



**RAISSA DA CONCEIÇÃO FEITOSA DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE  
NAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ESCAMAS  
DE PEIXE *CYNOSCION ACOUPA* (PESCADA AMARELA)/  
SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO**



**RAISSA DA CONCEIÇÃO FEITOSA DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE  
NAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ESCAMAS  
DE PEIXE *CYNOSCION ACOUPA* (PESCADA AMARELA)/  
SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís  
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Raissa da Conceição Feitosa da.

Influência da granulometria do adsorvente nas isotermas de equilíbrio do sistema escamas de peixe *Cynoscion Acoupa* pescada amarela/ solução aquosa de Azul de Metileno / Raissa da Conceição Feitosa da Silva. - 2018.

50 f.

Orientador(a): Jaiver Éfren Jaimes Figueroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Adsorção. 2. Azul de Metileno. 3. Escamas de Peixe. 4. Isotermas. I. Figueroa, Jaiver Éfren Jaimes.  
II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. JAIVER ÉFREN JAIMES FIGUEROA  
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

---

Profa. Dra. ANNAMARIA DORIA SOUZA VIDOTTI  
COEQ/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS  
COEQ/CCET/UFMA

**11 de Julho de 2018**

**DADOS CURRICULARES****Raissa da Conceição Feitosa da Silva**

**NASCIMENTO** 08/12/1994 – SÃO LUIS / MA

**FILIAÇÃO** Rosa Feitosa da Silva  
José Carlos da Silva

**2012/2018** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, que nunca mediram esforços para a minha formação.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Ao Prof. Jaiver Figueroa, meu orientador, pelo incentivo, empenho, correções e orientações durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço a todos os professores que proporcionaram conhecimento técnico-profissional e moral ao longo do curso.

À Universidade Federal do Maranhão, direção, administração, técnicos de laboratório, por todo auxílio prestado. Em especial, agradeço à Geysel e Rafaela da Central Analítica pela paciência e auxílio nas análises de absorvância e infravermelho, estendo também meus agradecimentos aos técnicos do Laboratório de Processos Walbert e Nayara.

À Roseane, minha madrastra e proprietária do Restaurante The Rose, pela ajuda e fornecimento das escamas utilizadas no estudo.

Às minhas amigas Ana Beatriz, Marina e Tallyta, parceiras nos trabalhos, as melhores companhias para um café pós aula, as que sempre estiveram presentes, mesmo que em lugares distantes, ao longo desses anos de graduação me apoiando, rindo e sofrendo juntas. Não poderia deixar de agradecer à minha grande amiga Anna Isabel, que se faz presente em todos os momentos da minha vida, “You’re my person”.

Aos meus pais, Rosa e José, que apesar de todas as dificuldades, sempre apoiaram minhas decisões, me deram amor e condições para que conseguisse me dedicar aos estudos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a formação da pessoa que me tornei. O meu muito obrigada.

**EPÍGRAFE**

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

*Madre Teresa de Calcutá*



SILVA, R. C. F. **Influência da granulometria do adsorvente nas isotermas de equilíbrio do sistema escamas de peixe *Cynoscion Acoupa* (pescada amarela) / solução aquosa de azul de metileno.** 2018. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## RESUMO

