

# CAPÍTULO 4

## AVALIAÇÃO DO USO DA ESCAMA DE PEIXE *Oreochromis niloticus* EM CICLOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM COLUNA DE LEITO FIXO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.411142514014>

Data de aceite: 28/01/2025

### **Lucas Silva Figueiredo**

Engenheiro Químico e Especialista de Engenharia de Petróleo e Gás, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

### **Deise Molinari**

Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

### **Ana Caroline Raimundini Aranha**

Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

### **Emerson Barrios Mogollón**

Doutorando em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

### **Bruno Rafael Del Rio Vieira**

Doutorando em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

### **Daiane Marques de Oliveira**

Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

**RESUMO:** O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso da escama de peixe *Oreochromis niloticus* como adsorvente em

ciclos de adsorção do corante azul reativo 5G (RB5G) em colunas de leito fixo. O estudo compreendeu a obtenção de curvas de ruptura, bem como o cálculo da eficiência do processo de adsorção em cada ciclo. Os experimentos de adsorção foram realizados em uma coluna de vidro encamisada, acoplada a uma bomba peristáltica e a um banho termostático. A coluna foi empacotada com 2,5g de adsorvente, e alimentada em fluxo ascendente na vazão de 6 mL min<sup>-1</sup> para ambas operações. A concentração da solução de corante para todos os experimentos de adsorção foi de 100 mg L<sup>-1</sup>. Para os três ciclos estudados foram obtidos valores de capacidade de adsorção de 303;203; 141 mg g<sup>-1</sup> e suas respectivas eficiências foram de 70; 44 e 30% na remoção do corante azul reativo 5G (RB5G). A partir dos valores de  $q_{eq}$  calculados e pela comparação com estudos disponíveis na literatura, concluiu-se que a escama tem um elevado potencial na remoção do corante RB5G, justificando o seu uso em operações de adsorção e que os aspectos relacionados à sua estrutura molecular e composição química, afetaram diretamente a eficiência da operação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; dessorção; escama de peixe; corante azul reativo 5G; coluna de leito fixo;

## INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos com diversos poluentes químicos representa, atualmente, enormes riscos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública. Isso ocorre por conta da urbanização e industrialização progressiva (Sereno, 2004). Um aspecto que nos últimos anos tem gerado grande atenção por parte dos órgãos ambientais e da comunidade científica, são os efluentes provenientes de indústrias têxteis. Estes apresentam altas concentrações de corantes em sua composição, oriundos do processo de tingimento.

Neste contexto, o processo de adsorção se destaca no tratamento de efluentes têxteis, por ser um método de separação em que os contaminantes podem ser removidos das soluções aquosas pelo uso de biomassas, nesse caso, sendo denominado bioadsorção (Aksu, 2007). De modo geral, a adsorção é uma operação para separação de misturas aplicável tanto em escala laboratorial como industrial, na qual um fenômeno de superfície pode ser definido pelo aumento da concentração de um componente particular em uma das fases envolvidas devido a um gradiente de concentração (Salleh *et al.*, 2011). As operações de adsorção podem ser realizadas em sistema do tipo fechado e batelada ou em sistemas de leito fixo. No segundo caso, o processo pode ser realizado em colunas de leito fixo por meio de ciclos de adsorção-dessorção, nos quais após atingida a saturação do adsorvente, faz-se uso de soluções básicas como eluente no intuito de regenerar o leito (Vieira *et al.*, 2014). A operação em leito fixo, geralmente tende a ser mais vantajosa em escala industrial por ocupar menor espaço físico, suportar grandes volumes de efluentes e diferentes concentrações na alimentação das colunas (Costa, 1998).

O emprego de resíduos industriais e agrícolas, como adsorvente, pode ser muitas vezes vantajoso, pois além do baixo custo, reduzem o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo (Fagundes, 2007). Dentre os adsorventes alternativos, pode-se citar a casca de amendoim (Tanyildizi, 2011), fibra de carvão ativado (Abdelwahab, 2008), casca de coco (Santhy *et al.*, 2006), bagaço de laranja (Fiorentin *et al.*, 2010), casca de mamona (Oladoja *et al.*, 2008) entre outros.

