

REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS ESCAMAS DO PEIXE *OREOCHROMIS NILOTICUS* EM COLUNA DE LEITO FIXO

C. RIBEIRO^{1*}, V.A. BORDIGNON¹, F.B. SCHEUFELE¹, C. BORBA¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas
E-mail para contato: caroline-rib@hotmail.com

RESUMO – A contaminação dos corpos aquáticos é um problema amplamente presente no setor industrial têxtil. Dentre os métodos de tratamento, a adsorção se destaca pela flexibilidade, simplicidade de projeto e maior remoção de substâncias orgânicas. O objetivo do trabalho foi a avaliação da adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de *Oreochromis niloticus* em leito fixo. Os experimentos foram realizados variando-se as concentrações da solução de corante na faixa entre 50 e 125 mg L⁻¹. Os demais parâmetros foram fixados nos valores: pH 2,0, vazão 4 mL min⁻¹, massa de adsorvente 1,5 g e altura do leito 11 cm. Empregou-se aos dados experimentais de adsorção um modelo fenomenológico de difusão no sólido, o qual descreveu adequadamente o processo nas condições avaliadas. Obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 343,43 mg g⁻¹ e tempo de ruptura superiores à 20 h indicando um elevado potencial de adsorção do material, quando comparado a outros adsorventes, que aliado a alta disponibilidade do resíduo na região, justifica a sua aplicação no tratamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

Os danos causados ao meio ambiente pela liberação de corantes e uma vasta gama de produtos químicos utilizados nos processos, têm sido foco de várias pesquisas com o intuito de amenizar esses impactos, uma vez que as indústrias têxteis utilizam um grande volume de água potável em seus processos. Muitos desses corantes são tóxicos e perigosos aos organismos aquáticos (Zhang *et al.* 2011), além de serem altamente visíveis e possuírem alta absorção de luz, o que contribui consideravelmente para a poluição do meio ambiente (Xing *et al.* 2010).

Os tratamentos aplicados pelas indústrias têxteis, na maioria das vezes não são suficientemente eficazes para amenizar os efeitos causados pelos efluentes gerados. Atualmente, existem várias técnicas de tratamento para remoção de corantes de efluentes têxteis, dentre elas floculação, oxidação, eletrólise, adsorção, processos oxidativos avançados, entre outras, no entanto, a adsorção tem se mostrado eficiente apresentando um alto potencial de remoção e fácil aplicação (Rafatullah *et al.* 2010, Módenes *et al.* 2013). O processo de adsorção em colunas de leito fixo, comumente, apresenta vantagens sobre o sistema batelada, pois possibilitam operação contínua através de ciclos de adsorção-dessorção, geralmente, apresentam maiores capacidades de adsorção, tratando grandes volumes de efluentes (Marin *et al.* 2014).

No processo de adsorção a escolha do adsorvente é de extrema importância, em geral procura-se materiais adsorventes que possuam além do baixo custo e alta capacidade de adsorção,

características técnicas como: regenerabilidade, estabilidade mecânica e disponibilidade. A alta produção do peixe tilápia da espécie *Oreochromis niloticus* na região oeste do Paraná especialmente na cidade de Toledo, disponibiliza como resíduo uma quantidade abundante de escama de peixe sem aplicabilidade. A escama de tilápia torna-se, portanto um material adequado para o estudo de sua aplicação como adsorvente, uma vez que é um resíduo sem aplicação comercial e disponível em grande quantidade.

A modelagem matemática e a simulação computacional são ferramentas fundamentais no desenvolvimento e avaliação de um processo, possibilitando o projeto, o *scale-up* e a otimização equipamentos. O emprego de modelos adequados auxiliam na compreensão do fenômeno, identificando os mecanismos relevantes no processo (Marin *et al.* 2014).