O processo de remoção da cor de banhos de lavagem é considerado um dos maiores desafios ambientais devido a não biodegradabilidade dos efluentes, que possuem além de corantes reativos, componentes adicionados no decorrer dos processos, tais como surfactantes, aditivos, grande quantidade de hidróxidos e sais em altas concentrações. Nesse sentido, a adsorção torna-se um processo alternativo ao tratamento deste tipo de efluentes, pois associam baixo custo e elevadas taxas de remoção de contaminantes e possível reutilização da matriz adsorvente. Assim, no presente trabalho avaliou-se a capacidade de adsorção das escamas de peixe da espécie *Cynoscion Acoupa* (pescada amarela) com granulometrias específicas para remoção do corante Azul de Metileno em soluções aquosas. Foram realizados estudos cinéticos e de adsorção em sistemas batelada para granulometria de 0,75 mm e 1,50 mm do adsorvente em soluções aquosas de Azul de Metileno nas concentrações de 10 mgL<sup>-1</sup>, 20 mgL<sup>-1</sup>, 30 mgL<sup>-1</sup>, 40 mgL<sup>-1</sup>, 60 mgL<sup>-1</sup> e 90 mgL<sup>-1</sup>. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo que o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou, foram obtidos coeficientes de correlação de 0,9903 e 0,9972 para granulometria de 0,75mm e 1,5mm. Os resultados revelaram aumento da capacidade de remoção com o aumento da concentração da solução inicial de Azul de Metileno, capacidade máxima de adsorção de 0,832 mg/g para o adsorvente com granulometria de 1,5 mm e de 0,803 mg/g quando usada a granulometria de 0,75 mm. O estudo cinético se ajustou bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de correlação máximo de 0,9992 para o adsorvente com granulometria de 0,75 mm e 0,9999 quando usada a granulometria de 1,5mm. O aumento da capacidade adsorvente em relação ao uso de escamas sem redução de tamanho foi de 25,9%, que atrelados à alta disponibilidade do adsorvente justificam a aplicabilidade no tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** Adsorção. Azul de Metileno. Isotermas. Escamas de Peixe.

SILVA, R. C. F. **Adsorbent granulometry influence on the equilibrium isotherms of the system: fish *Cynoscion Acoupa* (yellow hake) scales and methylene blue aqueous solution.**

2018. 50 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### ABSTRACT

Dye removal process is one of the biggest environmental challenge due to the non-degradability of effluents, which have, besides reactive dyes, components added during the processes, such as surfactants, additives, large amounts of hydroxides and salts in high concentrations. Thus, the adsorption becomes an alternative process to the wastewater treatment since they associate low cost and high rates of contaminants removal with the possibility of adsorbent matrix reuse. Thus, this work aims to evaluate the adsorption capacity of the Yellow Hake (*Cynoscion Acoupa*) scales with specific granulometries to the methylene blue dye removal from aqueous solutions. Kinetic and adsorption studies were performed in batch systems for 0.75 mm and 1.5 mm adsorbent granulometry in aqueous solutions at 10 mgL<sup>-1</sup>, 20 mgL<sup>-1</sup>, 30 mgL<sup>-1</sup>, 40 mgL<sup>-1</sup>, 60 mgL<sup>-1</sup> and 90 mgL<sup>-1</sup> concentrations. The Langmuir, Freundlich and Sips isotherms models were used to experimental data evaluation, and Freundlich model was the best data fitted. Results showed that removal capacity increased with higher Methylene Blue initial concentrations and it were obtained maximum adsorption capacities of 0.832 mg/g and 0.803 mg/g for the adsorbents with particle size of 1.50 mm and 0.75 mm, respectively. The pseudo-second order kinetic model had a good fit in the kinetic study, with maximum correlation coefficient (R<sup>2</sup>) of 0,9992 for adsorbent with particle size of 0.75 mm and 0.9999 when using 1.5 mm particle size. The fish scales size reduction gained 25.9 % in adsorptive capacity related to the natural size scales. This gain in addition to the adsorbent high availability justify its applicability in the wastewater treatment.

**Keywords:** Adsorption. Methylene Blue. Isotherms; Fish Scales.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do Azul de Metileno .....	4
Figura 2 – Classificação de isotermas de adsorção .....	9
Figura 3 – Peneiramento em escala de laboratório.....	13
Figura 4 – Espectroscopia com transformada de Fourier de escamas <i>Catla Catla</i> .....	14
Figura 5 – Tratamento do adsorvente com hidróxido de sódio .....	16
Figura 6 – Curva Analítica de Calibração para concentrações menores que 1ppm (A) e concentrações superiores a 1ppm (B).....	19
Figura 7 – Variação da concentração pelo tempo, concentrações iniciais de 10mgL <sup>-1</sup> , 20mgL <sup>-1</sup> , 30mgL <sup>-1</sup> , 40mgL <sup>-1</sup> , 60mgL <sup>-1</sup> e 90mgL <sup>-1</sup> de Azul de Metileno .....	21
Figura 8 – Percentual de remoção em função da concentração inicial, granulometria 0,75mm(laranja), granulometria de 1,5mm(azul).....	24
Figura 9 – Isotermas de adsorção, dados experimentais (preto), modelos empíricos de Langmuir (azul), Freundlich (verde) e Sips (vermelho), para granulometria de 0,75mm. ....	26
Figura 10 – Isotermas de adsorção, dados experimentais (preto), modelos empíricos de Langmuir (azul), Freundlich (verde) e Sips (vermelho), para granulometria de 1,5mm. ....	26
Figura 11 – Amostras submetidas à análise no espectrofotômetro .....	27
Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a escama de peixe. ....	28

