effluent, bed height and flow rate in the maximum adsorption capacity. To achieve these objectives the adsorption studies were conducted in fixed bed in a glass column 9 cm and 0.6 cm in diameter. The concentration of dye in the effluent was monitored by measuring their absorbance alert of a UV-VIS spectrophotometer. The results of adsorption of the dyes on the chitosan and fish scales are presented in the form of breakthrough curves ( $C / C_0$  vs.  $t$ ). The adsorbed amount of each solid in the column, the balance was calculated. Starting of the curve data burst data were obtained from many different alert nonlinear models (Thomas, Model Adams-Bohart, Model Model Yan and Yoon-Nelson). Starting studies of fixed bed adsorption, is obsevou RO16 that the adsorption of the chitosan showed the highest amount adsorbed on average  $30 \text{ mg g}^{-1}$ , the amounts found in HF and RB05 chitosan. As for the fish scale, the RB05 had the highest amount adsorbed on average  $56 \text{ mg g}^{-1}$ , compared to IC and RO16. It was also observed that the model of Yan was suitable to represent the results obtained for the adsorption column so as to HF and RB05 RO16 in chitosan. No model was adequate to represent the results obtained for the adsorption column IC and RO16 in fish scales. Models Thomas and Adams-Bohart were the most suitable to represent the curve data burst in the adsorption RB05 fish scales. These results show that the parameters: initial concentration of dye in the effluent flow and the bed height influence the maximum quantity adsorbed and that the employed methods were adequate in view of the results obtained allow to make a clear and consistent evaluation, the performance of such adsorption technique for effluents contaminated with dyes.

**Keywords:** adsorption, dye, fixed-bed column, chitosan, fish scale.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema de uma unidade adsorvedora: 1) e 2) Adsorvedores; 3) Entrada do material a ser purificado; 4) Entrada do material regenerador; 5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; 6) Saída do gás purificado (NOLL <i>et al.</i> , 1992).	25
<b>Figura 2</b> – Comportamento típico das curvas de ruptura, onde C é a concentração do efluente no tempo e $C_0$ é a concentração inicial.	27
<b>Figura 3</b> – (a) Estrutura da quitina e (b) Estrutura da quitosana.	30
<b>Figura 4</b> – Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Cadeia peptídica; (b) enovelamento em tripla hélice; (c) Microfibrilas (FRIESS, 1998).	31
<b>Figura 5</b> – Estrutura do Índigo Carmim.	36
<b>Figura 6</b> – Estrutura do Reactive Black 5.	37
<b>Figura 7</b> – Estrutura do Reactive Orange 16.	37
<b>Figura 8</b> – Diagrama das etapas do estudo da adsorção de corantes em quitosana e escama de peixe.	38
<b>Figura 9</b> - Isotermas (Volume adsorvido versus $P/P_0$ ) do tipo I ao tipo VI.	41
<b>Figura 10</b> – Isotermas da Quitosana (a) e da Escama de Peixe(b)	43
<b>Figura 11</b> – Gráficos da absorvância versus concentração do (a) Índigo Carmim, (b) Reactive Black 5 e (c) Reactive Orange 16.	44
<b>Figura 12</b> – Disposição esquemática do conjunto experimental para os estudos em coluna de leito fixo.	46
<b>Figura 13</b> – Conjunto experimental para os estudos de coluna em leito fixo.	46
<b>Figura 14</b> – Foto da coluna de leito fixo (a) quitosana e (b) IC adsorvido em quitosana.	47
<b>Figura 15</b> - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes concentrações iniciais (3 cm altura do leito, vazão = $4 \text{ mL min}^{-1}$ , temperatura de $298 \pm 1\text{K}$ ).	50

<b>Figura 16</b> – Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes alturas de leito, (concentração inicial do corante = 15 mg L <sup>-1</sup> , vazão = 4 mL min <sup>-1</sup> , temperatura = 298 ± 1K).	53
<b>Figura 17</b> – Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes vazões (concentração de corante inicial = 15 mg L <sup>-1</sup> , 3 cm de altura do leito, temperatura 298 ± 1K).	56
<b>Figura 18</b> – Estrutura química do (a) Indigo Carmim e do (b) Reactive Black 05.	59
<b>Figura 19</b> – Algumas possíveis interações entre Quitosana e IC.	60
<b>Figura 20</b> – Algumas possíveis interações entre Quitosana e RB05.	61
<b>Figura 21</b> – Estrutura química do Reactive Orange 16.	62
<b>Figura 22</b> – Algumas possíveis interações entre Quitosana e RO16.	63
<b>Figura 23</b> – Espectros do infravermelho da quitosana e (a) quitosana-IC e IC; (b) quitosana-RB05 e RB05; (c) quitosana-RO16 e RO16.	65
<b>Figura 24</b> – Curvas de ruptura para adsorção Índigo Carmim em escama de peixe para diferentes tratamentos (concentração inicial de 15 mg L <sup>-1</sup> , 3 cm altura do leito, vazão = 4 mL min <sup>-1</sup> , temperatura de 298 ± 1K).	67
<b>Figura 25</b> – Reação esquemática da escama de peixe em meio ácido.	68
<b>Figura 26</b> – Espectros do infravermelho da escama de peixe e da escama de peixe após acidificação.	69
<b>Figura 27</b> – Espectros do infravermelho da escama de peixe acidificada e (a) escama acidificada-IC e IC; (b) escama acidificada-RB05 e RB05; (c) escama acidificada-RO16 e RO16.	71
<b>Figura 28</b> – Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes concentrações iniciais (3 cm de altura do leito, vazão de 4 mL min <sup>-1</sup> e temperatura de 298 ± 1K).	73
<b>Figura 29</b> – Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes alturas de	75

leito (concentração de corante inicial =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , vazão de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura de  $298 \pm 1 \text{ K}$ ).

**Figura 30** – Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes vazões (concentração de corante inicial =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , altura de leito de 3 cm e temperatura de  $298 \pm 1 \text{ K}$ ). 77

**Figura 31** – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e IC. 80

**Figura 32** – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e RO16. 81

**Figura 33** – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e RB05. 82

**Figura 34** – Curvas de rupturas preditas e experimentais para (a) a adsorção de Índigo Carmim em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) a adsorção de Reactive Black 5 em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), (c) a adsorção de Reactive Orange 16 em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). 89

**Figura 35** – Curvas de rupturas preditas e experimentais para (a) a adsorção de Índigo Carmim em escama de peixe acidificada na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) a adsorção de Reactive Black 5 em escama de peixe acidificada na altura do leito (1 cm), taxa de fluxo ( $8 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), (c) a adsorção de Reactive Orange 16 em escama de peixe acidificada na altura do leito (3 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). 95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação dos poros segundo seu diâmetro (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2001).	42
<b>Tabela 2</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes concentrações iniciais ( $298 \pm 1$ K).	52
<b>Tabela 3</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes alturas de leito ( $298 \pm 1$ K).	54
<b>Tabela 4</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes vazões ( $298 \pm 1$ K).	57
<b>Tabela 5</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$ K).	58
<b>Tabela 6</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais ( $298 \pm 1$ K).	74
<b>Tabela 7</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes alturas de leito ( $298 \pm 1$ K).	76
<b>Tabela 8</b> - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes vazões ( $298 \pm 1$ K).	78
<b>Tabela 9</b> – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$ K).	79
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do <b>Índigo Carmim</b> em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$ K).	85
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do <b>Reactive Black 5</b> em quitosana em diferentes concentrações iniciais	86

do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

**Tabela 12** – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Orange 16** em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K). 87

**Tabela 13** – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Índigo Carmim** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K). 91

**Tabela 14** – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Black 5** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K). 92

**Tabela 15** – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Orange 16** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K). 93

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

IC – Índigo Carmim

RB05 – Reactive Black 5

RO16 – Reactive Orange 16

$C$  – concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$

$C_0$  – concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$N_0$  – capacidade de adsorção do leito ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$k_{AB}$  – constante de Adams-Bohart ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

$Z$  – altura do leito (cm)

$v$  – taxa de fluxo linear ( $\text{cm min}^{-1}$ )

$t$  – tempo (min)

$k_{TH}$  – constante de Thomas ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

$q_T$  – capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$m$  – massa do adsorvente (g)

$V$  – volume de efluente (mL) no tempo  $t$

$Q$  – vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )

$k_y$  – constante cinética do Modelo de Yan ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

$q_y$  – capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) do adsorvente estimado pelo Modelo de Yan

$k_{YN}$  – constante de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ )

$\tau$  – tempo necessário para 50% do adsorvato na curva de ruptura

$C_{ad}$  – concentração do adsorvida ( $C_0 - C$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$X$  – massa de adsorvente (g)

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
3.1 POLUIÇÃO.....	19
3.2 CORANTES.....	20
3.3 ADSORÇÃO.....	23
3.4 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	26
3.5 ADSORVENTES.....	29
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	32
3.6.1 <i>MODELO DE ADAMS-BOHART</i> .....	33
3.6.2 <i>MODELO DE THOMAS</i> .....	33
3.6.3 <i>MODELO DE YAN</i> .....	34
3.6.4 <i>MODELO YOON-NELSON</i> .....	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	38
4.1.1 <i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</i> 39	
4.1.2 <i>ÁREA DE SUPERFÍCIE E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS</i> .....	39
4.2 OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS DOS CORANTES.....	43
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	45
4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	47
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>
5.1 ESTUDO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	49
5.1.1 <i>INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA ADSORÇÃO DE IC, RB05 e RO16 EM QUITOSANA</i> .....	49
5.1.2 <i>INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA ADSORÇÃO DE CORANTES EM ESCAMA DE PEIXE</i> .....	66
5.1.3 <i>APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DOS CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO</i> .....	84
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>97</b>
<b>7 PERSPECTIVAS</b> .....	<b>100</b>
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Poluição pode ser definida, segundo Aguiar *et al.* (2002), como qualquer perturbação física, química ou biológica, que produza alteração no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, interfere na qualidade das águas impossibilitando, muitas vezes, o seu uso para diversos fins, principalmente para o consumo humano.

O desenvolvimento industrial das últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência no tratamento dos seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes no meio ambiente.

Dentre os vários tipos de poluentes, os corantes têm recebido atenção especial. As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira, e devido a seu grande parque industrial instalado pode gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. Os lançamentos destes efluentes nos corpos d'água provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese e algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (ALI, 2010). Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização



destes compostos em materiais diversos.

Diversos métodos de tratamento têm sido adotados para tratar efluentes contendo corantes em águas residuárias, que podem ser divididos em físicos, químicos e biológicos. Apesar de métodos químicos e biológicos serem eficientes no tratamento de remoção de corantes, estes exigem equipamentos especializados que requerem um elevado consumo de energia, além disso, grandes quantidades de subprodutos são geradas. Geralmente, os métodos físicos que incluem adsorção, troca iônica e filtração por membranas são eficientes para a remoção de corantes reativos, sem produzir subprodutos indesejáveis (CRINI AND BADOT, 2008; AHMED *et al.*, 2011; ALI, 2010).

Dentre os métodos físicos, químicos e biológicos, a adsorção oferece vantagens significativas em relação aos métodos tradicionais de tratamento, especialmente do ponto de vista ambiental, já que neste método pode haver a regeneração do adsorvente e com isso sua reutilização mais de uma vez. Apesar do carvão ativado ser amplamente utilizado como adsorvente para a remoção de corantes de águas coloridas, isso devido à sua excelente capacidade de adsorção, possui preço elevado, o que limita sua utilização. Assim, novas alternativas de baixo custo e disponíveis localmente são atualmente utilizadas como adsorventes para a remoção de efluentes de corantes têxteis em soluções aquosas, em vez de carvão ativado. Por exemplo, argilas (sepiolite, zeólitas, etc), algas e biomassas que podem ser utilizados nestes aspectos (AHMED *et al.*, 2011).

Assim, dentro desse contexto, esse método de tratamento foi utilizado nesse trabalho utilizando bioadsorventes disponíveis localmente e de baixo custo, visando o tratamento de efluentes líquidos contaminados por corantes a fim de se terem alternativas que permitam uma redução da concentração destes nos efluentes gerados

pelas industriais têxteis.

## 2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo geral, avaliar o uso da técnica de adsorção em coluna de leito fixo com bioadsorventes disponíveis localmente e de baixo custo (Quitosana e Escama de Peixe) no tratamento de efluentes líquidos contaminados por corantes, no caso o Índigo Carmim (IC), o Reactive Black 5 (RB05) e o Reactive Orange 16 (RO16), buscando identificar a interação entre o adsorvente e o adsorvato e avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais na capacidade máxima de adsorção

Os parâmetros estudados neste trabalho foram: a concentração inicial do corante no efluente, a altura do leito e vazão do efluente. Assim, para alcançar o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram definidos, procurando sempre relacionar a influência dos parâmetros estudados com a capacidade máxima adsorvida dos corantes:

- a) Determinação da influência dos parâmetros citados acima na eficiência do tratamento de remoção do IC, do RB05 e do RO16 pela escama de peixe (Camurim – *Centropomus undecimalis*) e quitosana;
- b) Determinação dos parâmetros da cinética de adsorção dos modelos de Thomas, Adams-Bohart, Yan e Yoon-Nelson.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 POLUIÇÃO

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. Todos os organismos necessitam de água para sobreviverem, sendo a sua disponibilidade em condições adequadas um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas (BRAGA *et al.*, 2002).

A poluição aquática resulta da introdução de resíduos no corpo d'água, na forma de matéria ou energia, que venham a alterar as suas propriedades, prejudicando ou podendo prejudicar espécies de animais ou vegetais que dela dependem ou tenham contato, além de provocar modificações em suas características físico-químicas.

A ocorrência da contaminação não implica necessariamente em um desequilíbrio ecológico, segundo Braga *et al.* (2002). Assim, a presença na água de organismos patogênicos prejudiciais ao homem, não significa que o meio ambiente aquático esteja ecologicamente desequilibrado. Analogamente, a ocorrência de poluição não implica necessariamente em riscos à saúde de todos os organismos que fazem uso dos recursos hídricos afetados. Por exemplo, a introdução de calor excessivo nos corpos d'água, pode causar profundas alterações ecológicas no meio, sem que isso signifique necessariamente restrições ao seu consumo pelo homem. Assim, contaminação é um caso particular de poluição.

### **3.2 CORANTES**

Corantes são compostos orgânicos cuja função é conferir determinada cor, sob condições operacionais previamente estabelecidas. Os corantes podem ser classificados das seguintes formas: pela estrutura química de seu grupo cromóforo, pela forma de fixação e afinidade a fibra têxtil, entre outros. Uma classificação mais geral é a encontrada no Colour Index-3a Ed., 1971, que divide os corantes em: ácido, mordente, básico, disperso, natural, para alimentos, para couro, direto, ao enxofre, à tina, reativo e “ingrain”. As principais classes de corantes usados para tingimento têxtil são: Corantes Reativos, Corantes Diretos, Corantes Azóicos, Corantes Ácidos e Corantes Dispersivos.

A remoção destes corantes é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 280 mil toneladas de corantes têxteis a cada ano em todo o mundo para o meio-ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (ALI, 2010).

No presente trabalho foi dado maior ênfase ao estudo da remoção dos corantes IC, RB05 e RO16 de efluentes líquidos. Estes corantes foram escolhidos por apresentarem grande utilização nas indústrias têxteis, principalmente àquelas que fabricam calça jeans.

A utilização da técnica de adsorção para o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes têxteis vem sendo estudada por diversos pesquisadores, como: Carvalho et al (2010), Ip et al (2010), Chatterjee et al (2011), Karadag et al (2007),

Hsueh et al (2007) Carvalho et al (2011), Wong et al (2009), Masittah et al (2011), Cestari et al (2008); Anjos et al (2002) e Prado et al (2004). Entretanto, a complexidade e a interação de vários fatores e fenômenos físicos e químicos envolvidos, tornam necessário que estudos e investigações continuem sendo realizados, com o objetivo de se dispor de mais informações e resultados de desempenho desta técnica de tratamento. Nos parágrafos seguintes são apresentados de forma resumida os resultados obtidos nesses estudos.

Carvalho et al (2010) estudaram a adsorção em batelada do reactive orange 16 a partir de soluções aquosas por zeólitas sintetizadas das cinzas leves de carvão mineral, resíduo gerado em uma usina elétrica a carvão mineral. A síntese da zeólita foi feita por tratamento hidrotérmico com solução de NaOH dado a esse resíduo. Esta zeólita foi utilizado como adsorvente para investigar a cinética de adsorção e parâmetros da isoterma do reactive orange 16 (RO16) a partir de soluções aquosas com diferentes concentrações (1,3-15,4 mg L<sup>-1</sup>). Três modelos cinéticos, o pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula foram utilizados para prever as constantes de velocidade da adsorção. A cinética de adsorção do corante RO16 seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir se ajustou perfeitamente aos dados da isoterma de adsorção obtidos experimentalmente.

Um estudo comparativo sobre a cinética e os mecanismos de remoção do reactive Black 5 por adsorção em um carvão ativado comercial F400, um carvão feito de osso e em dois carvões ativados preparados a partir de bambu foi tema do estudo de Ip et al (2010). Os dois carvões derivados de bambu foram denominados de BACX2 e BACX6, tinham áreas superficial específica 2123 e 1400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. As capacidades de adsorção para o carvão F400, carvão feito de osso, BACX2 e BACX6

foram 198, 160, 286 e 473 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Vários experimentos foram realizados para investigar possíveis mecanismos de adsorção do reactive Black 5. Dois modelos pseudo-cinéticos e um modelo de difusão intrapartícula foram testados. A curva de concentração experimental versus tempo foi melhor descrita pelo modelo de difusão intrapartícula.

Cestari et al (2008) avaliou a remoção quantitativa do corante índigo carmim (IC) de soluções aquosas por quitosana modificada com glutaraldeído. As variáveis desse estudo foram massas de quitosana de 100 e 300 mg, as concentrações de IC de 2,0 e 5,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e temperaturas de 25 e 35 °C. Os parâmetros quantitativos e energéticos de adsorção foram analisados estatisticamente utilizando modelagem com equações bilinear. Os resultados indicaram que o aumento da massa de quitosana no meio e a temperatura afetam a relação adsorção de IC / massa (mol g<sup>-1</sup>). Já a variação da concentração de IC não afeta esta relação.

A revisão bibliográfica apresentada mostra que o uso da adsorção, como método de tratamento de efluentes líquidos contendo corantes, tem sido alvo de estudo de diversos pesquisadores. Entretanto, os corantes que são utilizados nesta tese só foram encontrados em investigações usando o processo em batelada quando o adsorvente foi a quitosana, o que nos incentivou a fazer os estudos em coluna de leito fixo. Já para a escama de peixe, os estudos de adsorção que foram encontrados tanto para batelada quanto para coluna de leito fixo foi para remoção de metais em soluções aquosas (BASU *et al.*, 2011; BASU *et al.*, 2007; IQBAL *et al.*, 2005).

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção, segundo Heumann (1997), é definida como sendo um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presente em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente).

Existem dois tipos de adsorção: adsorção química (também conhecida como quimissorção) que envolve a formação de ligação química, e a adsorção física (também conhecida como fissorção) que envolve apenas forças físicas.

A adsorção física, de acordo com Bretschneider e Kurfurst (1987), ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido à existência de forças físicas, em especial como as de Van der Waals, sem a formação de ligação química. Neste tipo de adsorção, a superfície do adsorvente é coberta com uma camada de moléculas do adsorvato e sobre esta camada outras podem ser depositadas. Este tipo de fenômeno é muito rápido e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso (dessorção), por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, permitindo assim a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização. Segundo Rousseau (1987), a recuperação do adsorvato através da dessorção é possível porque na adsorção física as forças de atração envolvidas são mais fracas que as ligações químicas.

A adsorção química envolve a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como em compostos químicos. Como uma ligação química ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, um novo composto é formado na superfície do sólido. A ligação de uma substância quimissorvida sobre a superfície do



adsorvente é em geral muito forte, o que torna o processo praticamente irreversível. Assim a substância quimissorvida não pode retornar a condição inicial através da dessorção, seja pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão do sistema. Durante a quimissorção as moléculas das substâncias removidas são ligadas à superfície do sólido de modo que somente a camada superficial reage e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas (BRETSCHEIDER; KURFURST, 1987).

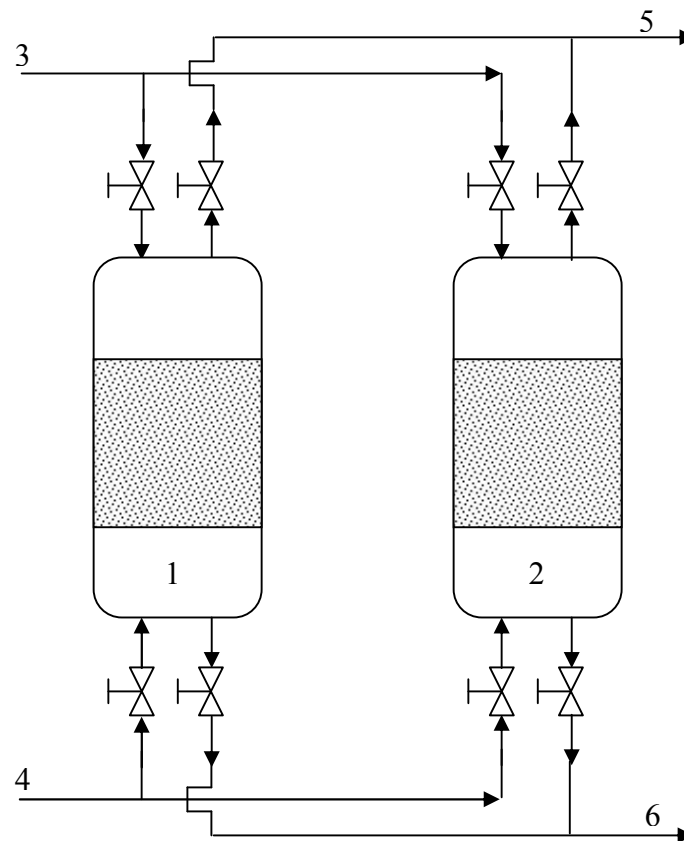
A adsorção pode ser realizada de diferentes maneiras, no que se refere a sua operação, embora as mais usadas sejam o reator de mistura para líquidos ou a coluna com leito fixo para líquidos, gases e vapores.

Segundo Noll *et al.* (1992), a configuração mais simples de uma unidade adsorvedora é o reator de mistura. Neste tipo de configuração o adsorvente (sólido particulado) é misturado com a corrente líquida contendo o adsorvato até ser alcançado o equilíbrio. Após o equilíbrio ser atingido as duas fases são separadas para tratamento posterior ou disposição final. Entretanto este tipo de configuração não é muito eficiente e, para melhorar a eficiência, é necessário o uso de mais de uma unidade em série.

Ainda segundo esses autores o processo de adsorção com configuração do tipo coluna com leito fixo e operação contínua é o mais usado, tanto para líquidos quanto para gases e vapores. Neste tipo de configuração a unidade consiste de uma coluna com leito fixo adsorvente, através da qual a corrente do fluido a ser tratado passa continuamente. O fluido é alimentado até que a concentração do adsorvato na saída da coluna alcance um valor pré-determinado ou o próprio valor da alimentação, definindo assim a saturação do leito. Esse sistema, em geral, opera com duas colunas, de forma a permitir que enquanto uma esteja em operação de adsorção, a outra esteja em

dessorção ou manutenção. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de uma unidade de adsorção com leito fixo.

Figura 1 – Esquema de uma unidade adsorvedora: 1) e 2) Adsorvedores; 3) Entrada do material a ser purificado; 4) Entrada do material regenerador; 5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; 6) Saída do gás purificado (NOLL *et al.*, 1992).