A utilização da escama de peixe *Oreochromis niloticus* como adsorvente nos processos de adsorção de efluentes têxteis, se torna viável do ponto de vista econômico e ambiental por se tratar de um resíduo de várias indústrias frigoríficas da região Oeste do Paraná, o qual na maioria das vezes, não possui muitas aplicações. Em seu estudo, (Ribeiro *et al.*, 2015) concluíram que a escama foi utilizada com sucesso na remoção do corante azul RB5G em sistema fechado e batelada.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a utilização da escama de peixe *Oreochromis niloticus* em ciclos de adsorção do corante azul reativo 5G (RB5G) em coluna de leito fixo mediante a obtenção de curvas de ruptura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Condicionamento da escama

Para eliminar contaminantes aderidos a sua superfície, inicialmente lavou-se a escama em água destilada, seguida de secagem em estufa a 60°C até a obtenção de massa constante (cerca de 12 horas).

As escamas foram moídas (moinho de martelo - Trapp) e classificadas quanto a sua granulometria usando as peneiras (12,16 e 32 e 100 mesh) da série Tyler.

Baseado em testes preliminares, uma mistura granulométrica das escamas retidas nas peneiras com 16 e 32 mesh, na proporção de 1:0,25, foi utilizada nos experimentos.

### Preparo de soluções

Nesse trabalho, a concentração da solução de alimentação para todos os ciclos de adsorção foi fixada em 100 ppm, ou seja, diluiu-se 1 grama de corante RB5G (fornecido pela empresa Texpal Indústria Química S/A, de Valinhos – SP) em 10 litros de água destilada e então, ajustou-se o pH dessa solução em 2 pelo uso de soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1M.

Nas operações de dessorção, utilizou-se NaOH como eluente. Para isso, foram preparadas soluções a 5% em volume desse reagente. Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza analítico.

### Montagem da coluna e Obtenção de dados experimentais

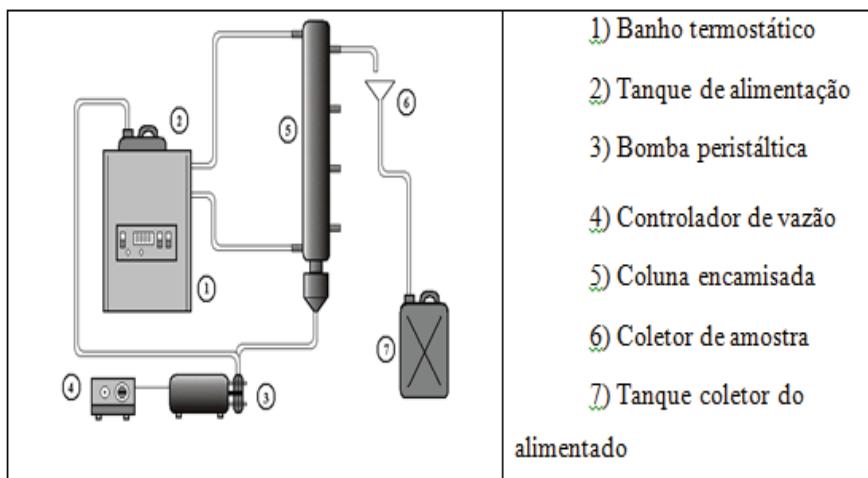


Figura 1-Esquematização do módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo. Fonte: Borba (2006).

O módulo experimental (Fig. 1) era composto por uma coluna de vidro encamisada com 1cm de diâmetro interno, cuja altura do leito foi fixada em 10cm para 2,5g de adsorvente.

Acoplou-se a coluna um banho ultratermostático (Quimis) cuja temperatura foi fixada em 25°C. A alimentação com solução de corante foi realizada por uma bomba peristáltica (Cole Parmer Modelo 77200-60) cuja vazão foi fixada em 6 mL min<sup>-1</sup> tanto para os ciclos de adsorção, como nas etapas de regeneração do leito (mediante o uso de NaOH).

A obtenção dos dados experimentais foi realizada pela coleta de amostras na parte superior da coluna em intervalos de tempo previamente definidos para todos os ciclos.