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Grupos funcionais dos espectros FTIR.....	15
Tabela 2 – Concentrações iniciais para ensaio em batelada.....	17
Tabela 3 – Análise granulométrica.....	20
Tabela 4 – Coeficientes de correlação dos modelos de Pseudo-Primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	22
Tabela 5 – Capacidade máxima de adsorção e parâmetros ajustados ao modelo de pseudo-segunda Ordem.....	23
Tabela 6 – Dados referentes ao equilíbrio de adsorção do sistema escamas e solução de Azul de Metileno.....	24
Tabela 7 – Parâmetros calculados para os modelos de equilíbrio .....	25

**LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 1 – Modelo matemático para cinética de Pseudo-primeira ordem.....	7
Equação 2 – Linearização do modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	7
Equação 3 – Modelo matemático para cinética de Pseudo-segunda ordem.....	7
Equação 4 – Linearização do modelo cinético de Pseudo-segunda .....	8
Equação 5 – Modelo Matemático da Isoterma de Langmuir .....	10
Equação 6 – Fator de Separação de Langmuir .....	10
Equação 7 – Modelo Matemática da Isoterma de Freundlich .....	11
Equação 8 – Modelo Matemático da Isoterma de Sips.....	12
Equação 9 – Curva de Calibração inferior a 1ppm.....	19
Equação 10 – Curva de Calibração superior a 1ppm.....	19
Equação 11 – Remoção de corante.....	24

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k_1$	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem	$\text{min}^{-1}$
$t$	tempo	horas
$q_e$	capacidade de adsorção no equilíbrio	$\text{mg/g}$
$q_t$	capacidade de adsorção no instante $t$	$\text{mg/g}$
$k_2$	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem	$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
$C_e$	concentração de equilíbrio	$\text{mg/L}$
$q_{\text{máx}}$	capacidade máxima de adsorção	$\text{mg/g}$
$k_L$	constante de Langmuir	$\text{L/mg}$
$R_L$	fator de separação	-
$C_0$	concentração inicial de adsorbato	$\text{mg/L}$
$k_F$	constante de Freundlich	$\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-(1/n)} \text{g}^{-1}$
$n$	expoente de Freundlich	-
$n_s$	expoente de Sips	-
$k_s$	constante de Sips	$(\text{L/mg})^{n_s}$
$q_{\text{exp}}$	capacidade de adsorção experimental	$\text{mg/g}$
$q_{\text{calc}}$	Capacidade de adsorção calculada	$\text{mg/g}$
$m$	massa de adsorvente	$\text{g}$
$V$	volume de solução	$\text{L}$
$X_i$	fração retida	-
$D_i$	diâmetro médio	$\text{mm}$
Ca:P	relação de cálcio e fósforo	