O processo de adsorção é muito complexo e depende da natureza química e física do adsorvato e do adsorvente em questão. Dessa forma, é muito difícil generalizar o projeto de uma unidade adsorvedora e, em geral, os projetos são feitos baseados em experiências com outros casos similares ou a partir de experimentos em laboratório ou

plantas pilotos.

Segundo Noll *et al.* (1992), além da necessidade do conhecimento da natureza química e física do sistema, é necessário também o conhecimento dos parâmetros de equilíbrio e da taxa de adsorção suportada pelo adsorvente, sendo estas informações determinadas em experimentos em escala de laboratório.

Através dos fatos descritos, observa-se que o projeto e a análise de uma unidade adsorvedora requerem o conhecimento de diversas informações, tais como, as características do adsorvente, as relações de equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente, a dinâmica do processo, as condições de operação e os conceitos para a ampliação de escala do adsorvedor, desde uma unidade de bancada até uma unidade em escala comercial.

Neste contexto, a seguir será apresentada uma revisão abordando adsorção em coluna de leito fixo, adsorventes e cinética de adsorção, de modo a destacar a importância de cada um no estudo da adsorção como técnica de tratamento de efluentes líquidos.

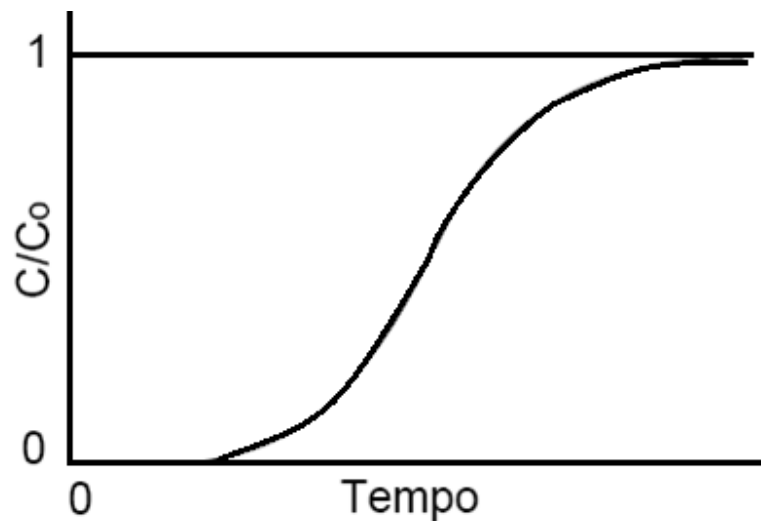
### **3.4 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO**

O fenômeno da adsorção em leito fixo é inerentemente transiente e, durante o seu desenvolvimento, uma zona de transferência de massa começa a ser formada a partir do instante que a alimentação é estabelecida e, toma forma definitiva a partir do instante em que é atingido o equilíbrio entre a zona inicial do leito adsorvente e o fluido alimentado no mesmo. A partir deste instante, a zona de transferência de massa se desloca ao longo do leito como um perfil sigmoidal.

A curva de ruptura, como é chamado o perfil sigmoidal apresentado na Figura

2, por representar de forma clara o processo de adsorção em leito fixo, é uma informação importante no projeto destes sistemas e, como a adsorção é dependente da natureza do sistema envolvido, faz-se necessário à construção experimental destas curvas para cada caso em questão.

Figura 2 - Comportamento típico das curvas de ruptura, onde  $C$  é a concentração do efluente no tempo e  $C_0$  é a concentração inicial.



Diversos fatores como a concentração do adsorvato, o pH, a natureza do equilíbrio, o tamanho das partículas do adsorvente, a espessura do leito e a velocidade da mistura no leito podem afetar o comportamento da curva de ruptura, segundo Slejko (1985).

Alguns estudos têm sido realizados com a finalidade de desenvolver modelos teóricos ou empíricos, que possibilitem a determinação da curva e do ponto de ruptura e que também possam ser usados de forma geral. O desenvolvimento de modelos para o processo de adsorção, segundo Noll *et al.* (1992), parte de equações de balanços,

admitindo a combinação entre a difusão na superfície e no interior dos poros do sólido adsorvente. Estes modelos podem ser aplicados para estudos cinéticos de reatores em batelada, reatores diferenciais e adsorvedores de leito fixo.

Noll *et al.* (1992) comentam que este tipo de abordagem é muito complicada, em especial pela falta de um mecanismo seguro para determinar a difusão no interior do sólido adsorvente, devido à complexa estrutura de redes de canais que estes sólidos possuem em seu interior e que diferem muito entre si, mesmo para adsorventes do mesmo tipo ou de tipos diferentes.

Apesar da complexidade, alguns autores como Yoon e Nelson (1984), Yan *et al.* (2001), Thomas (1944) e Bohart e Adams (1920), propuseram modelos para a construção da curva de ruptura, que quando usados em simulação e, comparados com resultados experimentais para sistema líquido/sólido, apresentaram concordância, apesar das simplificações e uso de correlações empíricas na determinação dos parâmetros de transferência de massa.

McCabe *et al.* (1993) citam ainda a importância do uso da curva de ruptura na determinação da quantidade adsorvida do leito. Segundo estes autores, através de um balanço de massa no leito é possível mostrar que a quantidade de adsorvato adsorvida é proporcional à área entre a curva de ruptura e a ordenada. Obtida a quantidade adsorvida é possível determinar a quantidade adsorvida do leito, relacionando esta quantidade com a massa do leito adsorvente.

Assim observa-se que a determinação da curva de ruptura em um sistema de adsorção é um dos primeiros passos a ser dado quando se deseja avaliar ou projetar uma unidade adsorvedora, usando um leito fixo adsorvente.

### 3.5 ADSORVENTES

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é um ponto determinante para se alcançar alta eficiência no processo. Em geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes (AHMED *et al.*, 2011; FRANCHI *et al.* 2004).

Os adsorventes podem ser definidos como sendo substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido (adsorvente) e o soluto (adsorvato). Em geral, as forças atrativas presentes entre o material adsorvente e o adsorvato são mais fracas e menos específicas que as resultantes da formação de uma ligação química (FRANCHI *et al.* 2004).

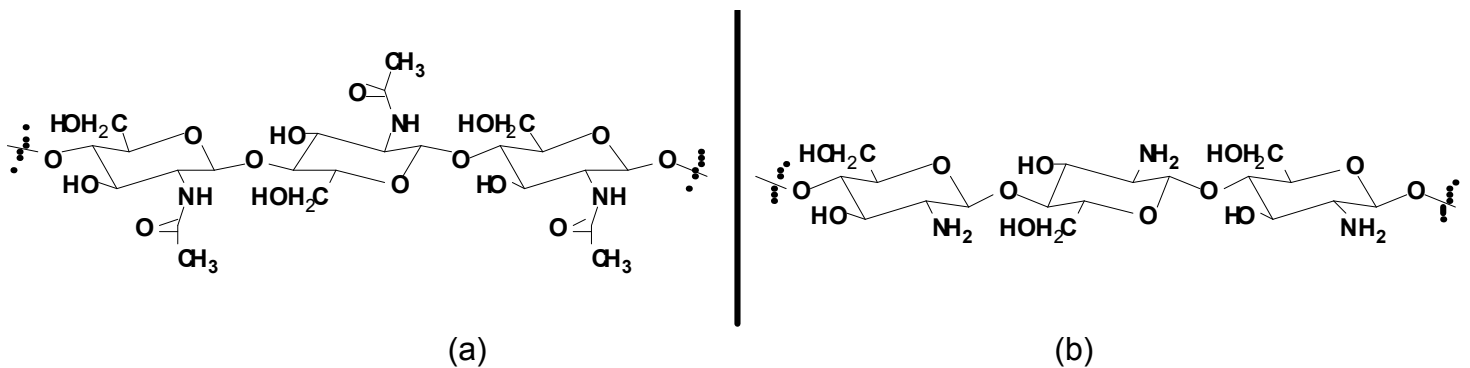
Os materiais adsorventes que frequentemente são utilizados em instalações industriais são: o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. Na literatura pode-se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorventes não convencionais, tais como argilas (sepiolite, zeólitas, etc), algas e biopolímeros (AHMED *et al.*, 2011; FRANCHI *et al.* 2004).

A aplicação de biopolímeros como materiais adsorventes (quitosana e escama de peixe) é um dos métodos emergentes de adsorção para a remoção de corantes. Quitosana (Figura 3b) é um tipo de poliaminosacarídeo natural, sintetizado a partir da desacetilação da quitina (Figura 3a), um polissacarídeo que é composto predominantemente de cadeias não ramificadas. Quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose. A quitina pode ser extraída de crustáceo

como camarões, caranguejos, fungos, insetos e outros (NGAH *et al.*, 2011).

Segundo Prado *et al.* (2004) a quitosana é um polímero linear natural catiônico em meio ácido, é também um biopolímero, biodegradável e um polissacarídeo atóxico. Pode ser encontrada nas peles ou cascas de antropóides. Quitosana é formado quando o grau de desacetilação (DD) de material quitinoso é superior a 50%. Quitosana é insolúvel em água e existem inúmeras aplicações na indústria, farmácia e biotecnologia para este composto. Este biopolímero é carregado positivamente em  $\text{pH} < 6$ , devido aos grupos amino encontrados na estrutura do mesmo.

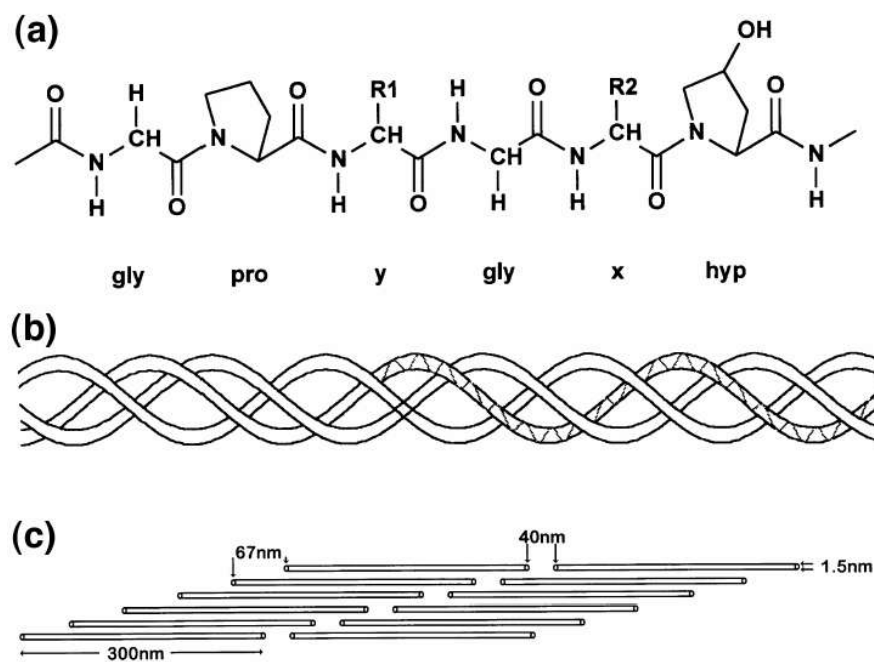
Figura 3 –(a) Estrutura da quitina e (b) Estrutura da quitosana.



As escamas de peixe são compostas de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) e fibrilas de colágeno tipo I (CHEN *et al.*, 2010). As escamas possuem duas camadas diferentes, interna e externa, e são consideradas bons modelos de mineralização, semelhante ao tecido ósseo. A camada externa é estruturada por fibrilas de colágeno do tipo I orientadas aleatoriamente. A camada interna tem uma estrutura compensada composta principalmente de fibrilas de colágeno tipo I (IKOMA *et al.*, 2003).

A molécula de colágeno consiste em três cadeias polipeptídicas entrelaçadas, formando uma estrutura chamada tripla hélice (Figura 4). Cada cadeia polipeptídica possui aproximadamente 1038 resíduos de aminoácidos (Figura 4a). A estrutura da tripla hélice (Figura 4b) é constituída por uma sequência principal de aminoácidos repetitiva chamada (Gly-X-Y)<sub>n</sub>, onde Gly é glicina, X frequentemente prolina (Pro) e Y hidroxiprolina (Hyp). (PARRY, 1988; FRIESS, 1998; ZANABONI *et al.*, 2000; SIVAKUMAR & RAO, 2002; SENA, 2004)

Figura 4 – Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Cadeia peptídica; (b) enovelamento em tripla hélice; (c) Microfibrilas (FRIESS, 1998).



É conhecido que a hidroxiprolina desempenha papel fundamental na estabilização da tripla hélice, pois defeitos na hidroxiprolina podem refletir na desorganização da tripla hélice, e, portanto, de todo colágeno (SENA, 2004).



O empacotamento ordenado da tripla hélice forma a microfibrila. Esta configuração é alcançada principalmente devido à presença de interações de grupos hidrofóbicos e polares. Essas forças são suficientes para juntar as microfibrilas e a estabilidade mecânica é fornecida por ligações cruzadas covalentes (intramolecular ou intermolecular) (LAWSON & CZERNUSZKA, 1998).

Desta forma, devido às características físico-químicas apresentadas pela quitosana e escama de peixe, elas foram utilizadas neste trabalho como bioadsorventes no tratamento de efluentes líquidos contaminados por corantes. Estes adsorventes são interessantes, pois sua preparação pode ser feita a partir da matéria-prima encontrada em abundância em nosso estado de Alagoas.

### **3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

A adsorção possui dois mecanismos para sua realização: a transferência de massa superficial e a transferência de massa interna nos poros. Estes dois mecanismos acoplados com o gradiente de concentração existente no filme líquido próximo a superfície do sólido, são as forças motrizes para o processo.

Uma das abordagens de modelagem do processo de adsorção é voltada a estudos de equilíbrio e uma outra abordagem é realizada por meio de estudos cinéticos, para os quais existem modelos baseados no mecanismo difusional no interior das partículas do adsorvente e modelos baseados apenas na transferência de massa na superfície deste. Este trabalho se limitou a estudar os modelos baseados apenas na transferência de massa na superfície (HO *et al.*, 2000).

Os modelos cinéticos citados abaixo são muito utilizados para determinar as características operacionais da coluna. A previsão da curva de ruptura para um efluente

é um dos pré-requisitos para a construção bem sucedida de uma coluna para o processo de adsorção.

### 3.6.1 MODELO DE ADAMS-BOHART

O modelo assume que o equilíbrio não é instantâneo, portanto a taxa de sorção é proporcional à fração de sítios desocupados do adsorvente e à concentração do soluto. Este modelo é utilizado para descrever a parte inicial da curva de ruptura (WANG *et al.*, 2008; QUINTELAS *et al.*, 2010; MALKOC *et al.*, 2006; GOEL *et al.*, 2005; SINGH; PANT, 2006), mas não descreve bem a parte final. A equação fundamental que descreve a relação entre  $C/C_0$  e  $t$  em um sistema de fluxo é dada por (equação 1):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{N_0 \cdot k_{AB} \cdot Z}{v} - k_{AB} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad (1)$$

onde,  $C$  é a concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $N_0$  é a capacidade de adsorção do leito ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_{AB}$  é constante de Adams-Bohart ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $Z$  é a altura do leito (cm),  $v$  é a taxa de fluxo linear ( $\text{cm min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

### 3.6.2 MODELO DE THOMAS

O modelo de Thomas obedece aos princípios de sorção-dessorção do modelo de Langmuir, sem dispersão axial, e este modelo fixa um valor quando o tempo experimental é zero, que nem sempre isso está de acordo com a realidade. Obedece a uma cinética de segunda ordem reversível (MUHAMAD *et al.*, 2010; SIVAKUMAR;

PALANISAMY, 2009a; VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006). O modelo tem a seguinte forma (equação 2):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} \cdot q_T \cdot m}{Q} - \frac{k_{TH} \cdot C_o \cdot V_t}{Q}\right)} \quad (2)$$

onde, C é a concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo t,  $C_o$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_{TH}$  é constante de Thomas, ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $q_T$  é capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), m é a massa do adsorvente (g), V é o volume de efluentes (L) no tempo t e Q é vazão ( $\text{L min}^{-1}$ ).

As constantes  $k_{TH}$  e  $q_T$  são determinadas a partir de um gráfico de  $C/C_o$  contra t para um determinado conjunto de condições não-linear usando análise de regressão.

### 3.6.3 MODELO DE YAN

Yan et. al. (2001) desenvolveram um modelo próprio com base no modelo de Thomas, fazendo mudanças significativas na sua equação fundamental. Este novo modelo supera as falhas no modelo de Thomas, especialmente a deficiência da previsão da concentração do efluente no tempo zero. A equação fundamental deste modelo é expressa da seguinte forma (equação 3):

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 \cdot t}{k_Y \cdot q_Y \cdot m}\right)^{\left(\frac{k_Y \cdot C_o}{Q}\right)}} \quad (3)$$

onde,  $C$  é a concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_y$  é a constante cinética do Modelo de Yan ( $\text{L}^2 \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ) e  $q_y$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) do adsorvente estimado pelo Modelo de Yan e  $Q$  é vazão ( $\text{L min}^{-1}$ ).

#### 3.6.4 MODELO YOON-NELSON

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo relativamente simples. Este modelo não requer dados detalhados sobre as características do adsorvato, o tipo de adsorvente, e as propriedades físicas do leito de adsorção. A taxa de aumento de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade do adsorvato adsorver e à probabilidade do adsorvato penetrar no adsorvente. A equação fundamental deste modelo é expressa da seguinte forma (equação 4):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})} \quad (4)$$

onde,  $C$  é a concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_{YN}$  é constante de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $\tau$  é o tempo necessário para 50% do adsorvato na curva de ruptura.

A revisão bibliográfica apresentada mostra que o uso da adsorção, como método de tratamento de efluentes líquidos contendo corantes pode ser muito promissor. Assim, este trabalho realizará um estudo da adsorção no tratamento de efluentes líquidos contaminados por corantes (IC, RB05 e RO16) utilizando como

adsorvente a quitosana e a escama de peixe. A seguir será apresentada a metodologia proposta para a realização destes estudos.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo proposto neste trabalho da adsorção do Índigo Carmim (corante ácido), Figura 5, do Reactive Black 5 (corante reativo), Figura 6, e do Reactive Orange 16 (corante reativo), Figura 7, em quitosana e escama de peixe, seguiu as etapas descritas no diagrama apresentado na Figura 8, e foi desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica (LEQUI) no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Figura 5 – Estrutura do Índigo Carmim.

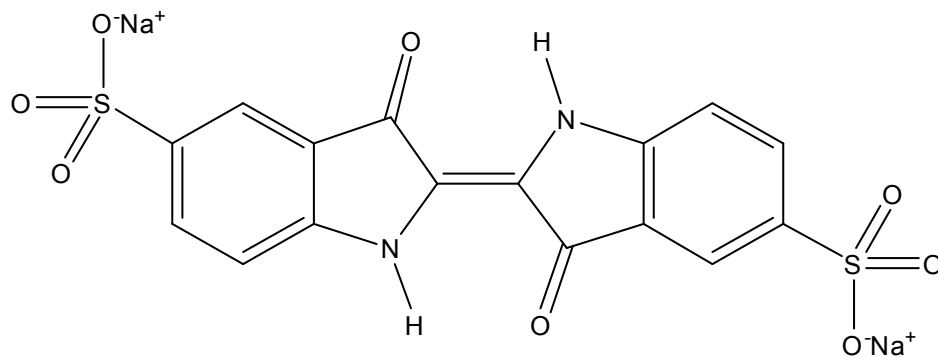


Figura 6 – Estrutura do Reactive Black 5.

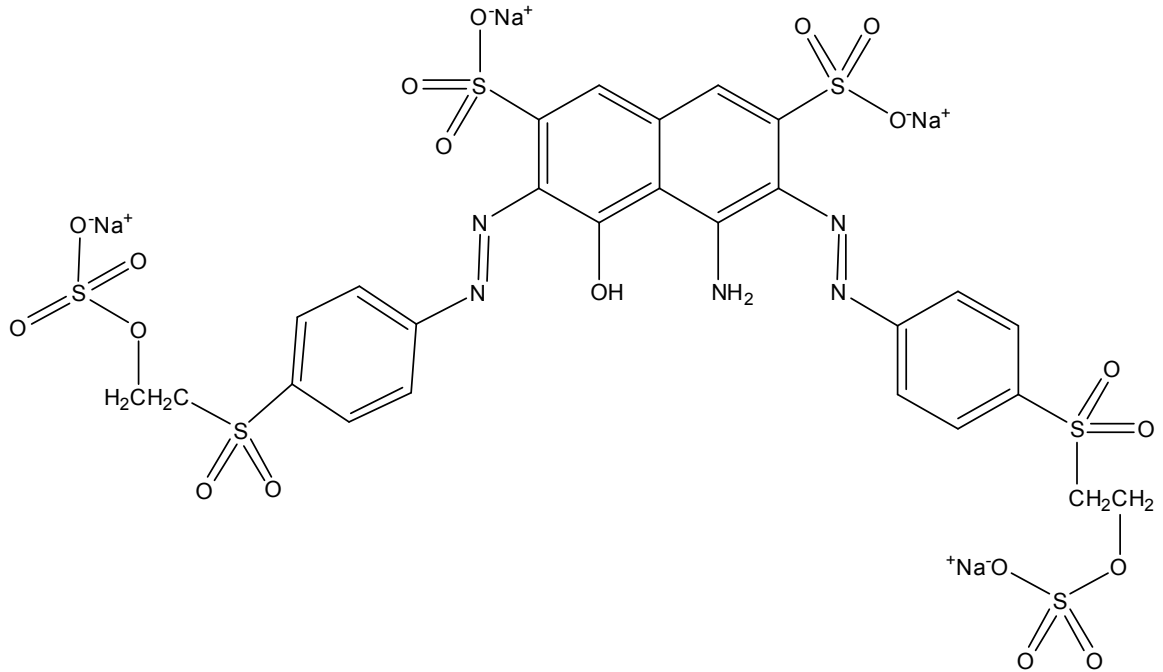


Figura 7 – Estrutura do Reactive Orange 16.