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do potencial do emprego da escama do peixe *Oreochromis niloticus* como adsorvente na remoção do corante reativo Azul 5G em leito fixo. Para isto, obtiveram-se curvas de ruptura em diferentes concentrações de alimentação do corante, às quais empregou-se um modelo cinético fenomenológico para avaliação do mecanismo de transferência de massa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As escamas do peixe *Oreochromis niloticus* usadas como adsorvente foram cedidas pela Cooperativa COPISCES, localizada na cidade de Toledo-PR. As escamas foram submetidas inicialmente à secagem, moagem e separação granulométrica por peneiras da série Tyler, utilizando-se nos experimentos uma mistura das granulometrias. O corante reativo Azul 5G foi fornecido pela empresa Texpal Indústria Química S/A, de Valinhos-SP, a partir do qual preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} , que foi diluída posteriormente.

2.1. Métodos

Os ensaios de adsorção foram realizados em coluna de leito fixo (vidro) de dimensões 0,9 cm de diâmetro e 30 cm de altura, na qual empacotou-se 1,5 g de uma mistura granulométrica das escamas do peixe, contendo as granulometrias de 12, 16 e 32 mesh (1,41, 1,0 e 0,5 mm), alcançando-se uma altura do leito de 11 cm. A solução de corante foi alimentada em fluxo ascendente (para evitar a compactação do leito) à vazão constante de 4 mL min^{-1} por uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm). O pH da solução inicial utilizado foi 2,0 (ajustado com HCl 1 mol L^{-1}) para todas concentrações de alimentação utilizadas. Avaliou-se neste trabalho a influência da concentração de alimentação (C_0) sobre a capacidade de remoção da escama, as concentrações avaliadas foram: 50, 75, 100 e 125 mg L^{-1} .

Amostras da solução tratada foram coletadas periodicamente no topo da coluna até a total saturação do adsorvente, sendo que as concentrações da solução tratada foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu UV-1800) no comprimento de onda de máxima absorção do corante reativo Azul 5G (620 nm).

As curvas de ruptura foram obtidas a partir dos dados de concentração do corante, coletados na saída da coluna de adsorção em leito fixo em função do tempo, até atingir a concentração de equilíbrio. Para isso, é necessário que as concentrações de corante na alimentação e na saída da coluna sejam iguais, caracterizando a saturação da mesma (Geankoplis, 1993). O balanço de massa na coluna é mostrado pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^t \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (1)$$

sendo q_{eq} a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg g^{-1}) em miligrama de adsorbato por grama de adsorvente, Q a vazão volumétrica da fase fluida (L min^{-1}), m_{ads} a massa de adsorvente em base seca (g), C_0 a concentração da solução sintética de corante na solução na alimentação da coluna (mg L^{-1}), C_s a concentração do adsorvato na solução na saída da coluna (mg L^{-1}), t o tempo de operação (h), V_L o volume do leito (L), ε a porosidade (-).

A porosidade do leito foi determinada pela medida do volume de vazios (V_V), ou seja, o volume de água destilada necessária para preencher o leito empacotado com o adsorvente. O procedimento foi realizado no final do experimento, após a drenagem do leito. A porosidade, portanto, foi calculada da através da Equação (2).

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (2)$$

em que V_V é o volume de vazios no leito (L) e V_L é o volume total do leito (L).

2.3. Modelagem matemática

O modelo de adsorção em leito fixo do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia foi realizado assumindo as seguintes considerações:

- i. Processo isotérmico e isobárico;
- ii. Equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido;
- iii. Porosidades do leito e velocidade intersticial constante;
- iv. Propriedades físicas da fase sólida (adsorvente) e da fase líquida constantes;
- v. Coeficiente de transferência de massa constante;

A partir destas considerações o balanço de massa na fase líquida do corante reativo Azul 5G é descrito pela Equação (3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3)$$

sendo C a concentração do corante na fase líquida (mg L^{-1}), q a concentração do corante no adsorvente (mg g^{-1}), u_0 a velocidade intersticial (cm min^{-1}), ρ_L a densidade do leito (g L^{-1}), ε a porosidade do leito e D_L o coeficiente de dispersão axial na fase líquida ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