-

## SUMÁRIO

FICHA DE APROVAÇÃO .....	ii
DADOS CURRICULARES .....	iii
DEDICATÓRIA .....	iv
AGRADECIMENTOS .....	v
EPIGRAFE .....	vi
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE EQUAÇÕES .....	xi
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
2.1 Objetivo geral .....	2
2.2 Objetivos específicos .....	2
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
3.1 Corantes têxteis e o Meio Ambiente.....	3
3.1.1 azul de metileno.....	3
3.2 Adsorção.....	4
3.2.1 Adsorventes .....	5
3.3 Cinética de Adsorção.....	6
3.3.1 Modelos de cinética de adsorção .....	6
3.3.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem .....	6
3.3.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	7
3.4 Equilíbrio de Adsorção.....	8
3.4.1 Modelos de isotermas .....	8
3.4.1.1 Isoterma de Langmuir.....	10
3.4.1.2 Isoterma de Freundlich .....	11
3.4.1.3 Isoterma de Sips .....	11
3.5 Fragmentação de sólidos .....	12
3.5.1 Mecanismo de redução de granulometria.....	12
3.6 Análise granulométrica.....	12
3.7 Espectroscopia na região do infravermelho.....	13

<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
4.1 Material.....	16
4.2 Tratamento do adsorvente e preparação do adsorbato.....	16
4.3 Ensaio de Adsorção .....	17
4.4 Análises .....	17
4.4.1 Curva de calibração .....	17
4.4.2 Ensaio de adsorção.....	17
4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	18
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>19</b>
5.1 Curva Analítica de Calibração do Azul de Metileno.....	19
5.2 Análise Granulométrica.....	20
5.3 Cinética de Adsorção.....	20
5.2.1 Tratamento cinético .....	22
5.3 Estudo do equilíbrio de adsorção e Construção das isotermas de equilíbrio .....	23
5.4 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier.....	27
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>31</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>32</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidos anualmente para uso nas indústrias têxteis, representando uma quota de dois terços do mercado total de corantes (BURKINSHAW; SALIHU, 2013). É responsável pela maior parte da produção, uso e descarte de efluentes contendo essas substâncias (DILARRI et al., 2016)

O grande empecilho se dá pela não biodegradabilidade dos efluentes, que possuem além de corantes reativos, componentes adicionados no decorrer dos processos, tais como surfactantes, aditivos, grande quantidade de hidróxidos e sais em altas concentrações (BALAMURUGAN; THIRUMARIMURUGAN; KANNADASAN, 2011). Um desses corantes contaminantes é o azul de metileno, o qual é um corante orgânico solúvel em água largamente utilizado na fabricação de papel e na indústria têxtil. Devido à sua grande capacidade de adsorção em sólidos é comumente objeto de estudos para a remoção de corantes e contaminantes em efluentes aquosos (OLIVEIRA, S. P.; SILVA; VIANA, 2013).

Neste contexto existe carência no tratamento de resíduos, principalmente pelas empresas de pequeno porte. O estudo de novas tecnologias visando a eliminação desses contaminantes, faz-se necessário. Nesse sentido, a adsorção é uma boa opção para aplicação industrial, pois associa baixo custo, elevadas taxas de remoção e possível reutilização da matriz adsorvente (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005). A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido e tem como principal objetivo utilizar a propriedade de alguns sólidos, chamados de adsorventes, de reter partículas presentes nos fluidos em sua superfície, realizando-se assim a separação (GOMIDE, 1983).

Levando em conta as características necessárias que um adsorvente deve possuir para ser considerado como tal, o estudo das propriedades de adsorção de escamas de peixe torna-se bastante relevante. Trata-se de um subproduto da produção de pescados que é em sua grande maioria descartada a não ser quando são utilizadas pelas pequenas comunidades no artesanato (SANTOS et al., 2009). Na literatura não há muitos estudos utilizando esse tipo de material, mas o estudo de adsorção de Astaxantina - corante proveniente da produção de camarão, em escamas de peixe mostrou-se bastante promissor, sendo proposta a utilização do método pela indústria pesqueira. (STEPNOWSKI et al., 2004).