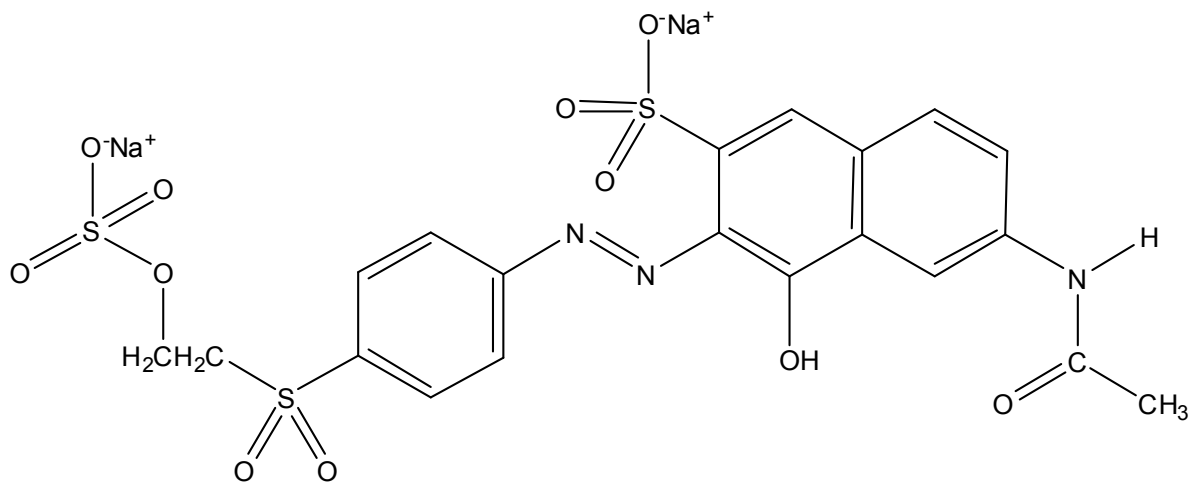
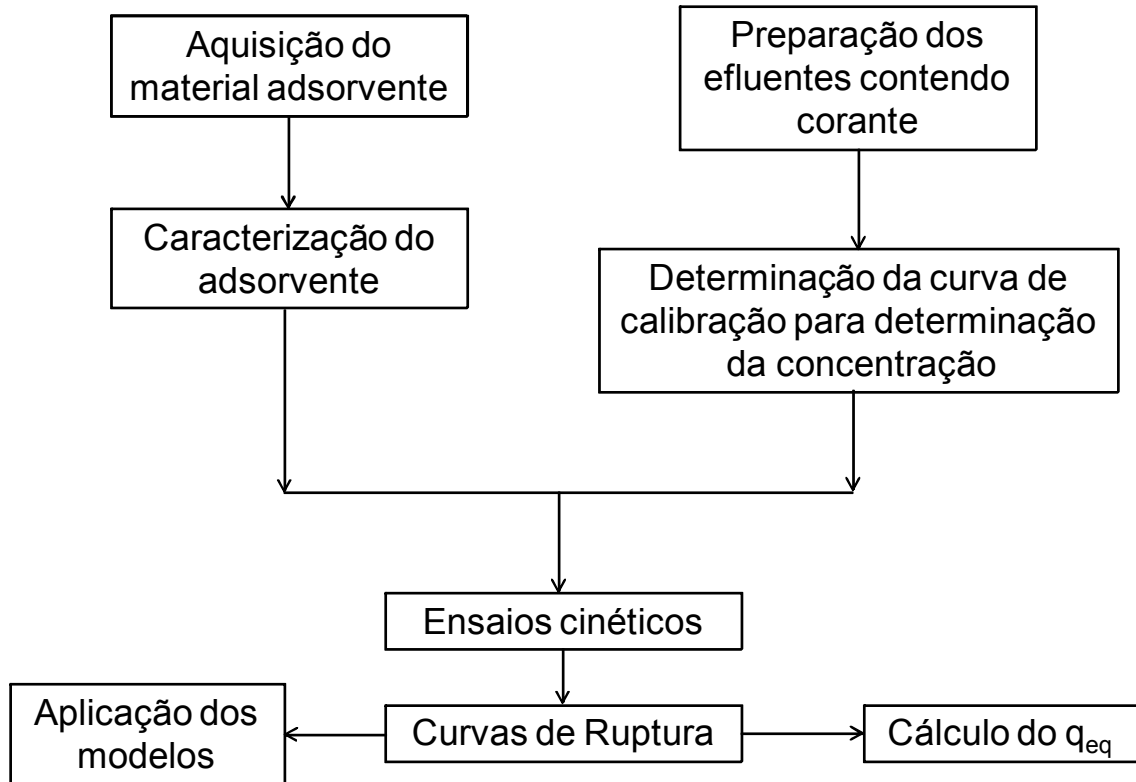


Figura 8 – Diagrama das etapas do estudo da adsorção de corantes em quitosana e escama de peixe.



#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O material adsorvente utilizado nos experimentos foram a quitosana (grau de desacetilação de 80%) que foi adquirida na TCI-América (Portland, OR, EUA) e usada sem nenhum tratamento prévio e as Escamas de Peixe Camorim (*Centropomus undecimalis*) que foram coletadas em uma barraca de venda de peixes na feira livre da cidade de Maceió, Alagoas, e processada antes de usada.

### **Processamento da Escama de Peixe**

As escamas foram lavadas em água corrente, deixadas em contato com uma solução de hidróxido de sódio (pH 9,0) durante 4 horas, depois imersas em um banho ultrassônico durante 1 h, a temperatura ambiente. E, finalmente, lavadas com água destilada. Em seguida, as escamas tratadas foram colocadas para secar em estufa, na temperatura de 60 °C por 10 horas, e armazenadas em um dessecador. Esse tratamento teve como finalidade retirar gordura e impurezas. As escamas foram trituradas em um processador (walita modelo 3171), resultando em uma mistura na forma de pó e de fibras. O pó foi separado utilizando uma peneira de 18 mesh.

Os adsorventes então foram caracterizados segundo as seguintes análises:

#### **4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

Foram obtidos espectros das quitosanas e das escamas antes e após adsorção dos corantes, com a finalidade de observar as bandas características de cada sólido antes do processo de adsorção e, ainda, observar se houve ou não alguma mudança nestas bandas características após o processo de adsorção. As análises foram realizadas na central analítica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum BX da marca Perkin Elmer, usando a técnica de pastilhas de KBr, no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a 40 varreduras.

#### **4.1.2 ÁREA DE SUPERFÍCIE E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS**

O diâmetro médio de poros e a área superficial específicas foram realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) determinados através das

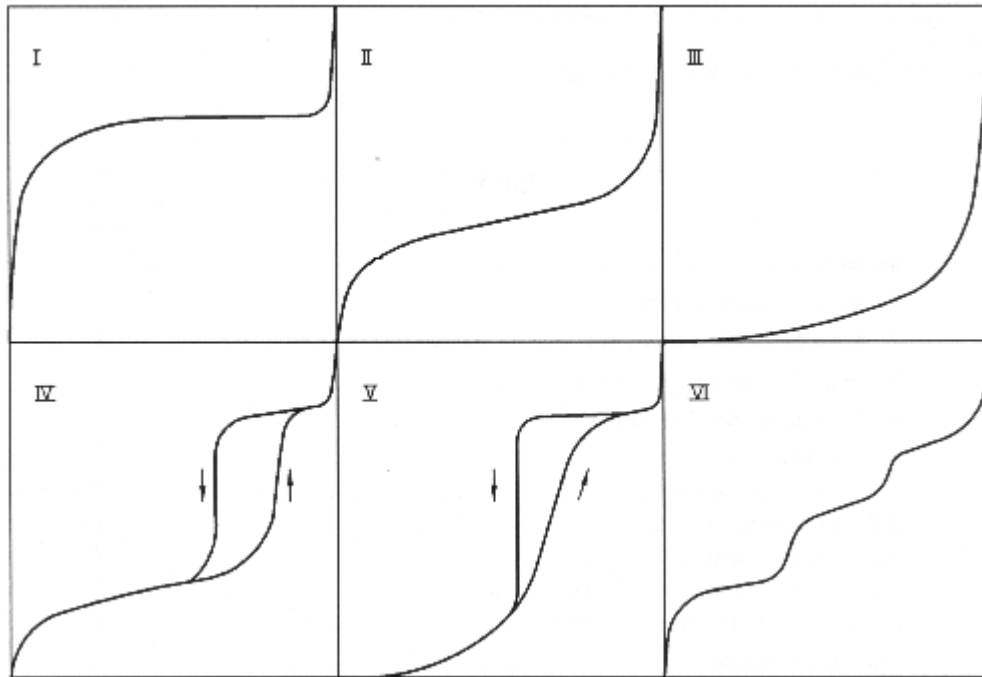


isotermas adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K em um equipamento Quantachrome Nova 1200, usando os calculos de BJH, desenvolvida por Barrett, Joyner e Halenda para determinar o diâmetro médio de poros e usando os calculos de BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller para determinar a área superficial específica. A finalidade destas análises foi determinar a área superficial de cada sólido, verificar se ambos são porosos e que classificação tem esses poros, para isso a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume em condição padrão de temperatura e pressão ( $0^\circ\text{C}$  e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (Teixeira *et al.*, 2001).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. A Figura 9 mostra os seis tipos de isotermas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície

quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Figura 9 - Isotermas (Volume adsorvido versus  $P/P_0$ ) do tipo I ao tipo VI.



Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 1), já que este é seu principal parâmetro dimensional (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Tabela 1 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo $\varphi < 20$	$\varphi < 20$
Mesoporo $20 < \varphi < 500$	$20 < \varphi < 500$
Macroporo	$\varphi > 500$

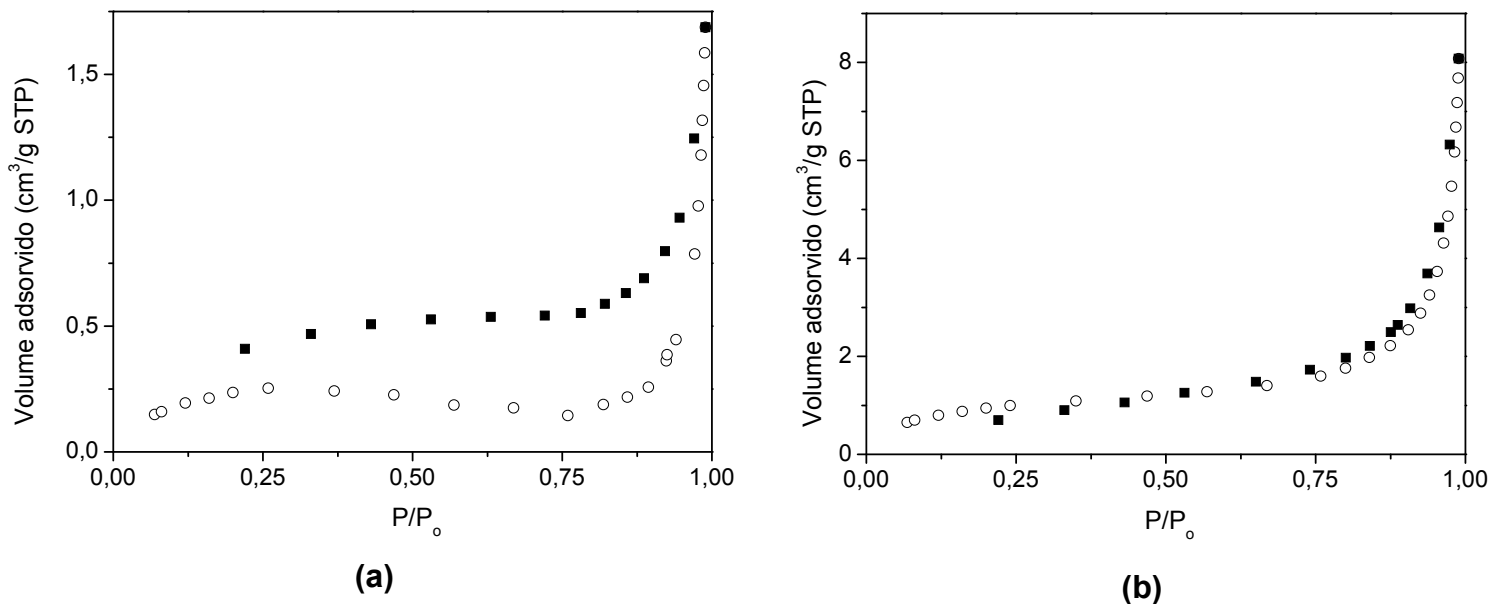
Pelo método BET e BJH, obteve-se para a quitosana, utilizada neste trabalho, uma área superficial de 0,967 m<sup>2</sup>/g, um volume de poros de 0,0026 cm<sup>3</sup>/g e um diâmetro médio de poro de 84,24 Å e para a escama de peixe, utilizada neste trabalho, uma área superficial de 3,65 m<sup>2</sup>/g, um volume de poros de 0,0117 cm<sup>3</sup>/g e um diâmetro médio de poro de 113,12 Å.

Na Figura 10a e 10b são apresentadas isotermas da quitosana e da Escama de peixe respectivamente com porosidades diferentes como visto anteriormente. Pode-se observar que as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais se assemelham a uma isoterma do quarto tipo, característica de materiais mesoporosos. Observa-se ainda que o fenômeno de histerese é mais acentuado para o material com poros menores. Isso mostra que, neste caso, ocorre uma maior diferença entre os processos de condensação e evaporação do que quando o material apresenta poros de tamanhos maiores.

A quitosana e a escama de peixe, apesar de apresentarem grande diferença no diâmetro médio de poros, apresentam valores de área específica praticamente iguais e apenas um pequeno aumento no volume de poros. Isto pode sugerir que a escama de peixe apresenta poros mais largos e rasos que a quitosana e, conseqüentemente, um menor número de poros. Sendo assim, o aumento do diâmetro é compensado pelo

aumento do volume de poros e as áreas específicas dos dois materiais são comparáveis. Situação semelhante foi encontrada por Teixeira *et al.* (2001) na comparação de dois copolímeros.

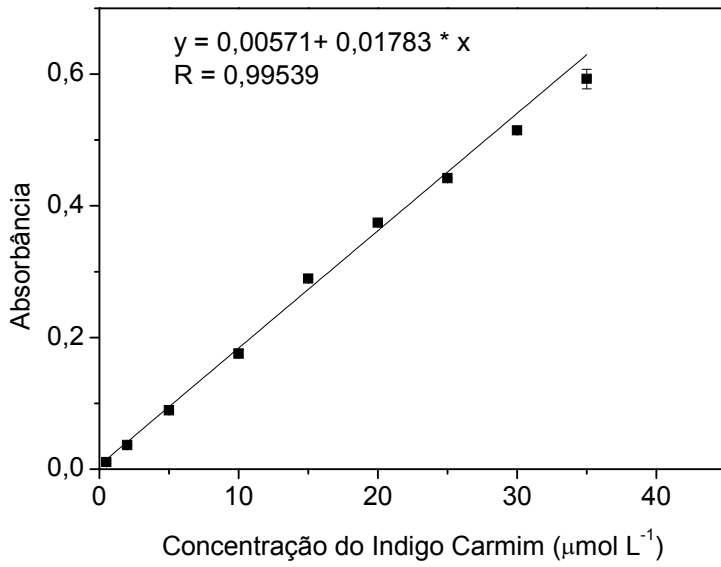
Figura 10 – Isotermas da Quitosana (a) e da Escama de Peixe(b).



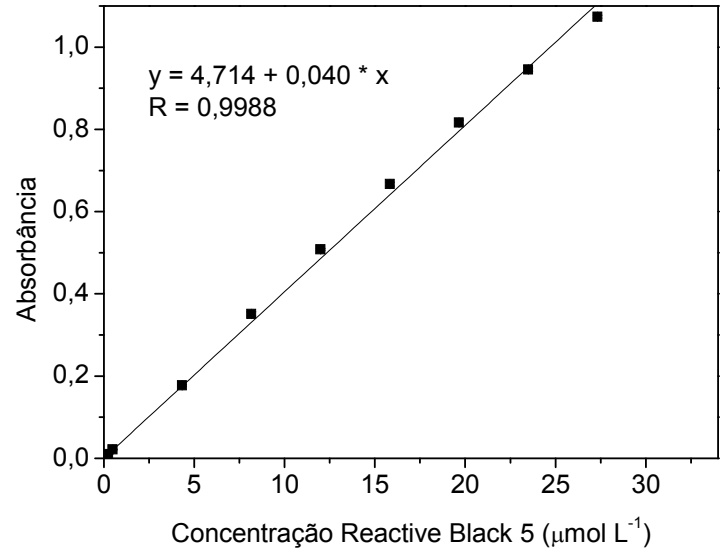
#### 4.2 OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS DOS CORANTES

Soluções estoques de cada corante foram preparadas numa concentração de  $35 \mu\text{mol L}^{-1}$  utilizando água desionizada. A partir destas, 10 soluções foram preparadas, na faixa de 0 a  $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ , e feitas leituras no comprimento de onda de máxima absorvância para cada corante 609 nm (Índigo Carmim), 597 nm (Reactive Black 5) e 494 nm (Reactive Orange 16), utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu Multispec 1501). As concentrações de cada corante foram feitas em triplicata e foram calculadas a partir das equações das retas obtidas dos gráficos absorvância versus concentração (Figura 11).

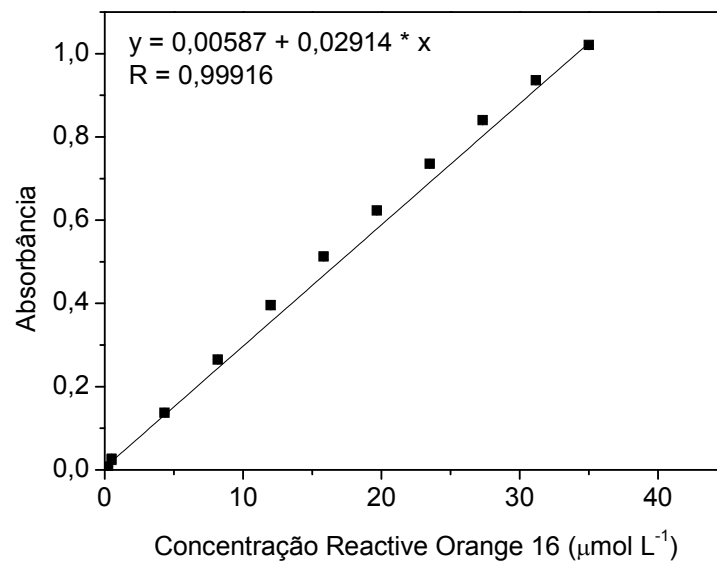
Figura 11 – Gráficos da absorvância versus concentração do (a) Índigo Carmim, (b) Reactive Black 5 e (c) Reactive Orange 16.



(a)



(b)



(c)

### 4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os estudos de adsorção em leito fixo foram conduzidos em uma coluna de vidro com 9 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro. Lã de vidro foi colocado na parte inferior para apoiar o adsorvente, bem como para evitar a saída do mesmo. Lã de vidro também foi colocada na parte superior para evitar a flutuação, como mostra a Figura 10. As alturas da coluna de adsorvente foram tomadas 1, 3 e 6 cm, sendo que as massas utilizadas para essas altura de leito foram para quitosana 114, 335 e 733 mg e para escama de peixe 174, 522 e 1079 mg, respectivamente. Solução de corante com concentração conhecida (10, 15 ou 20 mg L<sup>-1</sup>) foi bombeada a partir do topo da coluna a uma vazão desejada (4 e 8 mL min<sup>-1</sup>), controlada por uma bomba peristáltica (modelo BP 200). As escolhas desses parâmetros (concentração inicial, altura do leito e vazão) foram baseadas tanto no tamanho da coluna quanto no tempo máximo de saturação ( $t_{\text{sat}} < 24$  h).

Para a escama de peixe, a solução de corante foi acidificada com pH 3,0 com HCl a 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A concentração do corante no efluente foi monitorada medindo sua absorvância, utilizando o espectrofotômetro. As amostras foram coletadas periodicamente de 5 em 5 min os dois primeiros pontos, de 10 em 10 min os próximos cinco pontos, de 30 em 30 min os próximos três pontos e depois de 60 em 60 min até a intensidade máxima de coloração ( $C/C_0 \geq 0,9$ ). Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ( $298 \pm 1$  K). A Figura 12, 13 e 14 apresenta a disposição esquemática do conjunto experimental para os estudos de coluna de leito fixo, a disposição real no laboratório e a ampliação da coluna de leito fixo, respectivamente.

Figura 12 – Disposição esquemática do conjunto experimental para os estudos em coluna de leito fixo.

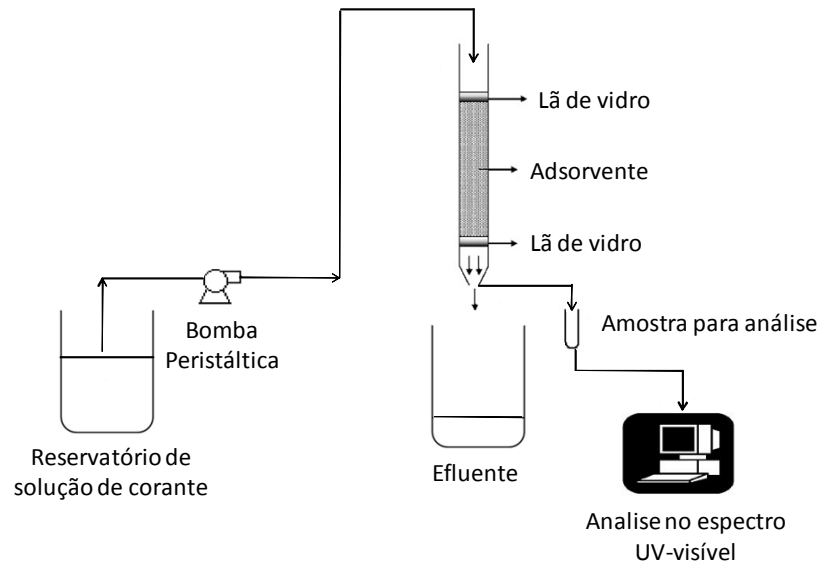


Figura 13 – Conjunto experimental para os estudos de coluna em leito fixo.

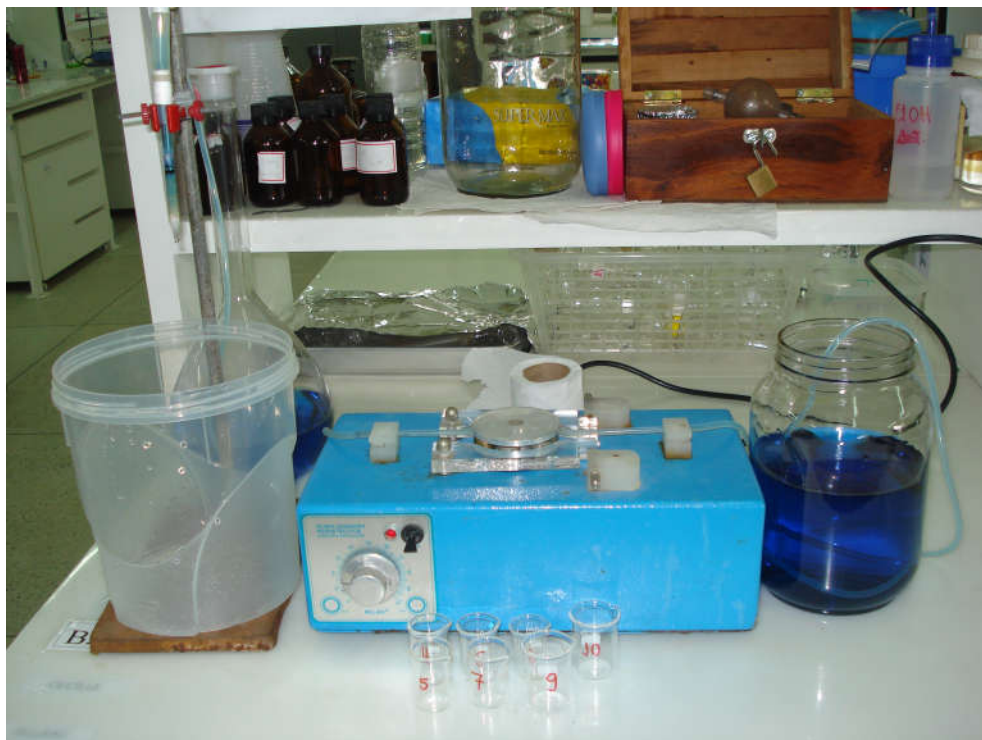


Figura 14 – Foto da coluna de leito fixo (a) quitosana e (b) IC adsorvido em quitosana.



#### 4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados de adsorção dos corantes sobre a quitosana e a escama de peixe utilizando um sistema contínuo foram apresentadas sob a forma de curvas de ruptura, que mostrou o comportamento do corante a ser fixado a partir da solução expressa em termos de concentração normalizada definida como a razão da concentração de saída sobre a concentração de entrada em função do tempo ( $C/C_0$  versus  $t$ ).

A quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) foi definida pela equação (5) como a quantidade total de corante adsorvido por grama de adsorvente no final do tempo total de fluxo (TAN *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2008; LODEIRO *et al.*, 2006).

$$q_{eq} = \frac{Q}{1000 \times X} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (5)$$



onde  $C_{ad} = C_o - C$  que é a concentração adsorvida do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL min}^{-1}$ ),  $X$  é a massa do adsorvente (g) e  $t$  é o tempo (min). A quantidade adsorvida é um parâmetro útil para possíveis comparações entre os adsorventes e seus respectivos corantes.