Neste trabalho considerou-se como etapa dominante a resistência à transferência de massa interna, ou seja, na partícula do adsorvente. Deve-se ressaltar que o processo global de adsorção pode ser regido por mais de um mecanismo. A difusão intrapartícula é descrita pela lei de Fick, no entanto, para facilitar a solução do sistema de equações utilizou-se uma simplificação proposta por

Glueckauf & Coates (1947), a qual considera uma força motriz linear (LDF – *Linear Driving Force*), conforme a Equação (4).

$$\frac{dq}{dt} = -K_S(q - q_e) \quad (4)$$

em que q é a concentração do corante em um dado instante (mg g^{-1}), q_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg g^{-1}), e K_S o coeficiente de transferência de massa no sólido (min^{-1}).

As condições iniciais e de contorno empregadas no modelo são apresentadas nas Equações (5-8):

$$C(z, 0) = 0 \quad (5)$$

$$q(z, 0) = 0 \quad (6)$$

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = u_0 [C(0, t) - C_0] \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (8)$$

A relação de equilíbrio, entre as fases líquida e sólida, foi representada pela isoterma de Langmuir (Ruthven, 1984), a qual é um modelo teórico que considera a hipótese que a adsorção ocorre em monocamada, e que existe um número fixo e limitado de sítios equivalentes energeticamente, conforme a Equação (9).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

sendo q_{max} a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), C_e a concentração do corante na solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e b a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo matemático foi resolvido utilizando-se o método das linhas, no qual discretizou-se o sistema de equações diferenciais parciais em relação à coordenada espacial z , resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo. Este conjunto de equações, juntamente com as condições iniciais e de contorno foram resolvidos pelo método de Rosenbrock pelo *software* Maple®. Os parâmetros do modelo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados por um procedimento não-linear. Os parâmetros da isoterma de Langmuir (q_{max} , b) foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio pela minimização da função objetivo, conforma a Equação (10), enquanto os parâmetros K_S e D_L foram obtidos minimizando-se a função objetivo, apresentada na Equação (11), utilizando-se os dados experimentais das curvas de ruptura.

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,mod})^2 \quad (10)$$

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^N (C_{i,exp} - C_{i,mod})^2 \quad (11)$$

em que n é o número de dados experimentais de equilíbrio, $q_{i,exp}$ e $q_{i,mod}$ são as concentrações do corante no adsorvente obtidas experimentalmente e pelo modelo de Langmuir, respectivamente, N é o número de dados experimentais da curva de ruptura, $C_{i,exp}$ e $C_{i,mod}$ são, respectivamente, as concentrações do corante na saída da coluna obtidas experimentalmente e calculada pelo modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Equilíbrio de adsorção

A partir das curvas de ruptura obtidas sob diferentes concentrações de alimentação obtiveram-se os dados de equilíbrio, aos quais ajustou-se a isoterma de Langmuir (Equação 9). Os valores dos parâmetros estimados do modelo para o dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia foram $q_{max} = 343,43 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 1,25 \text{ L mg}^{-1}$, o ajuste apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9532.

O valor de capacidade máxima de adsorção do corante reativo Azul 5G apresentado pela escama de tilápia ($343,43 \text{ mg g}^{-1}$) comprova que o material possui elevado potencial na remoção de efluentes que contenham este tipo de corante. Em comparação, Marin *et al.* (2014) empregou um adsorvente comercial Dowex Optipore SD-2 na remoção do corante Azul 5G em leito fixo obtendo uma capacidade máxima de adsorção de $253,8 \text{ mg g}^{-1}$.