Assim, este projeto propõe avaliar o uso de escamas de peixe *Cynoscion acoupa* com granulometria específica como adsorventes do corante Azul de Metileno em sistemas batelada, obtendo assim, o modelo matemático da isoterma de equilíbrio deste sistema, visando sua aplicação a nível industrial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a influência da granulometria do adsorvente nas isotermas de equilíbrio do sistema escamas de peixe *Cynoscion acoupa* (Pescada Amarela) /solução aquosa de azul de metileno.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Obter dados de equilíbrio do sistema escamas de peixe *Cynoscion acoupa* (pescada amarela) /solução aquosa de azul de metileno utilizando diferentes granulometrias;
- Ajustar os dados obtidos à modelos de isotermas de equilíbrio e cinética de adsorção presentes na literatura;
- Realizar a caracterização do adsorvente em cada etapa do processo, através do método de espectroscopia FTIR.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corantes têxteis e o Meio Ambiente

A indústria têxtil possui grande destaque no problema da contaminação de águas naturais já que suas instalações e funcionamento demandam grandes quantidades de água e consequentemente alta produção de efluentes, que quando não tratados de forma adequada, causam vários problemas ao meio ambiente (FLECK, 2011).

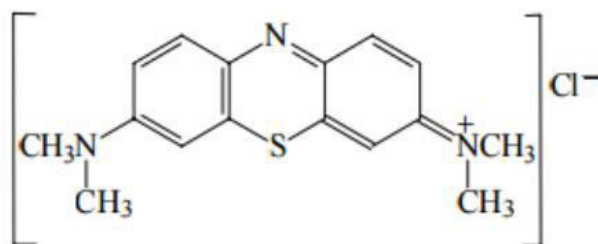
Devido à sua própria natureza, os corantes são facilmente detectáveis, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam as questões ambientais (GUARATINI; ZANONI, 2000). A presença de corantes na água causa diversos prejuízos ao meio ambiente, já que tendem a ser extremamente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos para determinadas espécies aquáticas, devido à presença de metais e cloretos em suas estruturas. A luz encontra alta resistência ao tentar penetrar no meio e como consequência afeta a atividade fotossintética das plantas aquáticas reduzindo, assim, a diversidade aquática (AKSU; DÖNMEZ, 2003; AL-DEGS et al., 2008; ROSA et al., 2008).

Os corantes não podem ser completamente removidos por meio de processos convencionais de tratamento biológico, tais como lamas e digestão anaeróbia: devido à sua baixa biodegradabilidade, quase 90% dos corantes reativos permanecem inalterados após passarem por processo de lodo ativado. Diversas tecnologias físico-químicas, incluindo coagulação / floculação, separação por membrana, troca iônica, oxidação química, técnicas eletroquímicas, adsorção e fotocatalise, são estudadas com a finalidade de remover o corante das águas residuais (MARROT; ROCHE, 2002).

##### 3.1.1 AZUL DE METILENO

O cloreto de tetrametilitionina é um corante de origem antrópica e é também conhecido como Azul de Metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ), Figura 1. O azul de metileno é considerado um composto orgânico modelo, conhecido por ter facilidade em ser adsorvido em superfícies sólidas (MAIA, 2014). Esse composto é usado na indústria de tecidos para tingir lã, seda e algodão, mesmo não apresentando boa resistência à luz e à lavagem (FABRÍCIO et al., 2010).

Figura 1 – Fórmula estrutural do Azul de Metileno



Fonte: Almeida (2016)

Ainda que o Azul de Metileno não seja tóxico como os metais pesados, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; SENTHILKUMAAR et al., 2005).

Além de problemas com a saúde humana, se o azul de metileno for lançado em lagos ou em rios sem tratamento adequado, ele gera alterações na atividade fotossintética, pois diminui a passagem de radiação solar. Dessa forma, provoca modificações na biota aquática e causa toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (HONORATO et al., 2015).

### 3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). Esse processo é caracterizado pela variação da concentração de uma dada substância na superfície do adsorvente quando comparada com a fase vizinha. Em processos de adsorção em interfaces sólido/líquido, as moléculas do adsorbato migram para a superfície do adsorvente ocasionando a mudança da concentração da solução (OLIVEIRA, C. D. S., 2009).