Os dados da adsorção foram também avaliados usando vários modelos de análise não linear de regressão usando o pacote de software STATISTICA 7 para Windows. Os seguintes modelos matemáticos foram utilizados: o Modelo de Thomas (1944), Modelo de Adams-Bohart (1920), Modelo de Yan (2001) e o Modelo de Yoon-Nelson (1984).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ESTUDO EM COLUNA DE LEITO FIXO

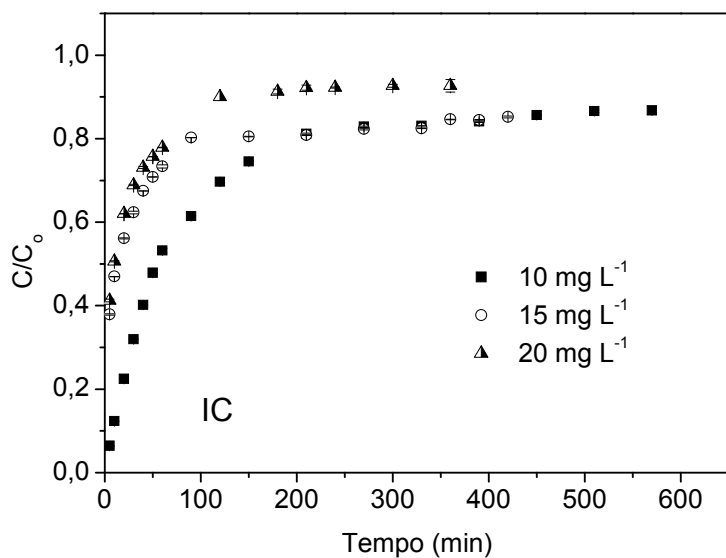
Os resultados de adsorção dos corantes (Índigo Carmim, Reactive Black 5 e Reactive Orange 16) nos adsorventes (quitosana e escama de peixe) em sistema de coluna de leito fixo foram apresentados na forma de curva de ruptura. Os parâmetros concentração inicial do corante, altura do leito e a vazão foram avaliados para determinar a influência no desempenho do sistema. A forma da curva de ruptura é uma característica importante para determinar a resposta dinâmica de uma coluna.

#### 5.1.1 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA ADSORÇÃO DE IC, RB05 e RO16 EM QUITOSANA

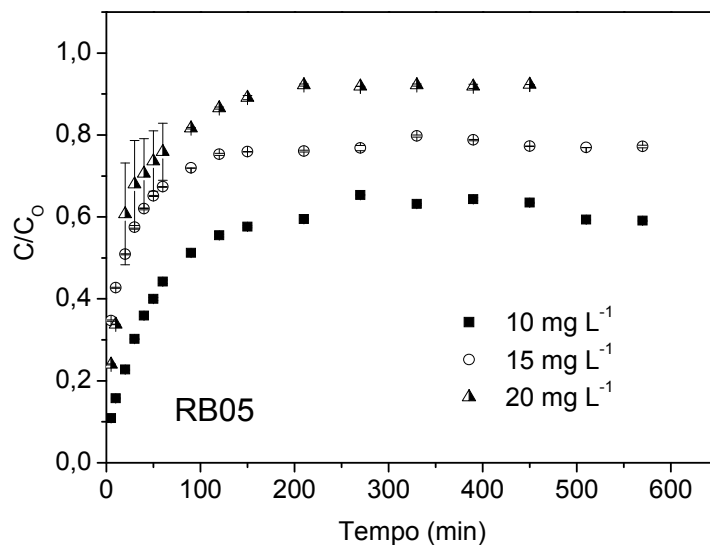
##### Efeito da concentração inicial ( $C_0$ )

A Figura 15 mostra as curvas de rupturas do IC (Figura 15a), RB05 (Figura 15b) e RO16 (Figura 15c) em quitosana para varias concentrações iniciais.

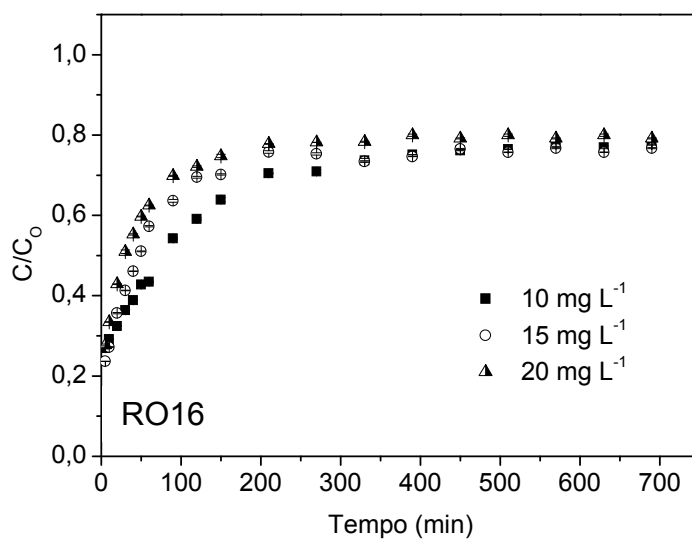
Figura 15 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes concentrações iniciais (3 cm altura do leito, vazão = 4 mL min<sup>-1</sup>, temperatura de 298 ± 1K).



(a)



(b)



(c)

A mudança na concentração inicial do IC, RB05 e RO16, usando a mesma altura de leito adsorvente de 3 cm e a mesma vazão volumétrica de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , tem um efeito significativo na curva de ruptura como é mostrado na Figura 15. Quanto maior a concentração inicial, mais acentuada é a inclinação da curva de ruptura e menor é o tempo de saturação. Estes resultados demonstram que a mudança de gradiente de concentração afeta a taxa de saturação e tempo de saturação, ou em outras palavras, o processo de difusão é dependente da concentração. O tempo de saturação diminuiu com o aumento da concentração de entrada, isso se dá devido aos sítios de adsorção se tornarem mais rapidamente saturados na coluna. Isso indica que um aumento na concentração poderia modificar a taxa de adsorção através do leito. A diminuição na concentração inicial do Índigo Carmim origina uma curva de ruptura estendida indicando que um maior volume da solução pode ser tratado. Isso se deve ao fato de que um gradiente de concentração mais baixo causa um transporte mais lento devido a uma diminuição do coeficiente de difusão ou coeficiente de transferência de massa. Tendências semelhantes foram encontradas na literatura, para adsorção do corante azul de metileno usando carvão ativado preparado a partir da casca da palma, (TAN *et al.*, 2008), para a remoção de íons de As (III) em solução aquosa (SINGH; PANT, 2006) e para a remoção de chumbo (II) por adsorção utilizando carvão ativado granulado e tratado (GOEL *et al.*, 2005). A quantidade adsorvida e o tempo de saturação foram calculados para a variação da concentração inicial e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes concentrações iniciais ( $298 \pm 1$  K).

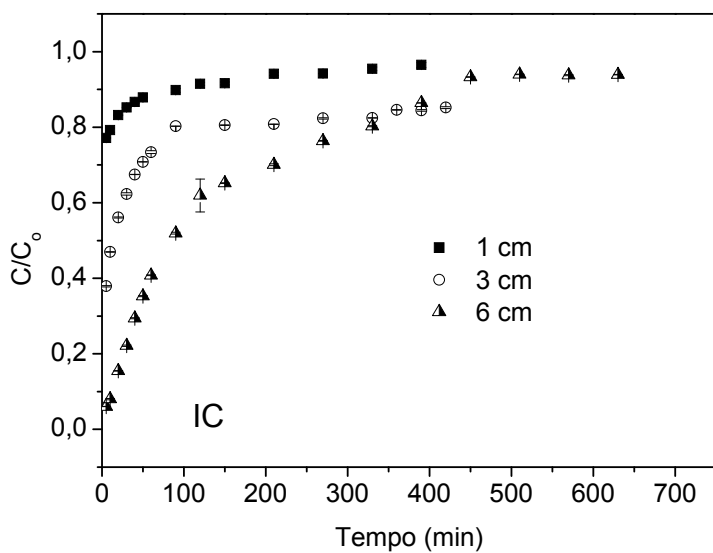
$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Z$ (cm)	$Q$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			<i>IC</i>	<i>RB05</i>	<i>RO16</i>	<i>IC</i>	<i>RB05</i>	<i>RO16</i>
10	3	4	570	330	510	12,98	18,95	35,91
15	3	4	420	270	330	12,13	13,93	33,07
20	3	4	360	210	210	10,00	9,45	26,36

Observa-se na tabela 2 que com o aumento da concentração inicial há uma diminuição na capacidade da coluna, tanto para o IC como para o RB05 e o RO16. Isto é coerente pois um gradiente de concentração proporciona a força motriz para o processo de adsorção.

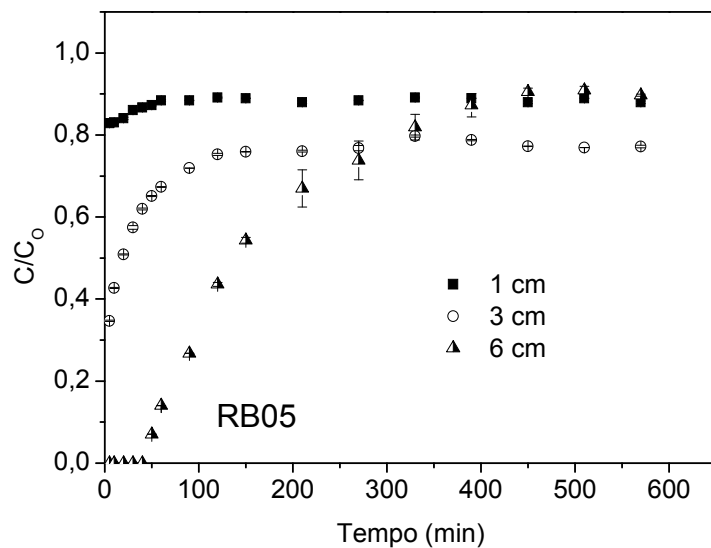
#### Efeito da altura do leito ( $Z$ )

A Figura 16 mostra as curvas de rupturas obtidas para adsorção do IC (Figura16a), RB05 (Figura 16b) e RO16 (Figura 16c) em quitosana para alturas de leito diferente de 1, 3 e 6 cm, a um fluxo constante de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração inicial de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ .

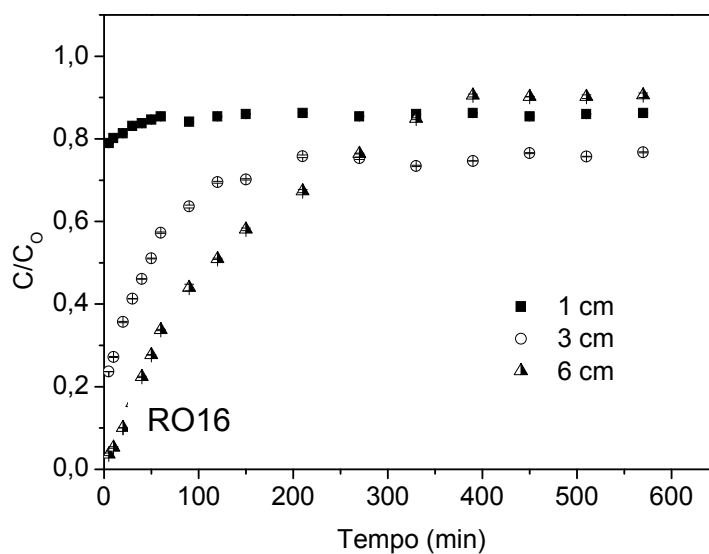
Figura 16 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes alturas de leito, (concentração inicial do corante =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , vazão =  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , temperatura =  $298 \pm 1 \text{ K}$ ).



(a)



(b)



(c)

A forma e o gradiente das curvas de ruptura muda significativamente com a altura do leito, como pode ser visto na Figura 16. Para uma maior altura do leito, um maior volume de solução de corante foi tratado e uma remoção maior de corante foi obtida. Isso ocorre devido à disponibilidade de maior quantidade de adsorvente, conseqüentemente, maior número de sítios de sorção (ou seja, maior área superfície total) (SIVAKUMAR; PALANISAMY, 2009a; VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006; GOEL *et al.*, 2005).

A quantidade adsorvida do IC, RB05 e RO16 em quitosana conjunto com os tempos de saturação para as diferentes alturas estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes alturas de leito ( $298 \pm 1$  K).

$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Z (cm)	Q ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
15	1	4	120	60	120	8,11	3,90	16,32
15	3	4	420	270	330	12,13	13,93	33,07
15	6	4	630	510	450	13,00	15,47	34,63

Nota-se que o tempo de saturação aumenta com a altura do leito como mostrado na Tabela 3. É evidente que uma maior altura de leito tem mais adsorvente disponível para a adsorção, portanto, mais líquido pode ser tratado e com isso há um aumento no tempo de saturação.

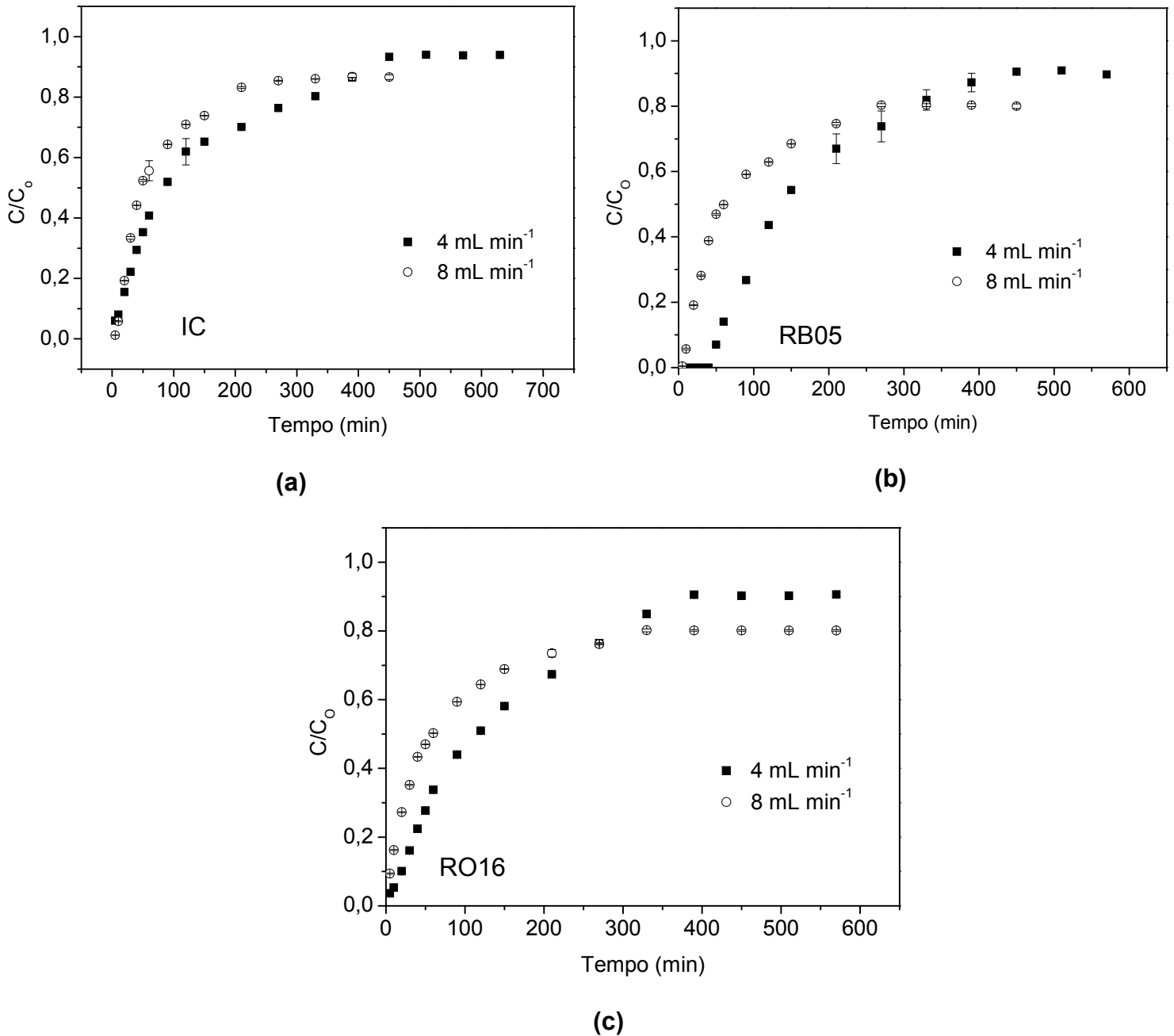
### Efeito da vazão (Q)

O efeito da vazão sobre a adsorção de IC, RB05 e RO16 usando a quitosana foi investigado através da variação do fluxo (4 e 8 mL min<sup>-1</sup>), com uma altura do leito adsorvente constante de 6 cm e a concentração de corante inicial de 15 mg L<sup>-1</sup>, como mostrado pela curva de ruptura na Figura 17a, 17b e 17c, respectivamente. Como esperado, um aumento na vazão produz uma diminuição no tempo de saturação e como consequência, as curvas tornam-se mais íngremes com uma menor zona de transferência de massa. Um melhor desempenho para a coluna foi encontrado a uma taxa menor de fluxo que resultou em um maior avanço no tempo de saturação (Tabela 4).

Observou-se que o tempo necessário para atingir a saturação diminuiu com o aumento da taxa de fluxo. Esta diminuição no tempo de saturação pode ser devido ao tempo de contato relativamente baixo entre soluto e adsorvente que resulta em baixa difusão do soluto nos poros do sorvente (MALKOC *et al.*, 2006).



Figura 17 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em quitosana nas diferentes vazões (concentração de corante inicial =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , 3 cm de altura do leito, temperatura  $298 \pm 1\text{K}$ ).



A quantidade adsorvida do IC, RB05 e RO16 em quitosana conjunto com os tempos de saturação para as diferentes vazões estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes vazões ( $298 \pm 1$  K).

$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Z$ (cm)	$Q$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			<i>IC</i>	<i>RB05</i>	<i>RO16</i>	<i>IC</i>	<i>RB05</i>	<i>RO16</i>
15	6	4	630	510	450	13,00	15,47	34,63
15	6	8	330	330	330	11,00	14,30	31,24

Observa-se na tabela 4 que na maior vazão o tempo de saturação e a quantidade adsorvida é menor, isso ocorre porque o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente é minimizado.

### **Comparação entre os Corantes Adsorvidos em Quitosana**

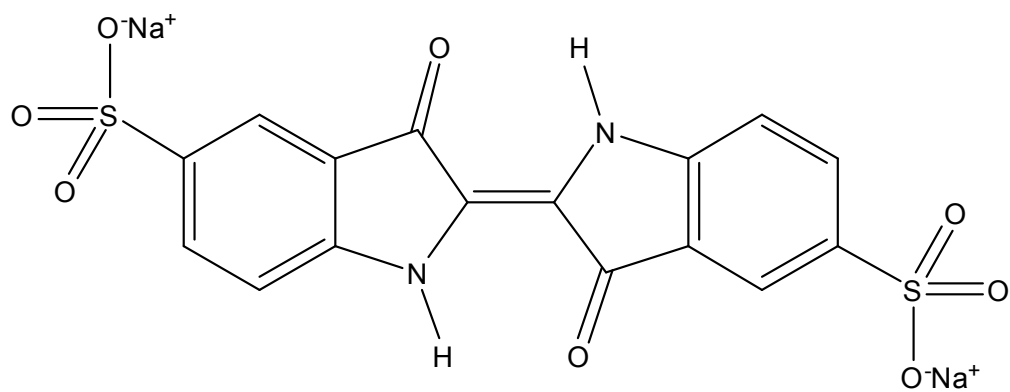
Segundo Sivakumar e Palanisamy (2009a e b) a quantidade adsorvida depende do tamanho da molécula do adsorbato e outros fatores, tais como estrutura química do corante, grupos funcionais da superfície, tipo de poros presentes no sólido, transferência de massa intrapartículas, etc. De acordo com os nossos resultados o Reactive Black 05 tem uma quantidade adsorvida em quitosana um pouco maior do que o Índigo Carmim (Tabelas 5). Se fôssemos avaliar apenas pelo tamanho da molécula,

este resultado não seria o esperado, já que moléculas mais volumosas adsorvem em uma quantidade menor que moléculas menos volumosas para as mesmas condições experimentais e neste caso o RB05 tem uma estrutura mais volumosa. Entretanto, o RB05 é mais carregado negativamente e além disso possui um número maior de núcleos aromáticos que o IC, Figuras 18a e 18b. Sabe-se que a quitosana tem vários sítios (por exemplo, -OH, -NH<sub>2</sub>) que podem interagir por ligação de hidrogênio com o corante RB05 (PRADO *et al.* 2004). As Figuras 19 e 20 mostram um esquema das possíveis interações dos corantes com a quitosana. É interessante notar que o RB05 tem maiores possibilidades de movimento do que o IC que é uma molécula plana. Isto pode influenciar também na maior interação do RB05 com a quitosana.

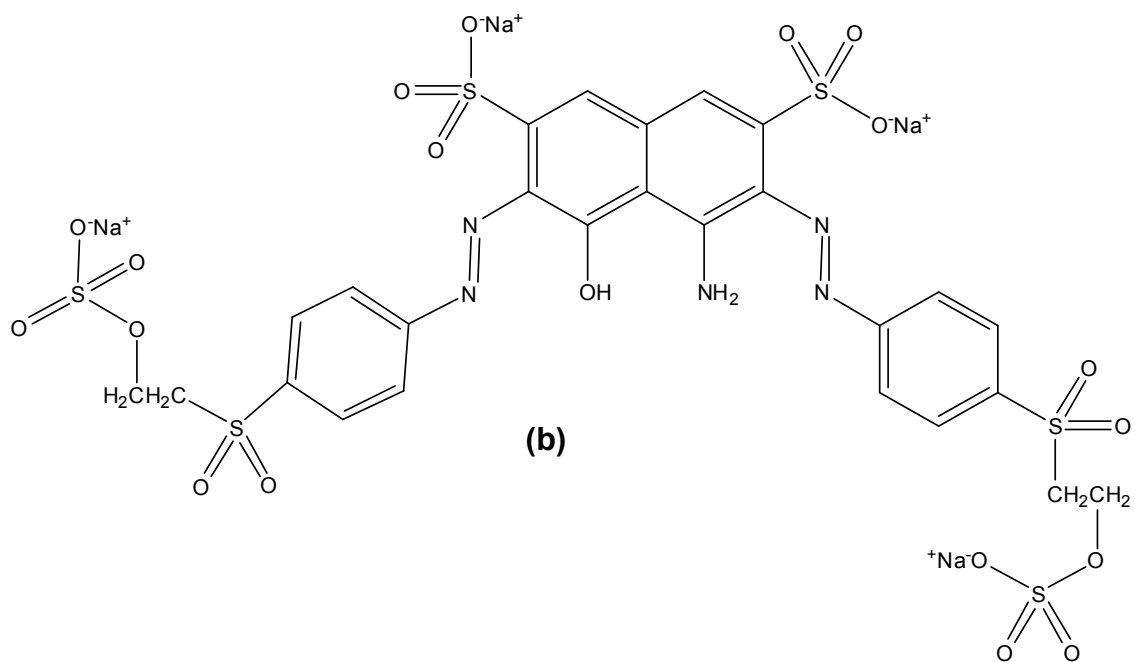
Tabela 5 – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Z (cm)	Q (mL min <sup>-1</sup> )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida (mg g <sup>-1</sup> )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
10	3	4	570	330	510	12,98	18,95	35,91
15	3	4	420	270	330	12,13	13,93	33,07
20	3	4	360	210	210	10,00	9,45	26,36
15	1	4	120	60	120	8,11	3,90	16,32
15	6	4	630	510	450	13,00	15,47	34,63
15	6	8	330	330	330	11,00	14,30	31,24

Figura 18 – Estrutura química do (a) Indigo Carmim e do (b) Reactive Black 05.