3.2. Curvas de ruptura

No estudo do potencial de capacidade de adsorção do corante Azul 5G na escama do peixe *Oreochromis niloticus*, obteve-se as curvas de ruptura avaliando-se a influência da concentração de alimentação no leito. A Figura 1 apresenta as curvas de ruptura para as concentrações iniciais de 50, 75, 100 e 125 mg L^{-1} do corante Azul 5G, na qual observa-se que em todas as concentrações estas apresentaram comportamento sigmoidal. A inclinação da curva, correspondente à zona de transferência de massa (ZTM), no entanto, variou com a concentração de alimentação. Nas concentrações inferiores (50 e 75 mg L^{-1}) obtiveram-se as maiores inclinações. Outro parâmetro que modificou-se em função da concentração de alimentação foi o tempo de ruptura (t_b), o qual apresentou maiores valores para concentrações inferiores.

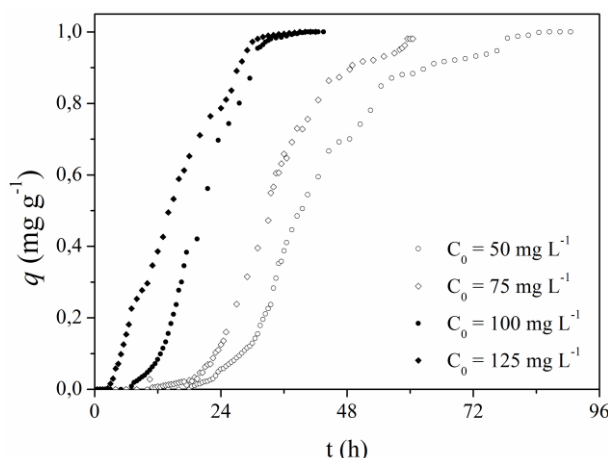


Figura 1 - Curvas de ruptura da adsorção do corante Azul 5G na escama de tilápia. (Condições: $m_{ads} = 1,5 \text{ g}$, $Ht = 11 \text{ cm}$, $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ e mistura granulométrica).

Segundo McCABE *et al.* (2001), quanto maior inclinação da curva de ruptura mais próximo da idealidade estará o sistema, pois desta forma a *ZTM* será menor e a maior parte do processo de adsorção ocorrerá antes de se atingir o ponto de ruptura. A *ZTM* é dependente de parâmetros como: temperatura, velocidade do fluido, tipo de adsorvente, diâmetro da coluna, concentração da solução de alimentação, das taxas de transferência de massa intra e interpartícula, entre outros.

Na Tabela 1 são apresentadas as condições utilizadas em cada uma das curvas de ruptura obtidas experimentalmente (porosidade e densidade do leito), juntamente com os resultados de tempo de ruptura (t_b), tempo total (t_t) e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_{eq}), na qual é possível verificar esta dependência. Observa-se que além de elevados valores de capacidade de adsorção, obtiveram-se tempos de ruptura longos, superiores à 20 horas, para as concentrações inferiores, indicando a elevada aplicabilidade da escama de tilápia em um processo de adsorção em leito fixo.

Tabela 1 – Parâmetros das curvas de ruptura do corante Azul 5G pela escama de tilápia.

C_0 (mg L ⁻¹)	ε (-)	ρ_L (g L ⁻¹)	t_b (h)	t_t (h)	q_{eq} (mg g ⁻¹)
50	0,65	214,86	23,5	42,703	351,813
75	0,60	214,69	20,5	34,427	394,783
100	0,70	215,04	10	20,716	321,981
125	0,70	214,79	3,5	15,335	305,119

Os parâmetros do modelo, coeficiente de transferência de massa no sólido (K_s) e o coeficiente de dispersão axial na fase líquida (D_L) obtidos através da resolução do modelo, o qual considera que a etapa de difusão interna é a etapa limitante no processo global de adsorção são apresentados na Tabela 2, juntamente com o valor da função objetivo minimizada para cada concentração de alimentação utilizada.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros estimados do modelo e da função objetivo.