Por fim, para que fosse possível a leitura e consequentemente a determinação da concentração das amostras obtidas, foi construída uma curva de calibração em um espectrofotômetro Uv-vis na faixa de 1-100 mg L<sup>-1</sup> em comprimento de onda de 620 nm (faixa do espectro na qual é possível a identificação do corante azul RB5G).

## CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA DE LEITO FIXO

As curvas de ruptura foram obtidas a partir dos dados de concentração de corante na saída da coluna em função do tempo, até que o equilíbrio fosse atingido. A concentração de corante na escama no equilíbrio, foi calculada a partir da Equação 1, obtida a partir de um balanço de massa na coluna.

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{Saída}}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Em que é a concentração de corante no adsorvente no equilíbrio em mg g<sup>-1</sup> (ou seja, quando a concentração na saída da coluna é igual a da alimentação), Q a vazão volumétrica da solução alimentada (L min<sup>-1</sup>), a massa de escama em base seca (g), a concentração do corante na solução de alimentação (mg L<sup>-1</sup>), a concentração de corante na solução na saída da coluna (mg L<sup>-1</sup>).

## Cálculo da eficiência da coluna

Os cálculos da eficiência para cada ciclo de adsorção em coluna de leito fixo, empacotada com a escama de peixe *Oreochromis niloticus* foi calculado a partir da Equação 2.

$$\eta = 100\% \cdot \left( \frac{q_u}{q_{eq}} \right) \quad (2)$$

Em que: q<sub>u</sub> refere-se a concentração de corante na fase sólida em mg g<sup>-1</sup> no instante associado ao tempo de ruptura. Já, o termo q<sub>eq</sub> refere-se à concentração de corante na fase sólida ao final da operação, como definido anteriormente.

O termo q<sub>u</sub> foi calculado a partir da Equação 3. O tempo de ruptura (t<sub>u</sub>) foi considerado

como sendo o instante da operação de adsorção cuja concentração no topo da coluna fosse igual a 5% da concentração de alimentação.

$$q_u = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_u} \left(1 - \frac{C_{Saída}}{C_0}\right) dt \quad (3)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível construir as curvas de ruptura para três ciclos de adsorção em coluna de leito fixo do corante azul pela escama de peixe *Oreochromis niloticus*, conforme a Figura 2.

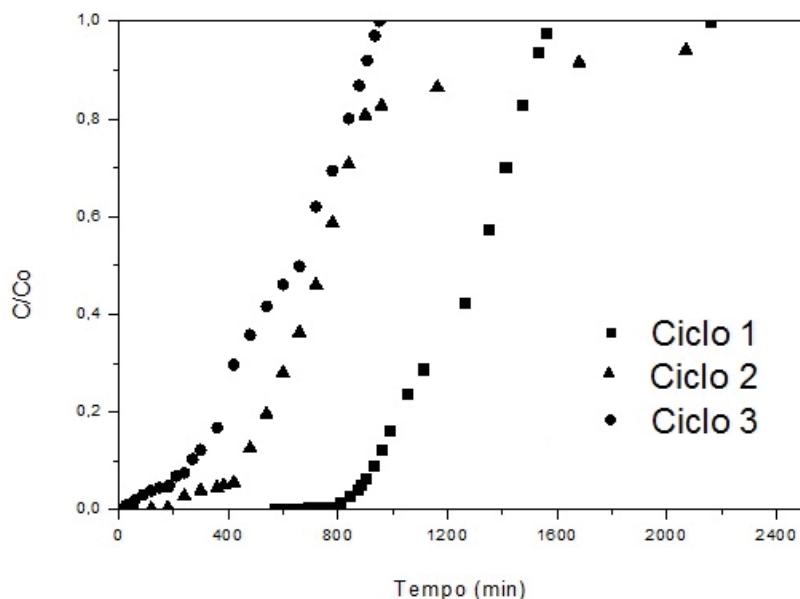


Figura 2. Curvas de ruptura para o processo de adsorção.