(a)



(b)

Figura 19 – Algumas possíveis interações entre Quitosana e IC.

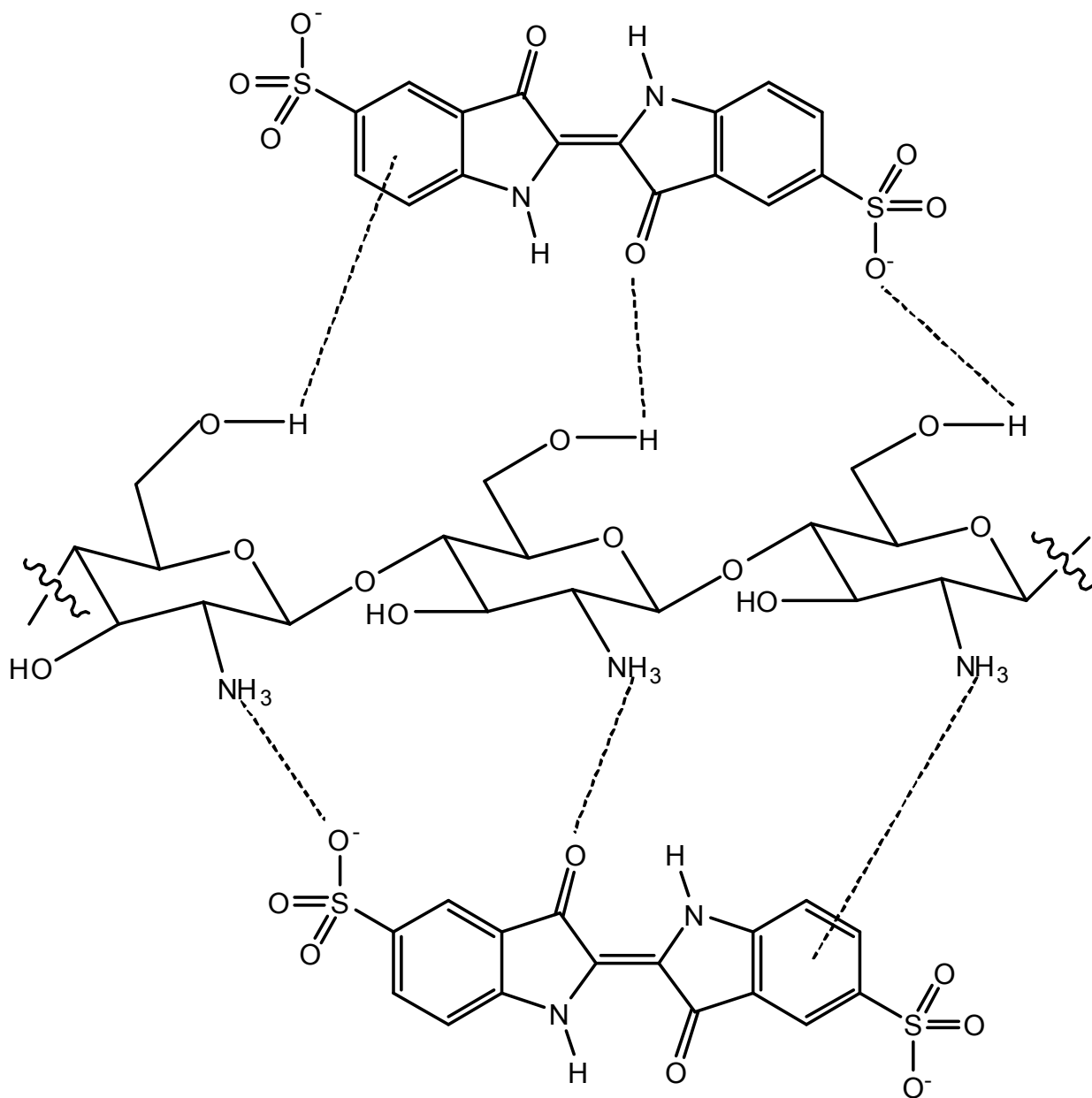
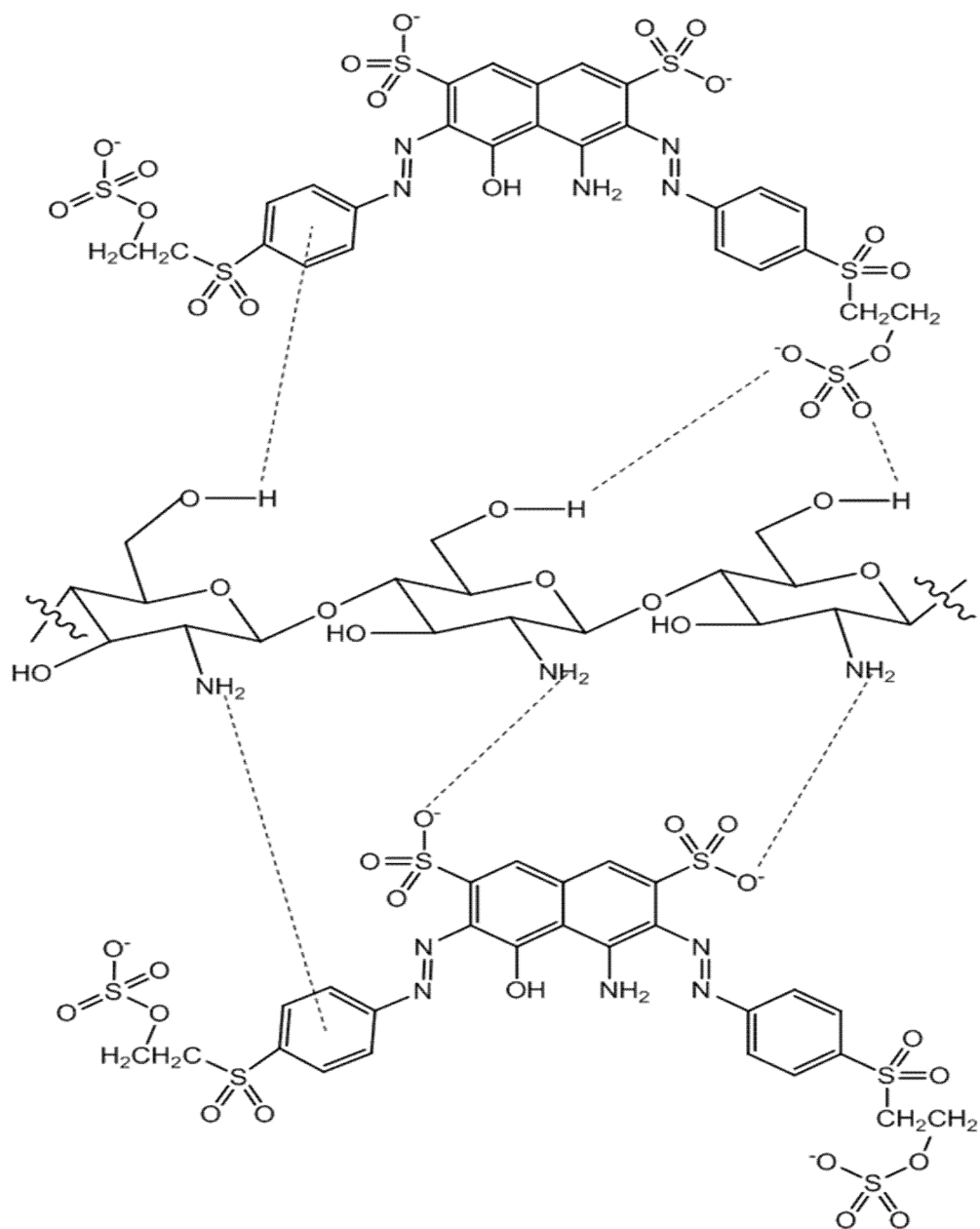


Figura 20 – Algumas possíveis interações entre Quitosana e RB05



Nota-se que a quantidade adsorvida do Reactive Orange 16 em quitosana é maior que as quantidades adsorvidas do IC e do RB05 (Tabelas 5). O RO16 tem um tamanho de molécula menor do RB05 e não é tão maior que IC. Comparando-se as estruturas químicas do RO16 e do IC (Figuras 18a e 21) é possível que ocorra mais possibilidades de interação do RO16 com quitosana (Figura 22), pois uma vez que a estrutura desta molécula apresenta extensão de conjugação maior e, conseqüentemente, uma distribuição de carga por toda molécula, facilitando assim a interação com quitosana.

Os autores Sivakumar e Palanisamy (2009a e b) afirmam que moléculas mais volumosas adsorvem em uma quantidade menor que moléculas menos volumosas para as mesmas condições experimentais. Isto pode justificar a maior quantidade adsorvida do RO16 em quitosana comparando com o RB05 (Figuras 18b e 21). Já que ambos possuem estruturas com grande possibilidades de interação com quitosana.

Figura 21 - Estrutura química do Reactive Orange 16.

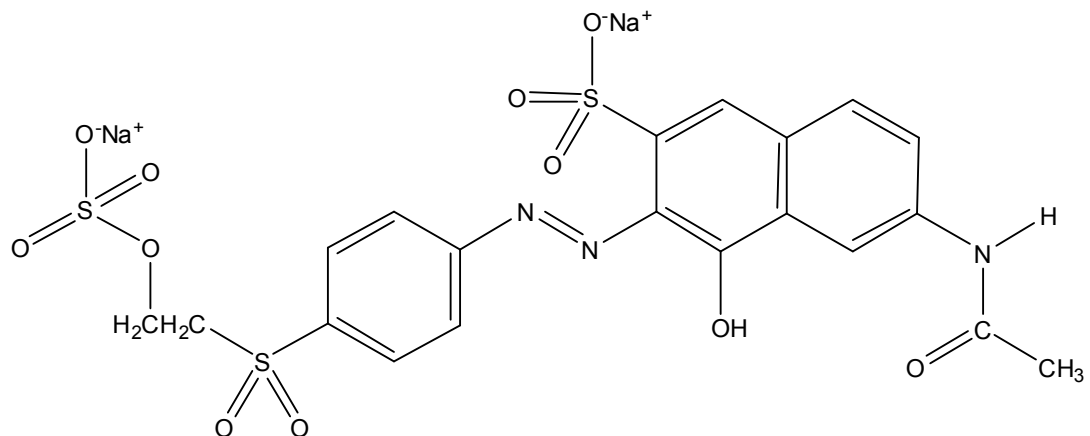
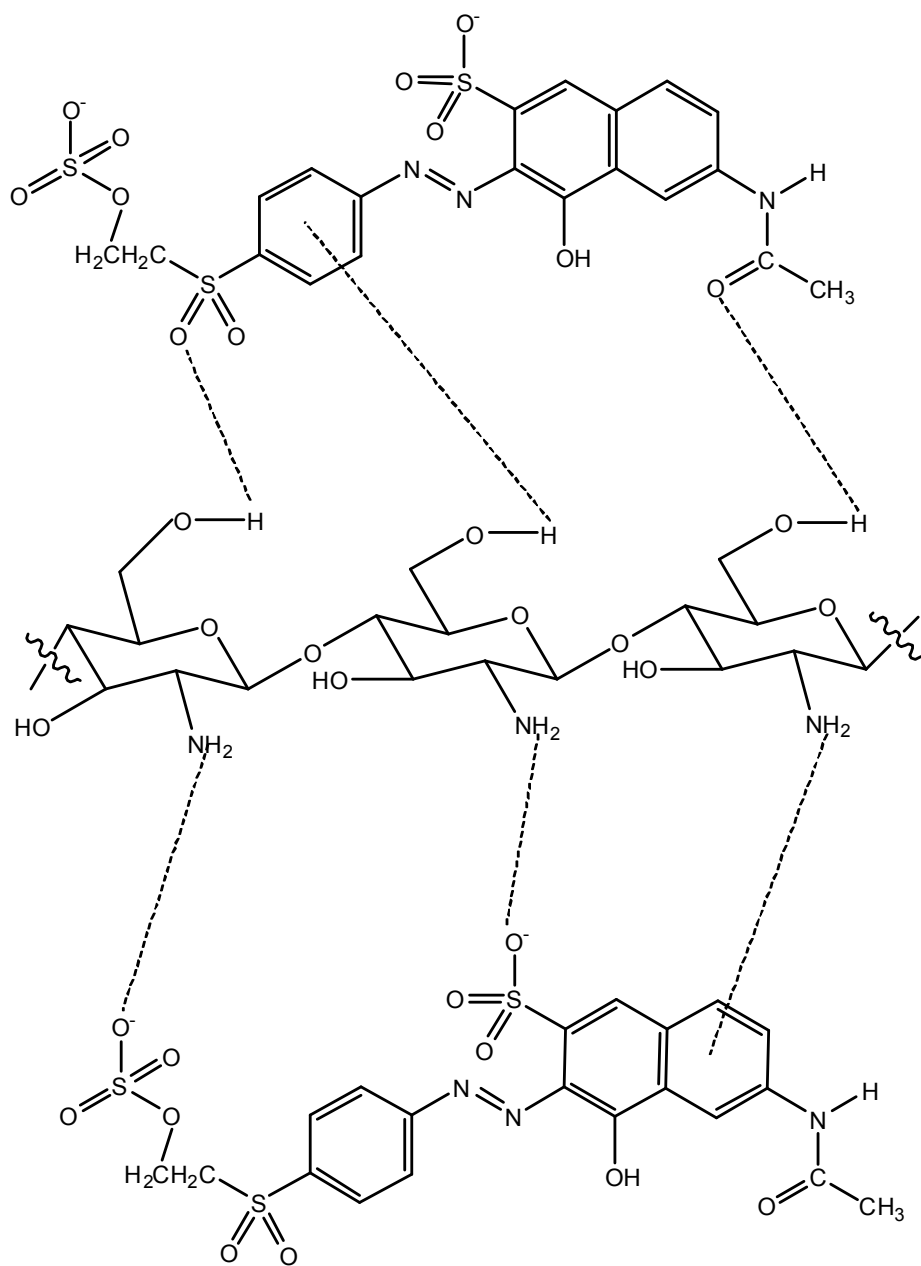


Figura 22 – Algumas possíveis interações entre Quitosana e RO16.

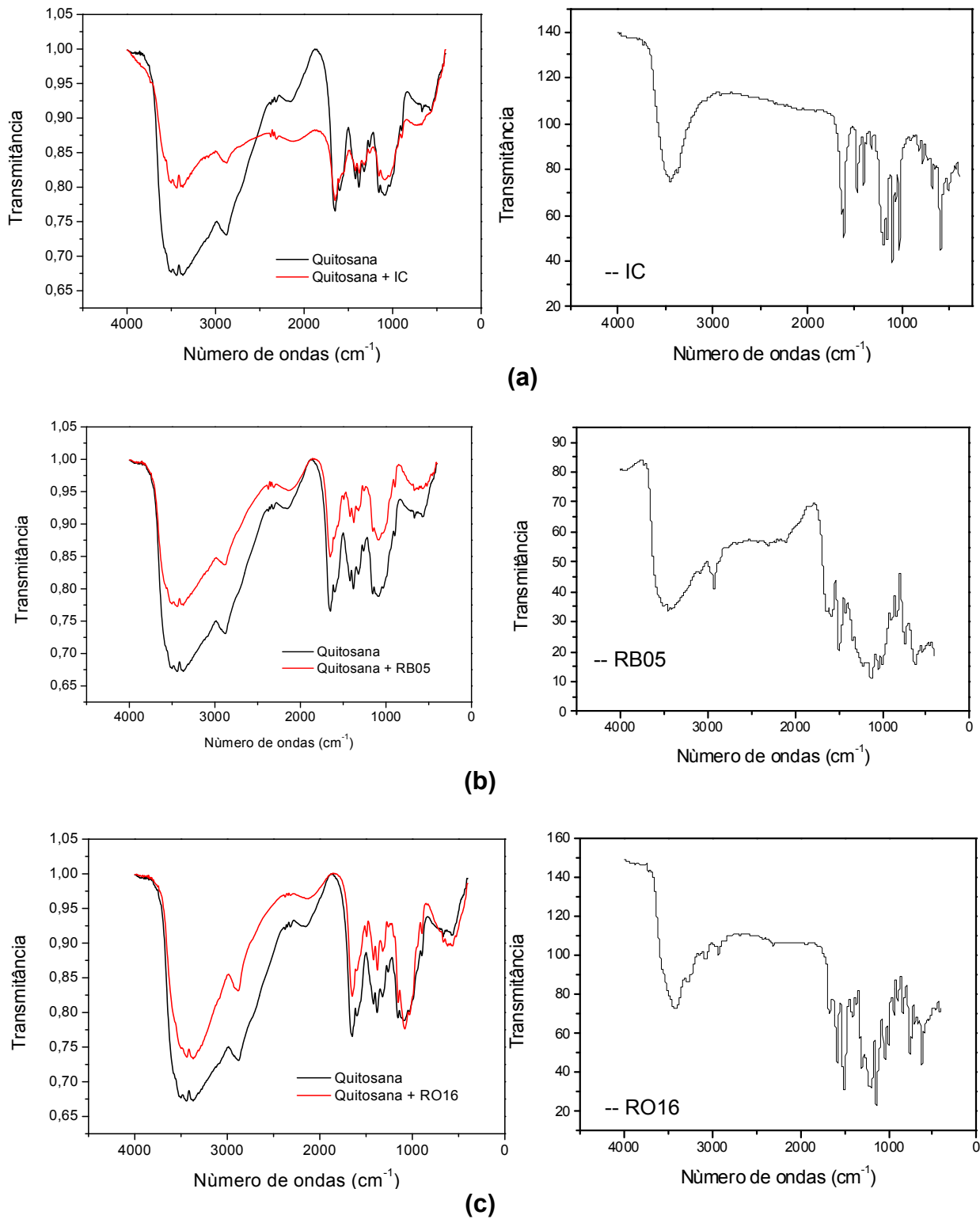




A partir dos espectros de infravermelho foi mostrado que os corantes (IC, RB05 e RO16) estavam presentes na superfície da quitosana (Figura 23).

O espectro de infravermelho da quitosana (Figura 23) apresentou as seguintes bandas características: estiramento axial de -OH entre 3406 e 3426 $\text{cm}^{-1}$ , sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C=O de amida por volta de 1655  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação angular de N-H em aproximadamente 1599  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação axial de -CN de amida por volta de 1421  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação angular simétrica de CH<sub>3</sub> em 1379  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação axial de -CN de grupos amino entre 1323 a 1379  $\text{cm}^{-1}$  e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 897 a 1153  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas foram muito semelhantes às encontradas na literatura (PRADO *et al.*, 2004). Nota-se que para os três espectros (Figuras 23a, 23b e 23c) obtidos, a intensidade das bandas diminuiu quando o corante estava adsorvido na quitosana, sugerindo que a superfície de quitosana foi recoberta pelos corantes. Nota-se também para os três espectros (Figuras 23a, 23b e 23c) obtidos, que não apresentaram bandas características dos corantes, quando estes estavam adsorvidos na quitosana. Isso se deve a grande intensidade das bandas da quitosana que se sobrepõem a do corante.

Figura 23 - Espectros do infravermelho da quitosana e (a) quitosana-IC e IC; (b) quitosana-RB05 e RB05; (c) quitosana-RO16 e RO16.

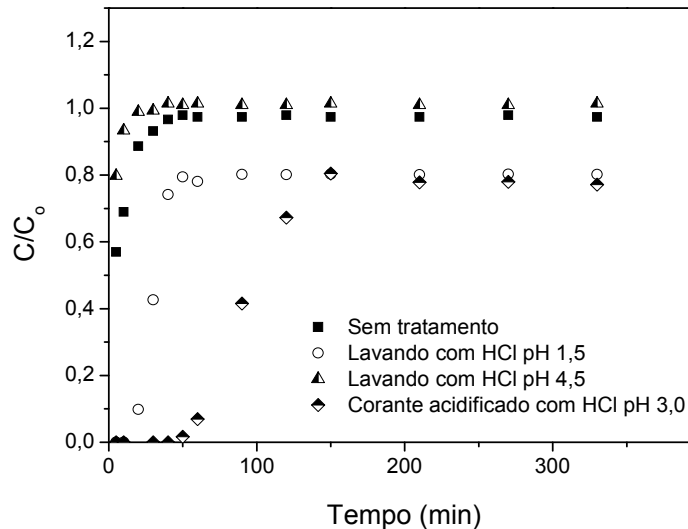


### 5.1.2 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA ADSORÇÃO DE CORANTES EM ESCAMA DE PEIXE

Inicialmente os experimentos de adsorção dos corantes em escama de peixe foram feitos sem nenhum tratamento na superfície da escama. Os resultados não foram satisfatórios, pois rapidamente saturava (em 90 min) gerando uma curva de ruptura pouco estendida, Figura 24 (sem tratamento). Diversos tratamentos na superfície da escama foram feitos com a finalidade de melhorar a capacidade de adsorção, sabendo-se que quanto maior a capacidade de adsorção, maior é o tempo de saturação nas mesmas condições operacionais.

O primeiro tratamento foi lavar a escama de peixe (que já estava empacotada na coluna) com uma solução de HCl com pH de 4,5; o tempo de saturação continuou o mesmo de 90 min. Outro tratamento foi feito lavando a escama de peixe com uma solução de HCl com pH de 1,5, o tempo de saturação ficou em torno de 60 min; sugerindo que a capacidade de adsorção do sólido diminuiu. Outra forma encontrada para melhorar o processo de adsorção dos corantes na escama foi acidificar a solução aquosa de corante. Três valores de pHs foram testados 1,0; 2,0 e 2,5. Nenhum desses pHs foi possível proceder o experimento, pois a escama tornava-se gelatinosa e ocorria a obstrução da coluna. Só em pH 3,0 foi possível realizar experimentos confiáveis com relação a capacidade de adsorção da escama. O tempo de saturação alcançado foi de 270 min e uma curva de saturação estendida foi obtida (Figura 24).

Figura 24 - Curvas de ruptura para adsorção Índigo Carmim em escama de peixe para diferentes tratamentos (concentração inicial de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , 3 cm altura do leito, vazão =  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , temperatura de  $298 \pm 1\text{K}$ ).



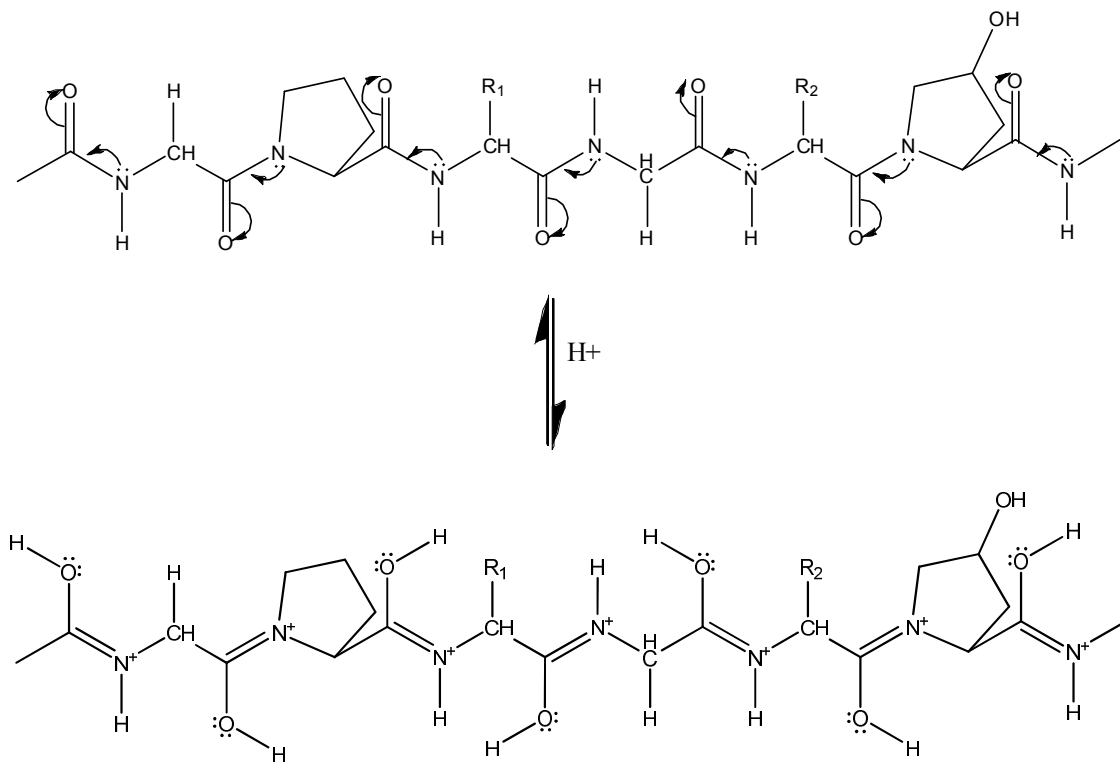
A partir daí os experimentos foram feitos com soluções de corante acidificado com HCl em pH= 3,0, o qual se mostrou muito eficiente para o processo de adsorção. Assim, a escama de peixe foi denominada de escama de peixe acidificada. Com isso, é interessante entender como a escama se comporta quimicamente em meio ácido.