C (mg L ⁻¹)	K_s (min ⁻¹)	D_L (cm ² min ⁻¹)	F_{OBJ}
50	0,00150	0,311	0,027
75	0,00206	0,336	0,014
100	0,00211	0,289	0,061
125	0,00153	0,288	0,055

Pela Tabela 2, observa-se que o coeficiente de transferência de massa no sólido é dependente da concentração de alimentação, esta aumenta com o aumento da concentração. No entanto, na concentração de 125 mg L⁻¹ ocorre um decaimento do valor de K_s . Este fato pode estar relacionado com a agregação de corantes em altas concentrações, na qual pode ocorrer a formação de aglomerados devido à interações intermoleculares, prejudicando a difusão do corante através do leito (Dakiky & Nemcova, 1999). O coeficiente de dispersão axial, ao contrário apresentou uma diminuição em função do aumento da concentração de alimentação.

Na Figura 2 encontram-se o ajustes do modelo às curvas de ruptura para cada concentração de alimentação utilizada no processo de adsorção em leito fixo do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia, na qual é possível visualizar que modelo se ajustou satisfatoriamente aos dados

experimentais para todas concentrações de alimentação, no entanto observa-se que o modelo não prevê completamente a saturação nas concentrações de 100 e 125 mg L⁻¹, nestas concentrações o a função objetivo apresentou valores pouco superiores às demais condições.