Pela análise da Figura 2 percebe-se a diminuição do tempo de ruptura com o passar dos ciclos. O tempo de ruptura nesse trabalho foi determinando como sendo o instante no qual o valor da concentração inicial fosse igual a 5% da concentração de alimentação, porém esse parâmetro pode variar de acordo com a legislação, ou ainda com o tipo de resíduo a ser tratado.

Possivelmente, uma dos fatores que ocasionaram esse evento foi o preenchimento dos sítios livres do adsorvente, os quais ao longo dos ciclos tendem a se reduzir, por consequência, resultando na saturação do leito de forma mais rápida. Essa diminuição dos sítios adsorptivos pode estar associada à impossibilidade de se regenerar o leito de maneira completa, ou ainda, devido à perda de massa de adsorvente ocasionada pela lixiviação mineral mediante o uso de soluções ácidas.

Representada pela região sigmoidal a qual descreve a fenomenologia do processo de adsorção, define-se a chamada zona de transferência de massa. Essa região é estabelecida entre o instante relativo ao tempo de ruptura da operação, até o momento de saturação do leito. Segundo (Geankoplis, 1993), quanto menor for à zona de transferência de massa, maior será eficiência do processo de adsorção. Para esse autor, isso ocorre, pois, os efeitos da resistência à difusão são menores, desse modo, na condição ideal, a saturação do leito ocorre quase instantaneamente após o tempo de ruptura.

No entanto, com base da Figura 1, percebe-se um aumento da zona de transferência de massa com o decorrer dos ciclos. Possivelmente, isso é devido ao aumento dos efeitos difusionais referentes à transferência de massa entre as fases envolvidas, resultando em operações menos eficientes (Tabela 1).

Esse aumento nos efeitos difusionais pode ter ocorrido tanto pela diminuição dos sítios livres da escama, (quando comparado com o número de sítios iniciais) o que dificulta a adesão de um mesmo volume de partículas de corante à superfície do adsorvente com o suceder dos ciclos, como também, pelo efeito da regeneração do leito, anteriormente explicado.

A Tabela 1 a seguir mostra os valores calculados para  $q_u$ ,  $q_{eq}$ , a eficiência de cada ciclo.

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
$q_u$ (mg g <sup>-1</sup> )	211	89	42
$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	302,0	205,0	140
Eficiência %	70	44	30
Redução do Volume %	58 (ciclos 1-2)	53 (ciclos 2-3)	

Tabela 1. Valores calculados de  $q_u$ , eficiência.

Ao analisar os valores de na Tabela 1, pode-se perceber a alta capacidade de remoção do corante RB5G pela escama de peixe *Oreochromis niloticus*, a partir dos valores obtidos de 303; 205 e 140 mg g<sup>-1</sup>, referentes ao primeiro, segundo e terceiro ciclo, respectivamente. Isso pode ser comprovado através de estudos disponíveis na literatura, os quais apresentam valores referentes à capacidade máxima de remoção obtida em sistemas de coluna de leito fixo utilizando outros adsorventes, conforme a Tabela 2.

Adsorvente	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Bagaço de laranja	43,4	(Fiorentin <i>et al.</i> , 2010)
Oxido de cálcio hidratado	0,26	(Phromprasit <i>et al.</i> , 2015)
Resíduo de óleo de xisto pirolisado	1,25	(Lambrecht <i>et al.</i> , 2007)
Carvão ativado	0,9	(Al-Degs <i>et al.</i> , 2009)

Tabela 2. Comparação entre os valores de com estudos da literatura.

Ainda sobre a Tabela 1, os valores obtidos no cálculo do volume residual de corante evidenciam não só a alta capacidade de remoção do corante azul RB5G pela escama, mas também, a importância da utilização do eluente adequado durante a etapa de regeneração do leito. A partir de estudos da literatura, outros autores também mencionam essa importância. Para (Borba, 2006) o uso de colunas de leito fixo em fluxo contínuo permitem a regeneração do leito, mediante a escolha correta da solução de eluente, liberando pequenos volumes de solução concentrada.

Mediante a análise da eficiência calculada para cada ciclo, bem como os valores de (Tabela 1) e ainda, o comportamento descrito pelas curvas de ruptura (Figura 2), pode-se notar a relação do processo de adsorção com o tipo de adsorvente utilizado.