A composição da escama de peixe já foi discutida anteriormente no item 3.5 e com base nesta composição é possível entender que em meio ácido a escama de peixe pode ser alterada. Segundo Zanaboni *et al.* (2000), as fibrilas não se formam em meio ácido, isso porque as forças de interação entre as triplas hélices são rompidas. Só, em condições de pH e força iônica próximos ao fisiológico que há formação de fibrilas.

Quando não há formação da fibrila, há exposição da tripla hélice e, conseqüentemente, os aminoácidos ficam mais propícios a sofrerem reações químicas.

Em meio ácido, a escama de peixe provavelmente ficou carregada positivamente, de acordo com a seguinte reação:

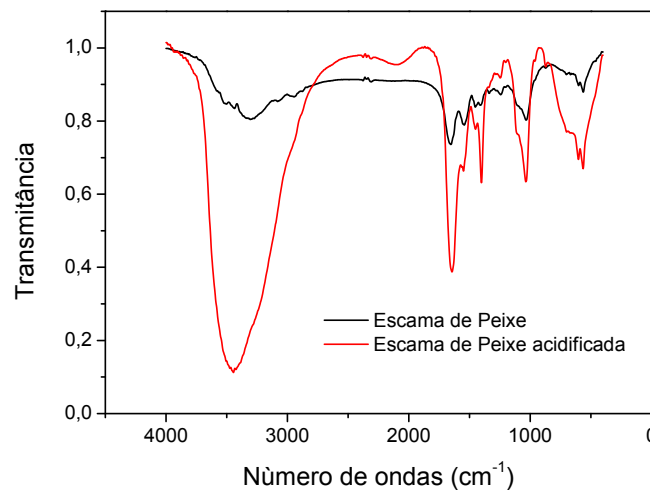
Figura 25 - Reação esquemática da escama de peixe em meio ácido.



Nota-se que a partir desta acidificação, além do surgimento de cargas positivas na superfície, a quantidade de hidroxila também aumentou. Isto pode ser comprovado na análise dos espectros de infravermelho da escama de peixe e da escama de peixe após acidificação (Figura 26). As bandas de absorção características da escama de peixe são:  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento da ligação O-H; três bandas em  $1653$ ,  $1567$  e  $1242\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às amidas I, II e III da estrutura do colágeno,

respectivamente; bandas de absorção em 600 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao modo vibracional dos íons fosfatos na rede da hidroxiapatita (SANTOS *et al.*, 2009). Após a acidificação, a intensidade das bandas aumentou, principalmente, em 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 26 - Espectros do infravermelho da escama de peixe e da escama de peixe após acidificação.

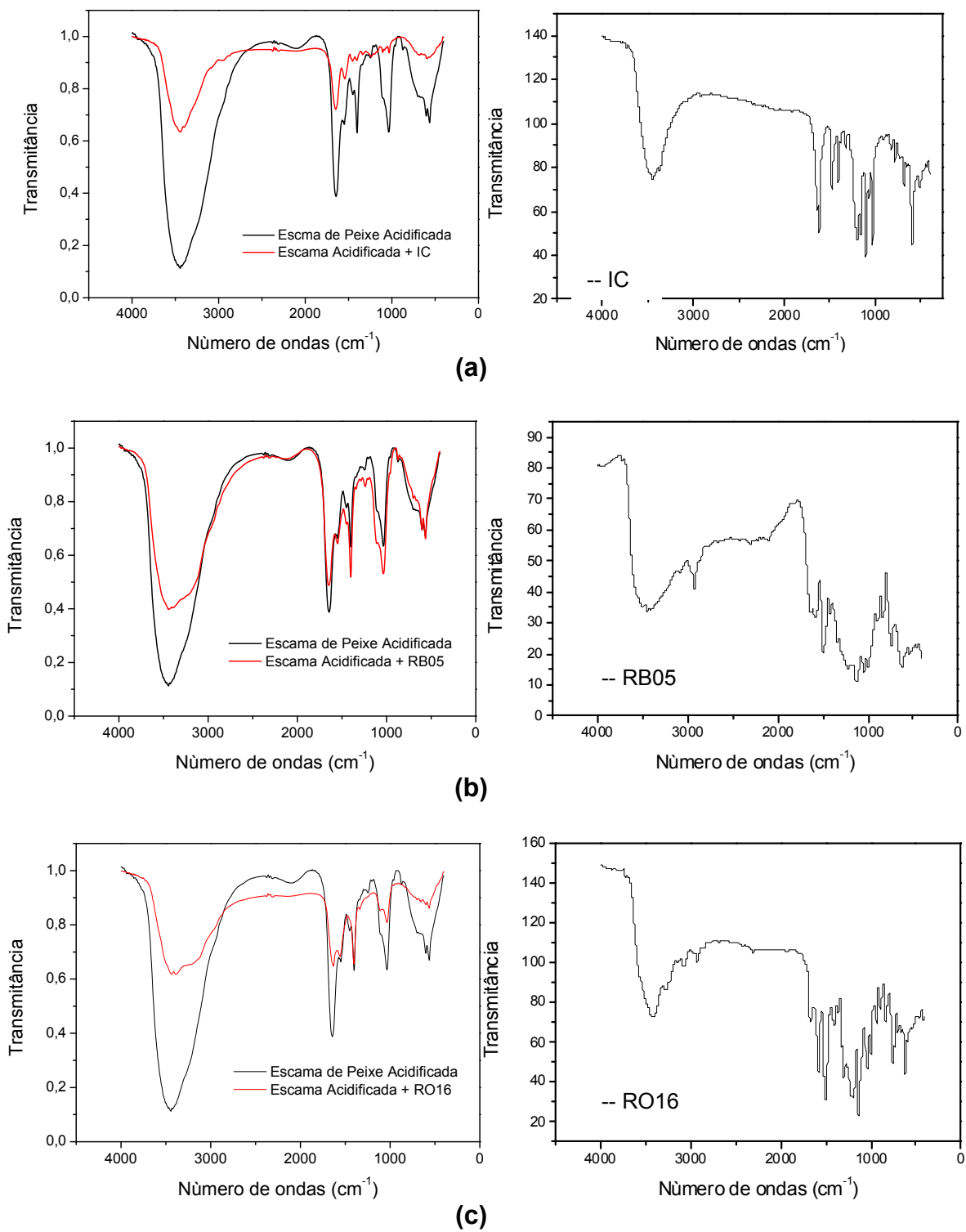


A Figura 27 mostra os espectros do infravermelho da escama de peixe acidificada e (a) escama acidificada-IC; (b) escama acidificada-RB05; (c) escama de peixe acidificada-RO16. Nota-se que para os três espectros (Figuras 27a, 27b e 27c) obtidos as intensidades das bandas da escama diminuíram quando o corante estava adsorvido na mesma, sugerindo também que a superfície da escama acidificada foi recoberta pelos corantes. Nota-se também para os três espectros (Figuras 27a, 27b e 27c) obtidos que não apresentaram bandas características dos corantes, quando estes

estavam adsorvidos na escama de peixe acidificada. Isso se deve também a grande intensidade das bandas da escama de peixe acidificada que se sobrepõem a do corante. Vale salientar que o pH de todas as soluções dos corantes foram ajustados para o pH = 4,0, e que após este ajuste foi verificada que suas respectivas bandas de absorção na região do ultravioleta-visível, permaneceram inalteradas.

Pode-se observa que na Figura 27a as duas bandas de absorção características 1567 e 1242  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às amidas II e III da estrutura do colágeno, respectivamente, desapareceram quando a superfície da escama acidificada foi recoberta pelo IC, sugerindo que houve uma interação química.

Figura 27 - Espectros do infravermelho da escama de peixe acidificada e (a) escama acidificada-IC e IC; (b) escama acidificada-RB05 e RB05; (c) escama acidificada-RO16 e RO16.





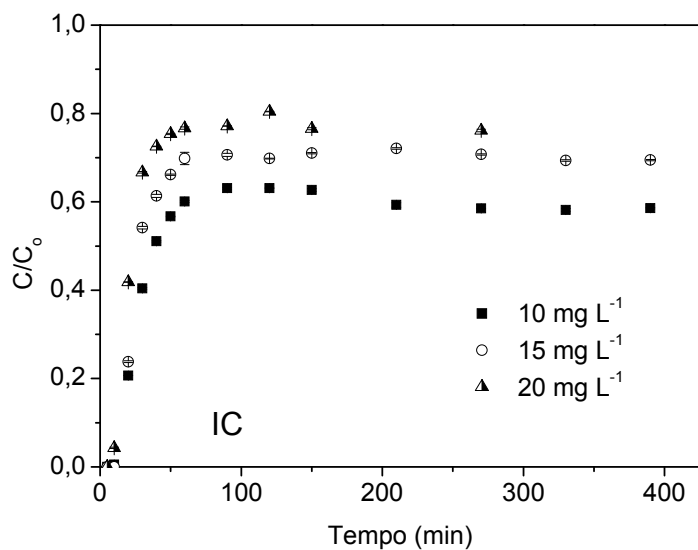
Os resultados a seguir mostram a curva de ruptura obtida após experimentos de adsorção dos corantes em escama de peixe acidificada.

#### Efeito da concentração inicial ( $C_0$ )

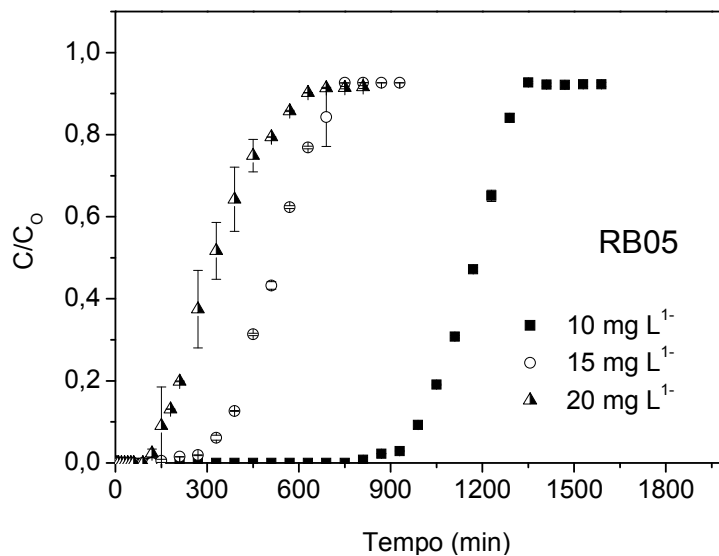
Experimentos foram realizados em diferentes concentrações iniciais para examinar o desempenho da adsorção do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada. As curvas de ruptura obtidas alterando as concentrações iniciais dos corantes (10, 15 e 20 mg L<sup>-1</sup>), a 3 cm de altura de leito e 4 mL min<sup>-1</sup> de vazão são mostradas na Figura 28.

A mudança na concentração inicial do IC, RB05 e RO16 tem um efeito significativo na curva de ruptura, como ilustrado na Figura 28a, 28b e 28c, respectivamente. Quanto maior a concentração inicial de alimentação, mais acentuada é a inclinação da curva de ruptura e menor é o tempo de saturação. Estes resultados demonstram que a mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação e o tempo de saturação, ou em outras palavras, o processo de difusão é dependente da concentração (GOEL *et al.*, 2005). Este fato está provavelmente associado à disponibilidade de locais de adsorção ao redor ou no interior das partículas do adsorvente, capaz de capturar o corante no tempo de retenção suficiente. Numa segunda fase, com a ocupação gradual destes locais, a captação se torna menos eficaz, mas a coluna ainda será capaz de acumular adsorvato, embora com uma eficiência progressivamente mais baixa (SINGH; PANT, 2006). Tomando o desempenho da coluna de adsorção em conta, a menor concentração de entrada de corante resultou em melhor desempenho.

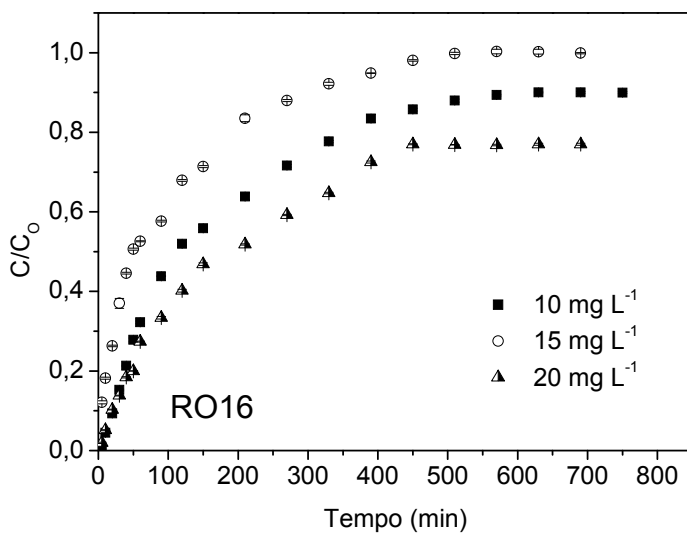
Figura 28 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes concentrações iniciais (3 cm de altura do leite, vazão de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura de  $298 \pm 1\text{K}$ ).



(a)



(b)



(c)

A quantidade adsorvida do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada junto com os tempos de saturação para os parâmetros já citados estão listados na Tabela 6. As conclusões a partir da Tabela 6 são semelhantes às aquelas já obtidas para Tabela 2.

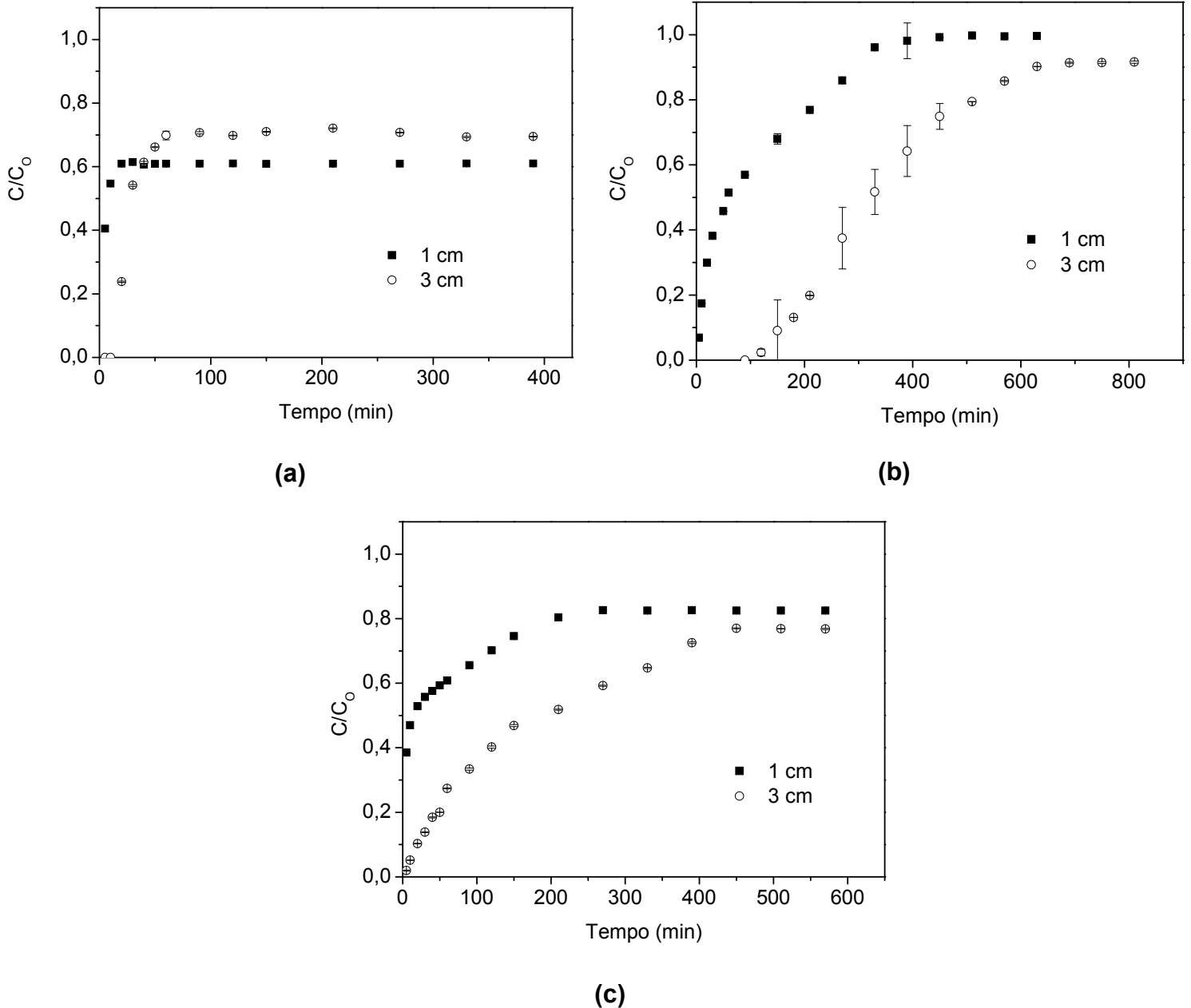
Tabela 6 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais ( $298 \pm 1$  K).

$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Z$ (cm)	$Q$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
10	3	4	330	1410	630	12,23	86,83	25,77
15	3	4	270	750	510	14,05	58,56	18,88
20	3	4	150	690	450	9,87	51,26	13,39

#### Efeito da altura do leito (Z)

Experimentos também sobre o efeito da altura do leito para a adsorção do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada foram realizados em 1 e 3 cm na concentração de alimentação constante de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e na vazão constante de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ . As curvas de ruptura destes experimentos são dadas na Figura 29a, 29b e 29c, respectivamente. Pode-se observar que o tempo de saturação aumentou com o aumento da altura do leito. Isto pode ser devido a um aumento na superfície de contato, como também devido à quantidade de adsorvente empacotado na coluna e com isso o número de sítios disponíveis de adsorção é maior. (LODEIRO *et al.*, 2006).

Figura 29 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes alturas de leito (concentração de corante inicial = 15 mg L<sup>-1</sup>, vazão de 4 mL min<sup>-1</sup> e temperatura de 298 ± 1K).



A altura do leito afeta fortemente o volume de solução tratada ou volume de transferência. O aumento da altura da coluna aumentou o volume tratado devido ao

aumento do tempo de contato, como já descrito anteriormente. No tempo de contato relativamente mais baixo (menor altura), a curva torna-se mais íngreme mostrando o rápido esgotamento do leito fixo, Figura 29 (SINGH; PANT, 2006).

A quantidade adsorvida do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada junto com os tempos de saturação para os parâmetros já citados estão listados na Tabela 7. As conclusões a partir da Tabela 7 são semelhantes às aquelas já obtidas para Tabela 3.

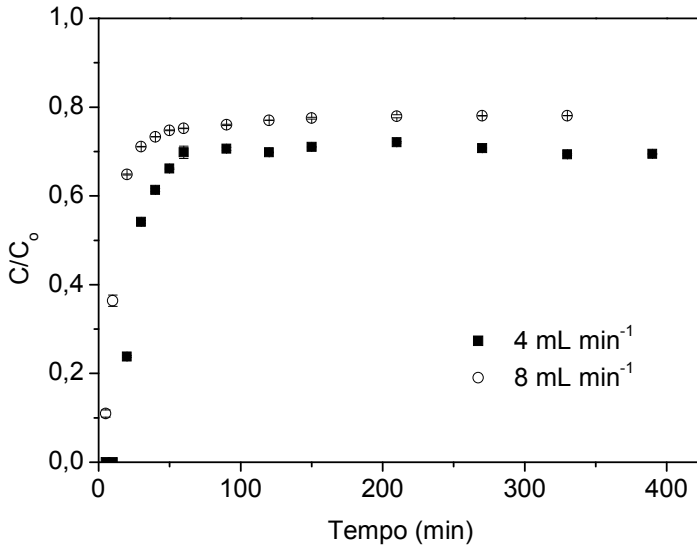
Tabela 7 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes alturas de leito ( $298 \pm 1$  K).

$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Z$ (cm)	$Q$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
15	1	4	60	390	270	7,81	45,88	11,74
15	3	4	270	750	510	14,05	58,56	18,88

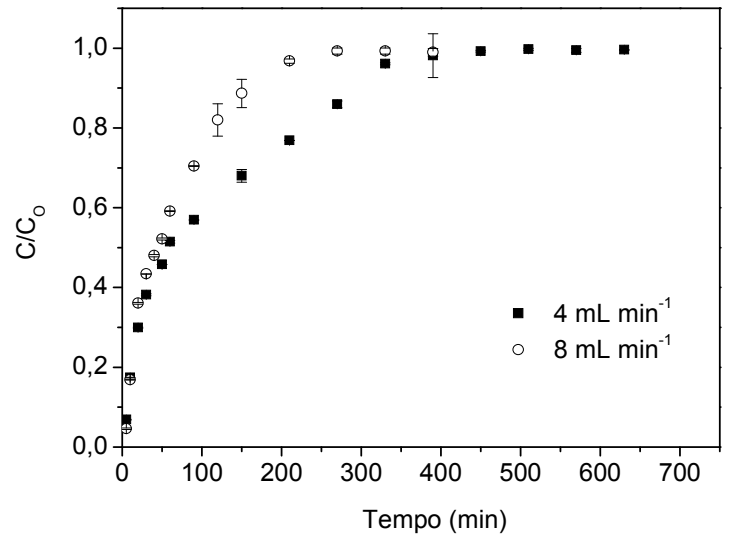
#### Efeito da vazão (Q)

Figura 30 mostra as curvas de ruptura obtidas para adsorção do IC (Figura 30a), RB05 (Figura 30a) e RO16 (Figura 30a) em escama de peixe acidificada para diferentes taxas de fluxo ( $4$  e  $8 \text{ mL min}^{-1}$ ), enquanto a altura do leito e a concentração inicial do corante foram mantidas constantes a  $3 \text{ cm}$  e  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

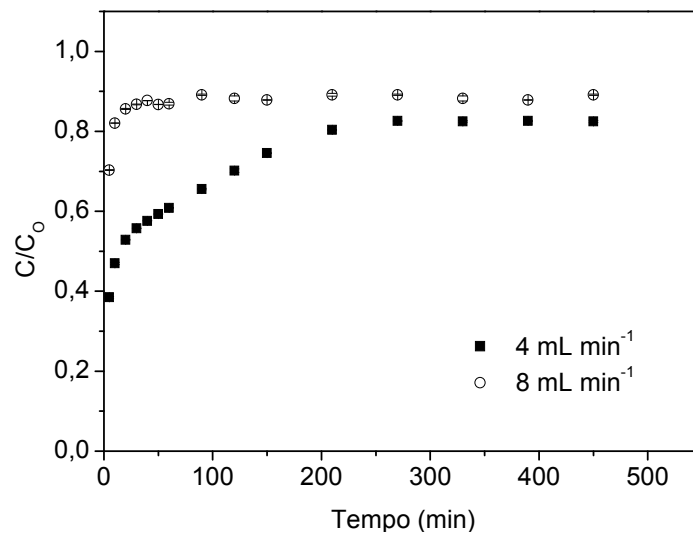
Figura 30 - Curvas de ruptura para adsorção do IC (a), RB05 (b) e RO16 (c) em escama de peixe acidificada nas diferentes vazões (concentração de corante inicial =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , altura de leito de 3 cm e temperatura de  $298 \pm 1 \text{ K}$ ).