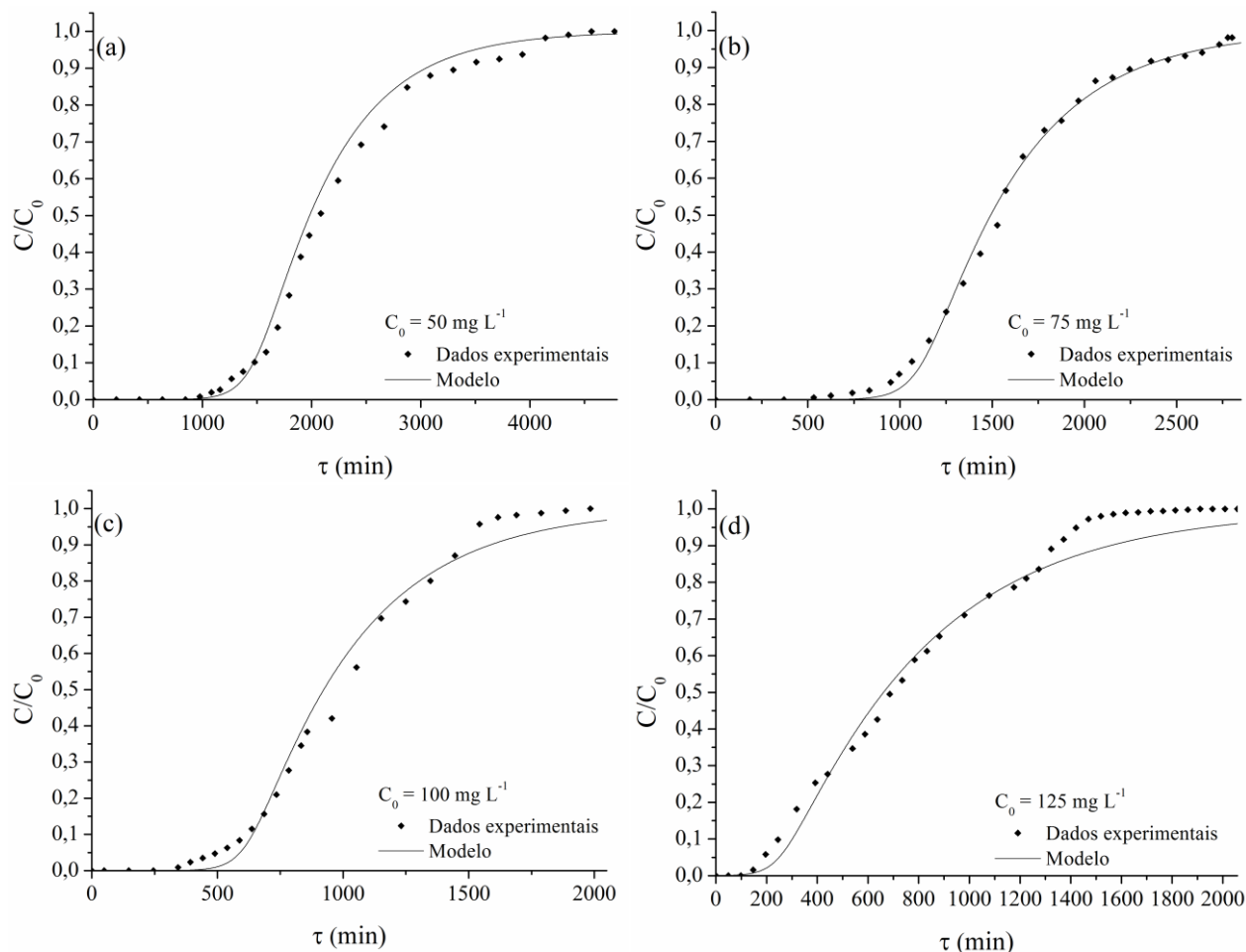


Figura 2 – Curvas de ruptura experimentais e calculadas pelo modelo para as concentrações de alimentação de: (a) 50 mg L⁻¹, (b) 75 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹, (d) 125 mg L⁻¹.

De uma maneira geral, é possível afirmar que o modelo matemático, o qual considera a resistência à transferência de massa interna como etapa limitante, empregado às curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia foi capaz de descrever o processo. Segundo Borba *et al.* (2008), a predição do comportamento da dinâmica de adsorção, especialmente do tempo de ruptura traz informações úteis, pois este determina o tempo útil do material adsorvente, possibilitando o projeto e a otimização de colunas de leito fixo no tratamento de efluentes na indústria têxtil.

5. CONCLUSÕES

A alta capacidade de adsorção ($q_{max} = 343,43 \text{ mg g}^{-1}$) do corante reativo Azul 5G, bem como os longos tempos de ruptura obtidos pela escama de peixe *Oreochromis niloticus* em leito fixo inferem que este material residual possui grande potencial de aplicação como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis. O modelo fenomenológico empregado, o qual considera que a difusão no sólido é a etapa dominante no processo de adsorção, representou adequadamente as curvas de ruptura obtidas sob as diferentes concentrações de alimentação utilizadas, verificando-se que o coeficiente de transferência de massa no sólido é dependente da concentração de alimentação do corante. A modelagem matemática do processo de adsorção em leito fixo do corante reativo Azul 5G pela escama de tilápia mostrou-se, portanto, como uma ferramenta extremamente útil na otimização e projeto de colunas de leito fixo.

6. REFERÊNCIAS

- BORBA, C.E.; DA SILVA, E.A.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; KROUMOV, A.D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution, *J. Hazard. Mater.*, v.152, n.1, p.366–372, 2008.
- DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of o,o'-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect". *Dyes and Pigments*, v.40, p.141-150, 1999.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Unit Operations*. Prentice-Hall, 3 Ed., 921 p., 1993.
- GLUECKAUF, E.; COATES, J.I. Theory of chromatography part iv: the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *J Chem Soc.* 1947;1:1315–1321.
- MARIN, P.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P.D.; KROUMOV, A.D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environ. Technol.*, 2014.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6ª Ed., Editora McGraw-Hill International, Nova Iorque, 2001.
- MÓDENES, A.N.; ROSS, A.A.; SOUZA, B.V.; DOTTO, J.; GERALDI, C.Q.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; KROUMOV, A.D. Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipes*. *Int. J. Bioautomation*, v.17(1), p.33-44, 2013.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.
- XING, Y.; LIU, D.; ZHANG, L.P. Enhanced sorption of methylene blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the sorbent. *Desalination*, v.259, p.187–191, 2010.
- ZHANG, W.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; DONG, L.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. *Chem. Eng. J.*, v.168, p.1120–1127, 2011.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, v.177, p.70–80, 2010.