Ao se avaliar o uso da escama de peixe *Oreochromis niloticus* como adsorvente em ciclos de adsorção, pode-se citar ao menos dois fatores determinantes para a garantia da operação, sendo eles: estrutura molecular e composição química. Ribeiro *et al.* (2015), observaram a presença de fibras de colágeno e hidroxiapatita ao analisarem a morfologia desse adsorvente. Segundo esses autores, os grupamentos amidas das estruturas de colágeno são os responsáveis pela adsorção do corante azul RB5G. Contudo, o uso de soluções ácidas (principalmente em pH 2), tem como efeito a lixiviação mineral de ambas as fibras.

Desse modo, a perda de massa relacionada ao fenômeno da lixiviação, pode ter contribuído para a diminuição da eficiência de cada ciclo, na redução do tempo útil de operação, visto que a capacidade de remoção foi se reduzindo ao longo do tempo (com base nos valores de presentes na Tabela 1) e ainda, indiretamente, no aumento da zona de transferência de massa, pois, a estrutura e a composição química do adsorvente possivelmente comprometeram as etapas de difusão interna/externa da partícula de corante, seja pela diminuição dos sítios ativos durante cada ciclo, ou pela problemática associada à regeneração do leito.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível avaliar o uso da escama de peixe *Oreochromis niloticus* em ciclos de adsorção do corante RB5G em coluna de leito fixo mediante a obtenção de curvas de ruptura e através da determinação da eficiência da operação para cada ciclo.

Com base na metodologia adotada, os resultados evidenciaram uma eficiência de até 70% na remoção do corante azul RB5G pela escama, referente ao primeiro ciclo. Pela comparação com estudos provenientes da literatura, é justificável a utilização desse bioadsorvente devido à sua alta capacidade de remoção, evidenciada pelos elevados valores calculados de (303; 204 e 140 mg g<sup>-1</sup>).

## REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O. Evaluation of the use of loofa activates carbons as potential adsorbent for aqueous solutions containing dye. **Desalination**, p. 357-367, 2008.
- AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1075-1083, 2003.
- AL-DEGS, Y. S., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., & AHMAD, M. N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1, p. 944-949, 2009.
- BORBA, C.E. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.
- BORBA, C.E.; SILVA, E.A.; FAGUNDES, M.F.; KROUMOV, A.D; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366-372, 2008.
- BRANDÃO, P.C. Avaliação do uso do bagaço-de-cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG, 2006.
- COSTA, C.A., Adsorção de íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, Brasil, 1998.
- FAGUNDES, T. Estudo da Interação de Polímero Quitosana-ferro (III)- Reticulado com íons inorgânicos em meio aquoso. Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Itajaí, SC.2007.
- FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D., SANTOS, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1, p. 68-77, 2010.
- GEANKOPLIS, C.J.; **Transport process and unit operations**. Prentice Hall International, 3<sup>a</sup> ed. Nova Jersey, 1993.
- LAMBRECHT, R., BARROS, M. A., COSSICH, E., SILVA, E., MATTA, G. K., & STACHIW, R. Adsorption of Reactive Blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, n. 10, p. 741-749, 2007.
- OLADOJA, N.A; ABOLUWOYE, C.O; OLADIMEJI, Y.B; ASHOBGBON, A.O; OTEMUYIWA, I.O. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation, **Desalination**. v. 227, n. 5, p. 190-203, 2008.
- PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; ASSABUMRUNGAT, S. Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO<sub>2</sub> sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1212-1223, 2016.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A.; BORBA, C.E. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, (2015) p. 693-701.

SALLEH, M.A.M; MAHMOUD, D.K.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 1-13, 2011.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p. 1329-1336, 2006.

SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SERENO, M.L. Avaliação da tolerância da Cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) a metais pesados: expressão dos genes de Metalotioneína. Dissertação Mestrado Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

TANYILDIZI, M.S. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234-1240, 2011.

VIEIRA, M.L.G., ESQUERDO, V.M., NOBRE, L.R., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 20, n. 5, p. 3387-3393, 2014.