(a)



(b)



(c)

Como esperado, os resultados da Figura 30 mostram que a adsorção do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada depende da taxa de fluxo. Na mais baixa

taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ), a curva de ruptura mostra que o tempo de saturação foi maior, resultando na utilização eficiente do leito, que por sua vez resultou em uma melhor quantidade adsorvida (Tabela 8). Com o aumento da vazão, a curva de ruptura tornou-se mais íngreme com uma menor zona de transferência de massa.. Este comportamento pode ser devido ao tempo de residência insuficiente do corante na coluna (LODEIRO *et al.*, 2006).

A quantidade adsorvida do IC, RB05 e RO16 em escama de peixe acidificada junto com os tempos de saturação para os parâmetros já citados estão listados na Tabela 8. As conclusões a partir da Tabela 8 são semelhantes àquelas já obtidas para Tabela 4.

Tabela 8 - Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes vazões ( $298 \pm 1 \text{ K}$ ).

$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Z (cm)	Q ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
15	3	4	270	750	510	14,05	58,56	18,88
15	3	8	210	270	90	3,42	34,85	10,27

### **Comparação entre os Corantes Adsorvidos em Quitosana**

Observando os dados das quantidades adsorvidas dos corantes em escama de peixe acidificada das Tabelas 9, nota-se que o RB05 (Tabela 9) possui a maior quantidade adsorvida. Como já visto anteriormente, dentre os corantes estudados o RB05 tem a maior quantidade de sítios carregados negativamente, isto provavelmente

deve influenciar no seu processo de adsorção na escama de peixe acidificada que está carregada positivamente. As Figuras 31, 32 e 33 mostram as possibilidades de interação entre os corantes e a escama de peixe acidificada.

Tabela 9 – Dados dos parâmetros da coluna obtido para IC, RB05 e RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Z (cm)	Q ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tempo de Saturação (min)			Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
			IC	RB05	RO16	IC	RB05	RO16
10	3	4	330	1410	630	12,23	86,83	25,77
15	3	4	270	750	510	14,05	58,56	18,88
20	3	4	150	690	450	9,87	51,26	13,39
15	1	4	60	390	270	7,81	45,88	11,74
15	3	8	210	270	90	3,42	34,85	10,27



Figura 31 – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e IC.

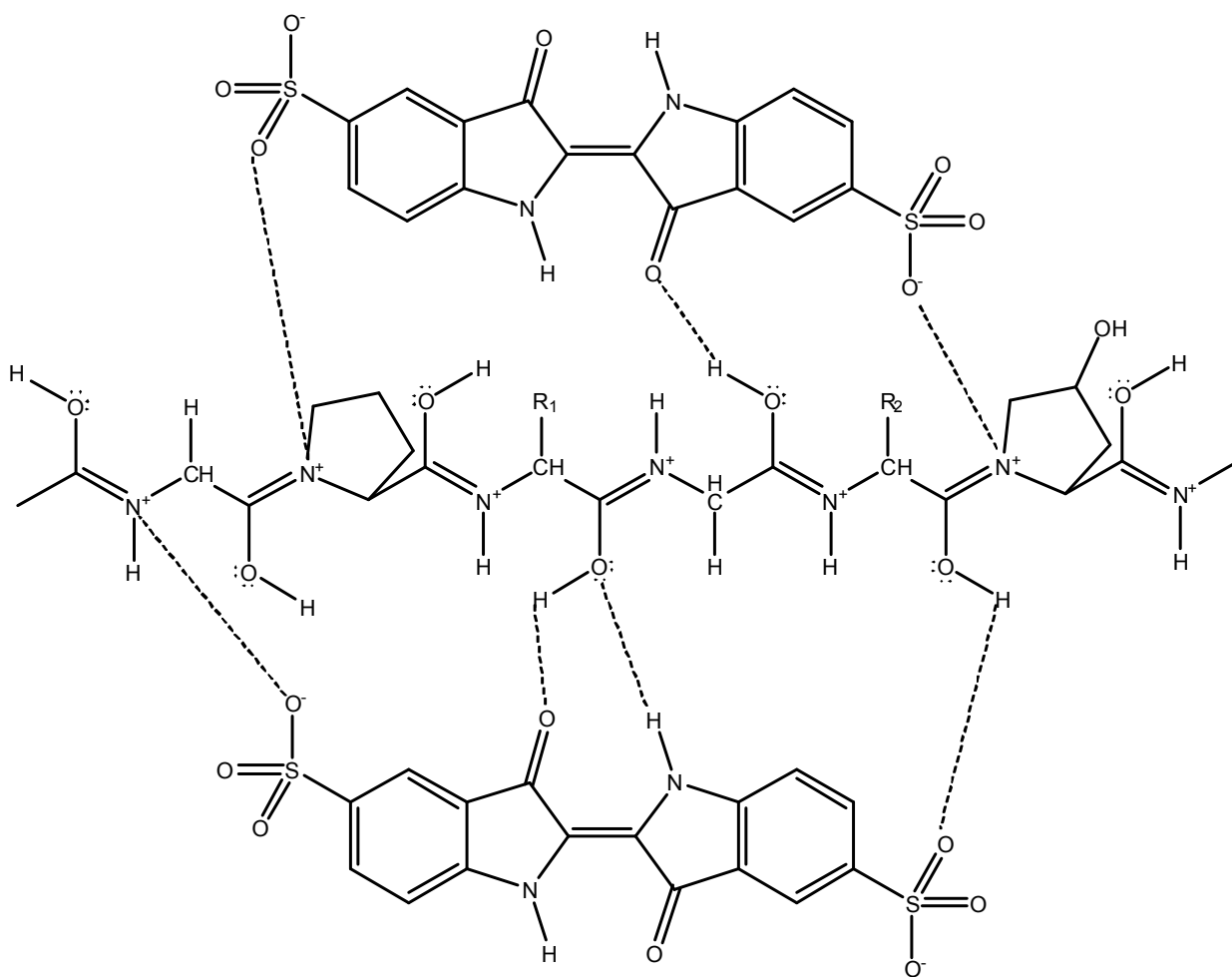


Figura 32 – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e RO16.

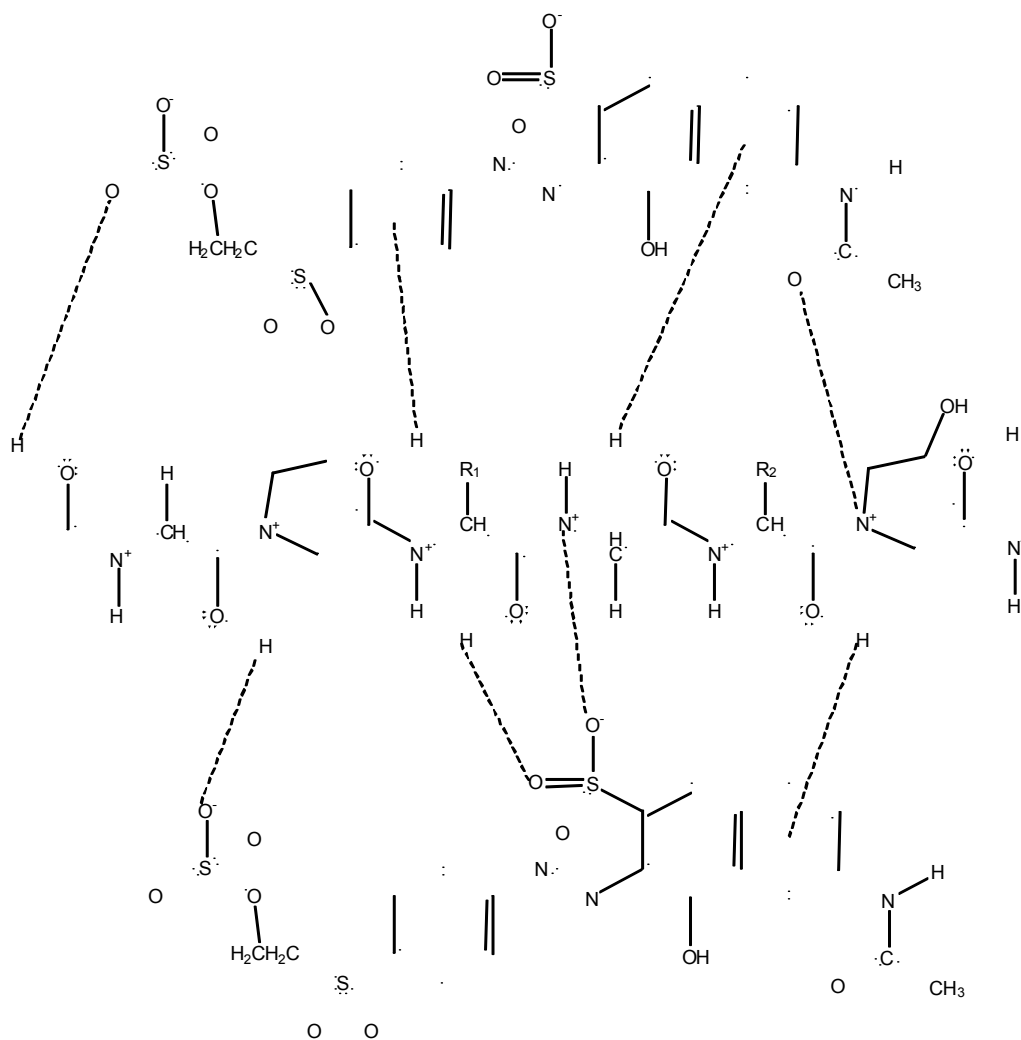
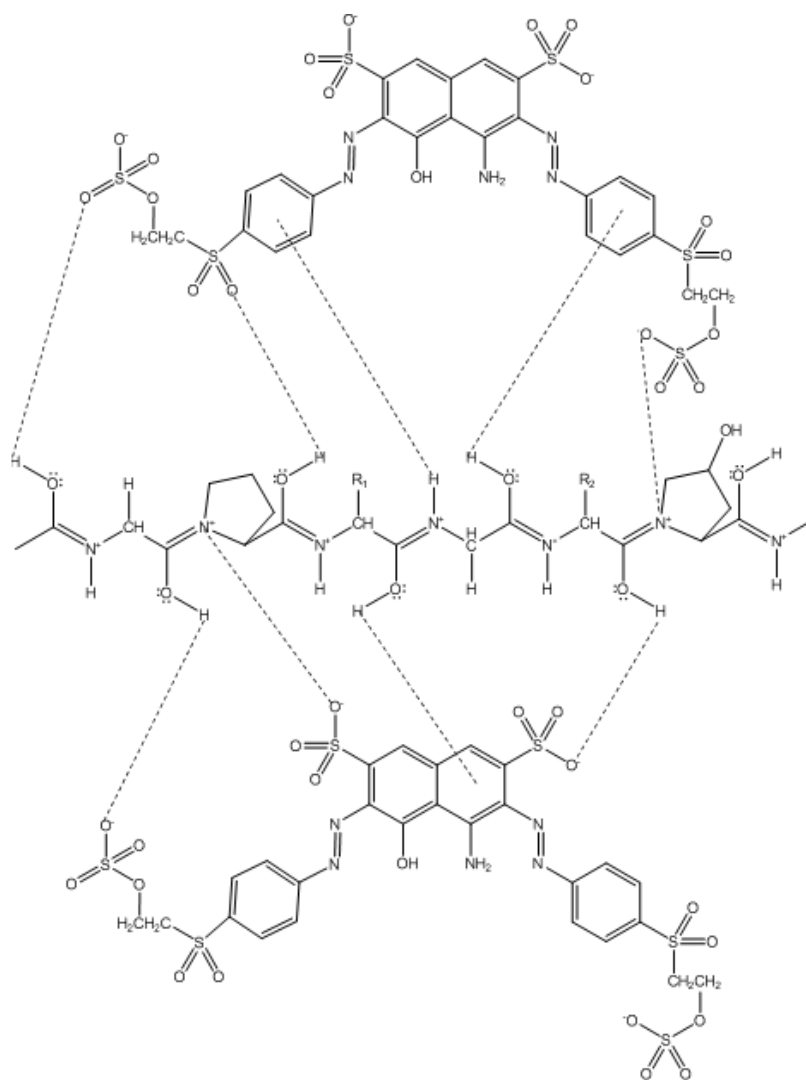


Figura 33 – Algumas possíveis interações entre escama de peixe acidificada e RB05.



### **Comparação entre os Adsorventes**

Quando se compara os resultados da quantidade adsorvida dos corantes em quitosana (Tabelas 5) e em escama de peixe acidificada (Tabelas 9), pode-se dizer que a quitosana teve uma capacidade adsorviva maior (com uma variação de 10-20%), a exceção do RB05, que teve uma quantidade adsorvida em escama de peixe acidificada em torno de 80% maior que em quitosana. Isto mostra que é devido a uma característica particular do RB05 e, além disso, é possível que formato do poro, que é mais largo e raso, e o tamanho do poro da escama de peixe acidificada, que é maior que a do quitosana (escama de peixe acidificada 113,12Å e quitosana 84,24Å), possa contribuir com a adsorção do RB05 neste sólido.

Os sólidos têm superfícies diferentes, mas há uma diferença muito interessante para a superfície da quitosana, pois ela possui uma porção hidrofóbica. A quitosana que foi utilizada neste trabalho tem um grau de desacetilação em torno de 80%, isto implica que ainda há muitos grupos acetil em sua superfície, propiciando interações hidrofóbicas também, segundo Prado *et al.*, 2004. Já a escama de peixe acidificada possui um caráter mais hidrofílico, pois segundo Nelson e Cos (2005) a glicina não contribui para interações hidrofóbicas, isto é importante, porque a glicina representa mais de um terço dos aminoácidos presentes na escama (SANTOS *et al.* 2009). E também a hidroprolina deve contribuir com uma porção hidrofílica, segundo Nelson e Cos (2005). Isto pode sugerir que o RB05 tenha uma maior preferência pelo sólido com caráter mais hidrofílico. Enquanto os outros corantes interagem preferencialmente com a quitosana.

### 5.1.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DOS CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO

#### Quitosana

As Tabelas 10, 11 e 12 mostram os parâmetros dos Modelos de Thomas, Adams-Bhart, Yan e Yoon-Nelson para adsorção de Índigo Carmim, Reactive Black 05, Reactive Orange 16 em quitosana, respectivamente.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Índigo Carmim** em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$q_T$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_{TH}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	9,4	1,6	0,914
15	3	4	10,1	0,3	0,815
20	3	4	1,6	1,3	0,940
15	1	4	11,4	0,2	0,942
15	6	4	10,0	0,7	0,961
15	3	8	5,8	1,4	0,937
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$N_0$ (mg/L)	$k_{AB}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	3677	$1,6 \times 10^{-3}$	0,914
15	3	4	3977	$0,4 \times 10^{-3}$	0,815
20	3	4	629	$1,4 \times 10^{-3}$	0,940
15	1	4	45008	$0,05 \times 10^{-3}$	0,942
15	6	4	4299	$0,8 \times 10^{-3}$	0,961
15	3	8	250	$13,8 \times 10^{-3}$	0,937
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$q_Y$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_Y$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	0,1	$4 \times 10^{-4}$	0,996
15	3	4	0,3	$1 \times 10^{-4}$	0,988
20	3	4	0,3	$1 \times 10^{-4}$	0,995
15	1	4	2,5	$1 \times 10^{-4}$	0,984
15	6	4	0,2	$3 \times 10^{-4}$	0,996
15	3	8	0,1	$6 \times 10^{-4}$	0,994
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$k_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	78,3	$1,62 \times 10^{-2}$	0,914
15	3	4	56,4	$0,50 \times 10^{-2}$	0,815
20	3	4	6,7	$2,51 \times 10^{-2}$	0,940
15	1	4	213,0	$0,67 \times 10^{-2}$	0,942
15	6	4	122,1	$1,12 \times 10^{-2}$	0,961
15	3	8	71,1	$2,05 \times 10^{-2}$	0,937

Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Black 5** em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do RB05 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>T</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	27	0,3	0,754
15	3	4	14	0,2	0,740
20	3	4	5	1,6	0,912
15	1	4	33	0,2	0,771
15	6	4	14	1,0	0,969
15	6	8	8	0,8	0,880
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do RB05 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>AB</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	10644	0,3 x 10 <sup>-3</sup>	0,754
15	3	4	5572	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,740
20	3	4	1922	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	0,912
15	1	4	13379	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,771
15	6	4	6274	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,969
15	6	8	3602	0,8 x 10 <sup>-3</sup>	0,880
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do RB05 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>Y</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>Y</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	0,04	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,961
15	3	4	0,16	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,973
20	3	4	0,24	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,991
15	1	4	0,25	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,952
15	6	4	0,16	5 x 10 <sup>-4</sup>	0,997
15	6	8	0,09	5 x 10 <sup>-4</sup>	0,990
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do RB05 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	τ (min)	k <sub>YN</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	227	0,3 x 10 <sup>-2</sup>	0,754
15	3	4	79	0,3 x 10 <sup>-2</sup>	0,740
20	3	4	20	3,2 x 10 <sup>-2</sup>	0,912
15	1	4	633	0,3 x 10 <sup>-2</sup>	0,771
15	6	4	178	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	0,969
15	6	8	102	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	0,880

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Orange 16** em quitosana em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

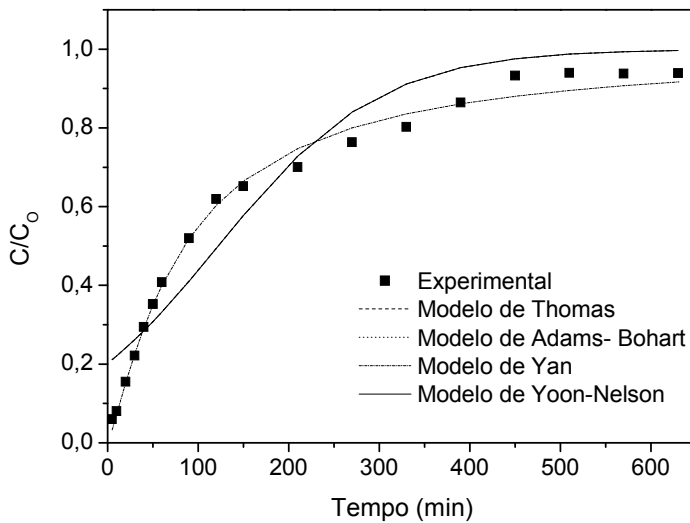
Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>T</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	15	0,4	0,904
15	3	4	13	0,3	0,820
20	3	4	7	0,3	0,835
15	1	4	32	0,2	0,818
15	6	4	12	0,8	0,973
15	6	8	8	0,6	0,889
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>AB</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	5841	4,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,904
15	3	4	5096	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,820
20	3	4	2775	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,836
15	1	4	12880	1,6 x 10 <sup>-4</sup>	0,818
15	6	4	5061	8,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,973
15	6	8	3507	6,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,889
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>Y</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>Y</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	7,3 x 10 <sup>-2</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,985
15	3	4	7,1 x 10 <sup>-2</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,983
20	3	4	8,8 x 10 <sup>-2</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,992
15	1	4	4,70 10 <sup>-2</sup>	0,4 x 10 <sup>-4</sup>	0,970
15	6	4	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,997
15	6	8	8,2 x 10 <sup>-2</sup>	4,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,998
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	τ (min)	k <sub>YN</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	124	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	0,904
15	3	4	72	4,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,820
20	3	4	30	5,7 x 10 <sup>-3</sup>	0,836
15	1	4	610	2,4 x 10 <sup>-3</sup>	0,818
15	6	4	144	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	0,973
15	6	8	100	8,4 x 10 <sup>-3</sup>	0,889



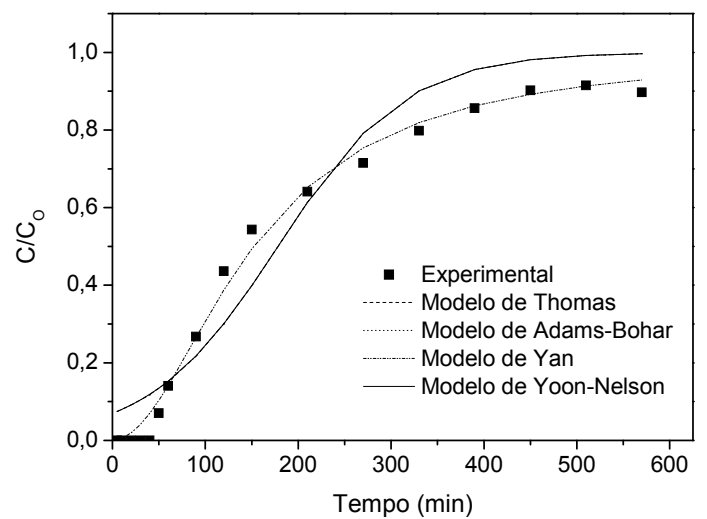
O critério adotado para escolha do melhor modelo foi o coeficiente de correlação ( $R^2 > 0,95$ ). Observando os coeficientes de correlação das Tabelas 10, 11 e 12 para os modelos de Thomas, de Adams-Bohart e Yoon-Nelson para a adsorção dos corantes IC, RB05 e do RO16 em quitosana, nota-se que a maioria dos coeficientes estão abaixo de 0,95. Isto indica que os modelos não se ajustaram aos dados experimentais. Já o modelo de Yan foi o que apresentou os melhores coeficientes de correlação ( $> 0,95$ ). Observando os coeficientes de correlação (Tabelas 10, 11 e 12) o melhor ajuste das curvas de ruptura, obtido em diferentes condições experimentais testadas tanto para o IC, o RB05 e o RO16 adsorvido em quitosana, foi alcançado com o modelo de Yan (Figura 34).

A Figura 34 mostra um exemplo dos perfis das curvas experimentais e dos modelos teóricos nas seguintes condições: altura do leito ideal (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).

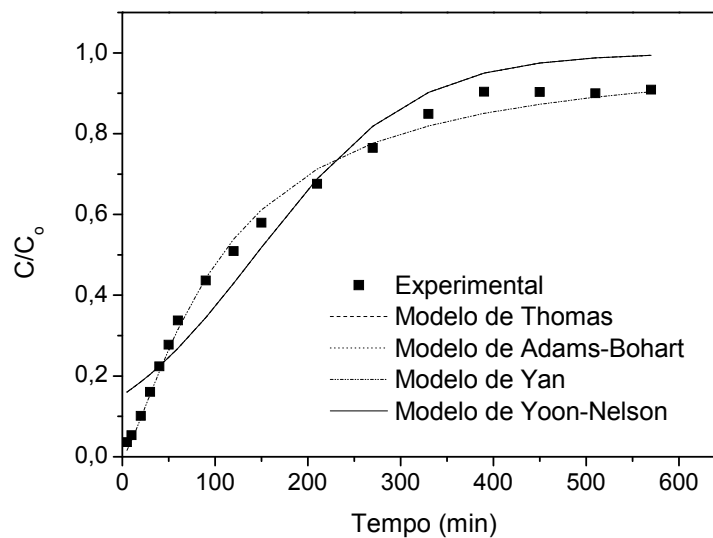
Figura 34 – Curvas de rupturas preditas e experimentais para (a) a adsorção de Índigo Carmim em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo (4 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (15 mg L<sup>-1</sup>), (b) a adsorção de Reactive Black 5 em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo (4 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (15 mg L<sup>-1</sup>), (c) a adsorção de Reactive Orange 16 em quitosana na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo (4 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (15 mg L<sup>-1</sup>).



(a)



(b)



(c)

Nota-se na Figura 34, que os perfis das curvas teóricas dos modelos de Yan, Thomas e Admas-Bohart são bem semelhantes. Isto é possível porque o modelo de Yan et. al. (2001) foi desenvolvido com base no modelo de Thomas que já teve como base o modelo de Admas-Bohart, superando a deficiência na previsão da concentração do efluente no tempo zero. Yan et. al. (2001) dizem que a forma da curva de ruptura pode decidir o número de colunas a serem utilizadas e o tempo de serviço da coluna. Se um modelo não descreve bem o desempenho de adsorção de uma coluna, o tempo de ruptura pode ser reduzido e mais colunas podem ser necessárias para montagem em grande escala.

### **Escama de Peixe Acidificada**

As Tabelas 13, 14 e 15 mostram os parâmetros dos Modelos de Thomas, Adams-Bhoart, Yan e Yoon-Nelson para adsorção de Índigo Carmim, Reactive Black 05, Reactive Orange 16 em escama de peixe acidificada, respectivamente.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Índigo Carmim** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão (298 ± 1 K).

Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do IC (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>T</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	5,9	0,8	0,553
15	3	4	8,8	0,5	0,599
20	3	4	4,5	3,8	0,819
15	1	4	12,0	0,3	0,513
15	6	4	7,7	2,0	0,987
15	3	8	1,2	0,5	0,571
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do IC (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>AB</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	7140	4 x 10 <sup>-4</sup>	0,553
15	3	4	5383	5 x 10 <sup>-4</sup>	0,599
20	3	4	2741	38 x 10 <sup>-4</sup>	0,819
15	1	4	7349	3 x 10 <sup>-4</sup>	0,513
15	6	4	4903	20 x 10 <sup>-4</sup>	0,987
15	3	8	716	5 x 10 <sup>-4</sup>	0,571
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do IC (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>Y</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>Y</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	0,1	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,845
15	3	4	0,2	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,874
20	3	4	0,3	3 x 10 <sup>-4</sup>	0,923
15	1	4	0,1	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,795
15	6	4	0,4	8 x 10 <sup>-4</sup>	0,996
15	3	8	0,2	4 x 10 <sup>-4</sup>	0,885
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do IC (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	T (min)	k <sub>YN</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	152,0	0,4 x 10 <sup>-2</sup>	0,5535
15	3	4	76,5	0,7 x 10 <sup>-2</sup>	0,5986
20	3	4	29,2	7,6 x 10 <sup>-2</sup>	0,8188
15	1	4	34,8	0,4 x 10 <sup>-2</sup>	0,5130
15	6	4	139,2	2,9 x 10 <sup>-2</sup>	0,9870
15	3	8	10,2	0,8 x 10 <sup>-2</sup>	0,5712

Tabela 14 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Black 5** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do RB05 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$q_T$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_{TH}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	90	1,2	0,998
15	3	4	61	0,8	0,998
20	3	4	54	0,6	0,990
20	1	4	38	0,7	0,976
20	1	8	24	1,4	0,978
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do RB05 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$N_0$ (mg/L)	$k_{AB}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	55175	$1,2 \times 10^{-3}$	0,998
15	3	4	37516	$0,8 \times 10^{-3}$	0,998
20	3	4	32924	$0,6 \times 10^{-3}$	0,990
20	1	4	24365	$0,7 \times 10^{-3}$	0,976
20	1	8	14414	$1,4 \times 10^{-3}$	0,978
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do RB05 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$q_Y$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_Y$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	-	-	-
15	3	4	$0,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,332
20	3	4	$10 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	0,347
20	1	4	$4,7 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,984
20	1	8	$3,7 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,989
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do RB05 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do Leito (cm)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$k_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3	4	-	-	-
15	3	4	131	$6,0 \times 10^{-2}$	0,000
20	3	4	175	$4,6 \times 10^{-2}$	0,000
20	1	4	87	$1,3 \times 10^{-2}$	0,976
20	1	8	51	$2,8 \times 10^{-2}$	0,978

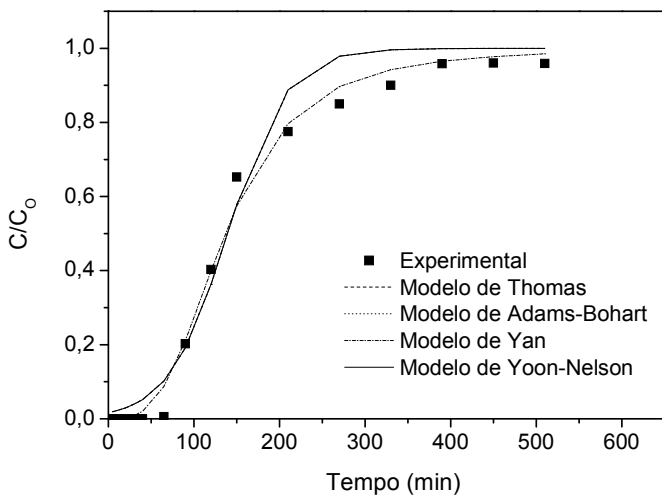
Tabela 15 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos dados da curva de ruptura para os modelos, para a adsorção do **Reactive Orange 16** em escama de peixe acidificada em diferentes concentrações iniciais do corante, altura do leito e vazão ( $298 \pm 1$  K).

Modelo de Thomas					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>T</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	13	0,9	0,959
15	3	4	8	1,0	0,980
20	3	4	37	0,3	0,951
20	1	4	1,4	0,3	0,956
20	1	8	93	0,3	0,624
Modelo de Adams-Bohart					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	N <sub>o</sub> (mg/L)	k <sub>AB</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	7812	9,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,959
15	3	4	5193	10 x 10 <sup>-4</sup>	0,980
20	3	4	22756	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,951
20	1	4	856	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,956
20	1	8	56774	3 x 10 <sup>-4</sup>	0,624
Modelo de Yan					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	q <sub>Y</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>Y</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	0,10	5,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,999
15	3	4	0,20	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,988
20	3	4	0,04	2,1 x 10 <sup>-4</sup>	0,998
20	1	4	0,06	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,984
20	1	8	1,50	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,895
Modelo de Yoon-Nelson					
Concentração Inicial do RO16 (mg L <sup>-1</sup> )	Altura do Leito (cm)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	T (min)	k <sub>YN</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	3	4	166	0,9 x 10 <sup>-2</sup>	0,959
15	3	4	74	1,4 x 10 <sup>-2</sup>	0,980
20	3	4	242	0,7 x 10 <sup>-2</sup>	0,951
20	1	4	3	0,5 x 10 <sup>-2</sup>	0,926
20	1	8	202	0,7 x 10 <sup>-2</sup>	0,624

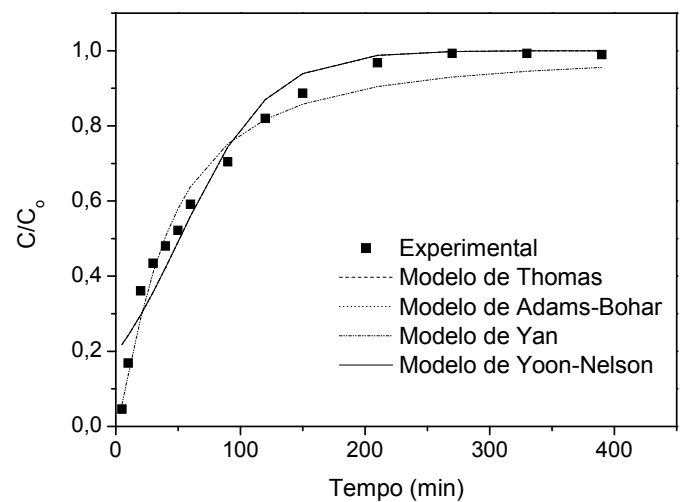
Observando os coeficientes de correlação das Tabelas 13, 14 e 15 para os modelos de Thomas e Adams-Bohart, nota-se que a maioria dos coeficientes estão acima de 0,95 nas condições examinadas para a adsorção do RB05 em escama de peixe acidificada, mas a maioria dos coeficientes não estão acima de 0,95 nas condições examinadas para a adsorção do IC e RO16 em escama de peixe acidificada. Já o modelo de Yan não apresentou coeficientes de correlação acima de 0,95. (Tabelas 13, 14 e 15) em diferentes condições experimentais para a adsorção do IC, do RB05 e do RO16 em escama de peixe acidificada. Para o modelo de Yoon-Nelson os coeficientes de correlação das Tabelas 13, 14 e 15 para a adsorção dos corantes IC, RB05 e do RO16 em quitosana, nota-se que a maioria dos coeficientes estão abaixo de 0,95.

A Figura 35 mostra um exemplo dos perfis das curvas experimentais e dos modelos teóricos nas seguintes condições: para a adsorção de Índigo Carmim em escama de peixe acidificada na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), a adsorção de Reactive Black 5 em escama de peixe acidificada na altura do leito (1 cm), taxa de fluxo ( $8 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), a adsorção de Reactive Orange 16 em escama de peixe acidificada na altura do leito (3 cm), taxa de fluxo ( $4 \text{ mL min}^{-1}$ ) e concentração de entrada ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).

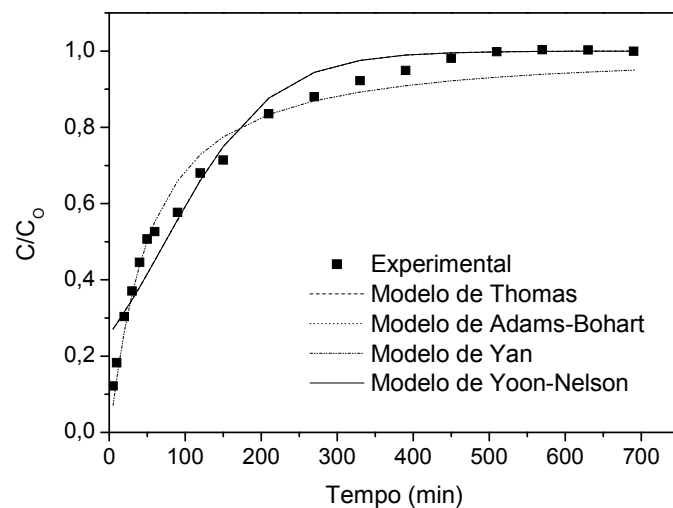
Figura 35 – Curvas de rupturas preditas e experimentais para (a) a adsorção de Índigo Carmim em escama de peixe acidificada na altura do leito (6 cm), taxa de fluxo (4 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (15 mg L<sup>-1</sup>), (b) a adsorção de Reactive Black 5 em escama de peixe acidificada na altura do leito (1 cm), taxa de fluxo (8 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (20 mg L<sup>-1</sup>), (c) a adsorção de Reactive Orange 16 em escama de peixe acidificada na altura do leito (3 cm), taxa de fluxo (4 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de entrada (15 mg L<sup>-1</sup>).



(a)



(b)



(c)



Observando os coeficientes de correlação (Tabelas 13, 14 e 15) e levando em conta o critério adotado para escolha do melhor modelo que é coeficiente de correlação  $> 0,95$  para as condições examinadas, nota-se que nenhum modelo ajustou-se as curvas de ruptura, obtidas em diferentes condições experimentais testadas para o IC adsorvido em escama de peixe acidificada. Já para o RB05 adsorvido em escama de peixe acidificada tanto o modelo de Thomas como o modelo de Adams-Bohart ajustaram-se as curvas de ruptura, obtidas em diferentes condições experimentais testadas. Para o RO16 adsorvido em escama de peixe acidificada, o modelo de Yan ajustou-se as curvas de ruptura, obtidas em diferentes condições experimentais testadas.

Como já foi dito anteriormente, a forma da curva de ruptura pode decidir o número de colunas a serem utilizadas e o tempo de operação da mesma. Se um modelo não descreve bem o desempenho de adsorção de uma coluna, o tempo de ruptura pode ser reduzido e mais colunas podem ser necessárias para montagem em grande escala. Por isso que um modelo adequado deve ser encontrado, diminuindo os custos totais de implantação da coluna. Para este trabalho o melhor modelo para ajustar as curvas experimentais foi escolhido utilizando o coeficiente de correlação, entretanto o coeficiente de correlação não pode ser o único parâmetro observado para a escolha de um modelo em projeções de uma coluna em escala industrial. Assim, o que deveria ser feito para estudos futuros é modelar os dados das curvas de ruptura para sugerir um novo modelo para as condições estudadas.

## 6 CONCLUSÃO

Assim, com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- a) Os métodos empregados mostraram-se adequados, tendo em vista que os resultados obtidos permitiram fazer uma avaliação clara e consistente, do desempenho da adsorção como técnica de tratamento para efluentes contaminados com corantes;
- b) A concentração inicial do corante, tanto para o IC quanto para o RB05 e RO16, apresentou significativa influência na capacidade máxima de adsorção tanto para a quitosana quanto para a escama de peixe acidificada, diminuindo a quantidade adsorvida com o aumento da concentração inicial do corante;
- c) A vazão, tanto para o IC quanto para o RB05 e RO16, apresentou significativa influência na capacidade máxima de adsorção tanto para a quitosana quanto para a escama de peixe acidificada, diminuindo a quantidade adsorvida com o aumento da vazão;
- d) A altura do leito, tanto para o IC quanto para o RB05 e RO16, apresentou significativa influência na capacidade máxima de adsorção tanto para a quitosana quanto para a escama de peixe acidificada, aumentando a quantidade adsorvida com o aumento da altura do leito;

- e) Os resultados obtidos mostram que a adsorção do RO16 pela quitosana apresentou melhores capacidades de adsorção do que a adsorção do IC e do RB05 pela quitosana;
- f) Com a acidificação da escama de peixe, além do surgimento de cargas positivas na superfície, a quantidade de hidroxila também aumenta;
- g) Os resultados obtidos mostram que a adsorção do RB05 pela escama de peixe acidificada apresentou melhores capacidades de adsorção do que a adsorção do IC e do RO16 pela escama de peixe acidificada;
- h) O modelo Yan é o modelo adequado para representar os resultados obtidos para a adsorção em coluna tanto do IC quanto para o RB05 e o RO16 em quitosana, indicando que não há dispersão axial e que a adsorção obedece a uma cinética de segunda ordem reversível;
- i) Nenhum dos modelos testado é adequado para representar os resultados obtidos para adsorção em coluna do IC e do RO16 em escama de peixe acidificada;
- j) Os modelos de Thomas e Adams-Bohart foram os mais adequados para representar os dados da curva de ruptura da adsorção do RB05 em escama de peixe acidificada, indicando que o equilíbrio não é instantâneo, portanto a

taxa de sorção é proporcional à fração de sítios desocupados do adsorvente e à concentração do soluto, não há dispersão axial e que a adsorção obedece a uma cinética de segunda ordem.

## 7 PERSPECTIVAS

Avaliando de forma geral o desenvolvimento deste trabalho as seguintes sugestões podem ser apresentadas para a continuidade desta linha de estudo:

- a) Estudar o tratamento de efluentes contaminados por vários corantes, através da adsorção, com o objetivo de identificar a seletividade do processo;
- b) Estudar a adsorção destes adsorvatos em compósitos;
- c) Modelar os dados das curvas de ruptura para sugerir um modelo próprio para as condições estudadas.

## 8 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** *Química Nova*, nov./dez, vol.25, n. 6b, p.1145-1154, 2002.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB M. A.. **Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review.** *Water Air Soil Pollut*, v. 215, p. 3–29, 2011.
- ALI, H.. **Biodegradation of synthetic dyes – A review.** *Water Air Soil Pollut*, v. 213, p. 251-273, 2010.
- ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.. **Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 253, p. 243–246, 2002.
- BASU, A.; RAHAMAN, M. S.; ISLAM, M. R.. **Extension of the pore diffusion approach for modelling binary adsorption of lead and arsenic ions in a fixed-bed column packed with atlantic cod fish scales.** *Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 89, p. 499-507, 2011.
- BASU, A.; RAHAMAN, M. S.; MUSTAFIZ, S.; ISLAM, M. R.. **Batch studies of lead adsorption from a multicomponent aqueous solution onto Atlantic cod fish scale (*Oadus morhua*) substrate.** *Journal Of Environmental Engineering And Science*, v. 6, p. 455-462, 2007.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E.Q.. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** *Behavior of Charcoal Toward Chlorine*, p. 523-544, 1920.

- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo, Editora Prentice Hall, p. 72-123, 2002.
- BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. **Air pollution control technology**. Prague: Elsevier, 296 p., 1987
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO D. A.; IZIDORO J. C.. **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética**. Quim. Nova, v. 33, N<sup>o</sup>. 2, p. 358-363, 2010.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P.; CUNICO, P.. **Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash**. J Radioanal Nucl Chem, v. 289, p.617–626, 2011.
- CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; TAVARES, A. M. G.; BRUNS, R. E.. **The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan - Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design**. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 566–574, 2008.
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, T.; SEUNG H. WOO, S. H.; **Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 168–175, 2011.
- CHEN, S.; IKOMA, T.; OGAWA, N.; MIGITA, S.; KOBAYASHI, H.; HANAGATA, N.. **In vitro formation and thermal transition of novel hybrid fibrils from type I fish scale collagen and tipe I porcine collagen**. Science and Technology of Advanced Materials, v. 11, p. 1-4, 2010.

- CRINI, G.; BADOT, P. M.. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress Polymer Science, v. 33, p. 399-447, 2008.
- FRANCHI, J. G.; **A Utilização de Turfa Como Adsorvente de Metais Pesados.** 2004, 198p., Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FRIESS, W.. **Collagen – Biomaterial for Drug Delivery, European.** Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 45, p. 113-136, 1998.
- GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K.. **Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies.** J Hazard Mater, v. B125, p. 211-20, 2005.
- HEUMANN, W.L. **Industrial air pollution control systems.** McGraw- Hill, 620 p, 1997.
- HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; McKAY, G.. **Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review.** Separation and Purification Methods, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.
- HSUEH, C.; LU, Y.; HUNG, C.; HUANG, Y.; CHEN, C.. **Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of C.I. Reactive Black 5 on a novel photoassisted Fenton catalyst.** Dyes and Pigments, v. 75, p. 130 -135, 2007.
- IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S.. **Physical properties of type I collagen extracted from fish scales of *Pagrus major* and *Oreochromis niloticas*.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 32, p. 199–204, 2003.



- IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G.. **A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char.** Chemical Engineering Journal, v. 157, p. 434–442, 2010.
- IQBAL, J.; TIRMIZI, S. A.; MIRZA, M. L.; IQBAL, J.. **Adsorption status of some transition metal ions on pretreated fish scales.** Journal Of The Chemical Society Of Pakistan, v. 27, p. 77-81, 2005.
- KARADAG, D.; TURAN, M.; AKGUL, E.; TOK, S.; FAKI, A.. **Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite.** J. Chem. Eng. Data, v. 52, p. 1615-1620, 2007.
- LAWSON, A.C.; CZERNUSZKA, J.T.. **Collagen-Calcium Phosphate Composites, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H.** Journal of Engineering in Medicine, Vol. 212, Issue 6, p. 413-425, 1998.
- LODEIRO, P.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. S.. **The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbente for cadmium removal in a fixed-bed column.** Journal of Hazardous Materials, v. B137, p. 244-253, 2006.
- MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M.. **Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies.** Journal of Hazardous Materials, v. B138, Pages 142-151, 2006.
- MASITTAH, H.; BASSIM, H. H.; LATIF, A. A.; ZULFAKAR, M.; NAIMAH, I.; SALWA, M Z. M.. **Low cost removal of Reactive Orange 16 dye using cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads.** Journal of Applied Sciences, v. 11, p. 2292-2298, 2011.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5<sup>a</sup> Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p.,

1993

- MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A.. **Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd<sup>+2</sup> and Cu<sup>+2</sup>**. Chemical Engineering Journal, v. 158, p. 369-377, 2010
- NELSON, D.L.; COS, M. M.. **Principles of biochemistry**. New York, Editora W. H. Freeman and Company, Cap. 3, p. 78, 2005
- NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M.. **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review**. Carbohydrate Polymers, v.83, p. 1446-1456, 2011.
- NOLL, K.E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption technology for air and water pollution control**. Chelsea: Lewis Publishers Inc., 347p., 1992
- PARRY, D.A.. **The Molecular and Fibrillar Structure of Collagen and its Relationship to the Mechanical Properties of Connective Tissue**, Biophysical Chemistry, Vol. 29, p. 195-209. 1988
- PRADO, A. G. S.; TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; DIAS, S. C. L.. **Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, p. 43–47, 2004.
- QUINTELAS, C; SILVA, B.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T.. **Removal of organic compounds by a biofilm supported on GAC: modelling of batch and column data**. Biodegradation, v. 21, p. 379-392. 2010.
- ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York: John Wiley & Sons, 1010 p., 1987.

- SANTOS, E. B.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S.. **Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) de meio aquoso.** *Quim. Nova*, v. 32, nº 1, p. 134-138, 2009.
- SENA, L. A.. **Produção e caracterização de compósitos hidroxiapatita-colágeno para aplicações biomédicas.** Tese de Doutorado, PPGENQ, RIO DE JANEIRO (RJ), 107 p., 2004
- SINGH, T. S.; PANT K.K.. **Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution.** *Separation and Purification Technology*, v. 48, p. 288–296, 2006.
- SIVAKUMAR, M.; RAO, K.P.. **Preparation, Characterization and In Vitro Release of Gentamicin from Coralline Hydroxyapatite-Gelatin Composite Microspheres.** *Biomaterials*, Vol. 23, p. 3175-3181, 2002.
- SIVAKUMAR, P.; PALANISAMY, P. N.. **Adsorptive removal of Reactive and Direct dyes using non-conventional adsorbent – column studies.** *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 68, p. 894-899, 2009b.
- SIVAKUMAR, P.; PALANISAMY, P. N.. **Packed bed column studies for the removal of Acid blue 92 and Basic red 29 using non-conventional adsorbent.** *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 16, p. 301-307, 2009a.
- SLEJKO, F.L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application.** New York: Marcel Dekker Inc., 223 p., 1985.
- TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H.. **Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies.** *Desalination*, v. 225, p. 13-28, 2008.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** *Quim. Nova*, v. 24, N<sup>o</sup>. 6, p. 808-818, 2001.
- THOMAS, H. C.. **Heterogeneous ion exchange in a flowing system.** Contribution from the Department of Chemistry of Vale University, v. 66, p. 1664-1666, 1944.
- VIJAYARAGHAVAN K.; PRABU D.. **Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 558–564, 2006.
- WANG, X.; KIM, J. H.; MIN, B. G.. **Column study of Cadmium adsorption onto poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite cryogel.** *Fibers and Polymers*, v. 9, n<sup>o</sup> 3, p. 263-266, 2008.
- WONG, S. Y.; TAN, Y. P.; ABDULLA, A. H.; ONG, S. T.. **Removal of basic blue 3 and reactive orange 16 by adsorption onto quaternized sugar cane bagasse.** *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 13, n. 2, 185 – 193, 2009.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M.. **A new model for heavy metal removal in a biosorption column.** *Adsorption Science & Technology*, v.19, n<sup>o</sup> 1, p. 25-43, 2001.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H.. **Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life.** *Am Ind Hyg Assoc J*, v. 45, p. 509-16, 1984.
- ZANABONI, G.; ROSSI, A.; ONANA, A.M.T.; TENNI, R.. **Stability and networks of hydrogen bonds of the collagen triple helical structure: influence of ph and chaotropic nature of three anions”.** *Matrix Biology*, v. 19, p. 511-520, 2000.