As interações podem ocorrer por meio de ligações químicas covalentes, ligações de hidrogênio, ligações hidrofóbicas e forças de van der Waals (PARIDA et al., 2006). Processos envolvendo interações fracas como forças de van der Waals constituem uma adsorção física ou fisissorção. Contrariamente, a adsorção química ou quimissorção resulta de interações fortes. Quando a adsorção de uma ou mais espécie iônica é acompanhada por simultânea dessorção de uma quantidade igual de espécie iônica, o processo é considerado como uma troca iônica. A quimissorção é caracterizada pela formação de uma monocamada do adsorbato na superfície

do adsorvente, ao passo que a adsorção física é comparada a um processo de condensação, sendo reversível e normalmente acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Gibbs e entropia do sistema (DĄBROWSKI, 2001)

### 3.2.1 ADSORVENTES

Para que processo de adsorção seja eficaz, o material adsorvente deve ter grande área superficial disponível, podendo ser orgânico ou inorgânico, de origem natural ou sintético. O adsorvente também deve ter boa propriedade mecânica, tais como resistência ao atrito, deve ter boas propriedades cinéticas, isto é, deve ser capaz de transferir as moléculas de adsorbato rapidamente aos locais de adsorção. Na maioria das aplicações, o adsorvente deve ser regenerado após o uso e, portanto, é desejável que regeneração seja realizada sem danificar os componentes mecânicos e propriedades de adsorção. As matérias-primas e os métodos de produção adsorventes devem ser baratos para adsorção competir com os processos de separação alternativos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Entre os adsorventes mais utilizados para a remoção de corantes destaca-se o carbono ativado, devido à sua alta capacidade de adsorção. Entretanto, este material apresenta custo muito alto, além de ser dificilmente regenerado e, portanto, sua aplicação em escala industrial é economicamente dificultada (CRINI, 2006). Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo, que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado. Dentre os mais investigados, destacam-se a quitosana, quitina, argilas, sílica gel, biomassas subprodutos da indústria e agricultura, turfas e zeólitas (DALLAGO et al., 2005) e o material analisado neste trabalho, as escamas de peixe.

Devido à alta produção de Pescada Amarela na cidade de São Luís/Maranhão e à estrutura das escamas que permite interação com diversos solutos. Barros (2018) mostrou que escamas da Pescada amarela não trituradas são eficientes na remoção do corante Azul de Metileno. Outros estudos recentes mostram o potencial de adsorção de escamas de variadas espécies de peixe, como o realizado por Marrakchi et al. (2017), que avalia a adsorção do corante Orange 16 em escamas de Carpa (*Labeo rohita*) carbonizadas.

A aplicação deste material em adsorção dá uma possibilidade de uso de um rejeito, que normalmente são descartadas em aterros sanitários ou despejadas no mar devido ao seu insignificante valor comercial.

O quadro 1 apresenta diferentes estudos entre os de anos de 2009 e 2018 utilizando escamas de variadas espécies como adsorventes para a remoção de corantes reativos e metais, principalmente.

Quadro 1 – Estudos de adsorção utilizando escamas.

Adsorvente	Adsorbato	Autor
Escama (Pescada Amarela)	Azul de metileno	Barros (2018)
Escama (Corvina)	Cd	Silva (2012)
Escama (Robalo)	Azul de metileno	Oliveira, I. M. (2011)
Escama (Tilápia)	Azul 5G	Ribeiro et. al. (2015)
Escama (Piau)	Amarelo de Remazol, Azul de Remazol e Vermelho de Remazol	Oliveira, C. D. S. (2009)
Escama (Camurim)	Índigo Carmin, Reactive Black e reactive Orange	Rocha (2011)
Escama (Carpa)	Reactive Orange	Marrakchi et al. (2017)

### 3.3 Cinética de Adsorção

Os parâmetros cinéticos são de extrema importância no processo de adsorção, pois fornecem o tempo necessário de remoção de um poluente e a resistência do adsorbato na interface sólido – líquido, permitindo avaliar a etapa determinante da velocidade (GÓES, 2013).

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 3.3.1 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial de adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014). A seguir são apresentados alguns modelos cinéticos de adsorção:

##### 3.3.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se na hipótese de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, e é expressa na equação a seguir (EZZEDDINE et al., 2016):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde,  $k_1$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (L/h);  $t$  é o tempo de adsorção (h);  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas do Azul de Metileno no equilíbrio e no tempo  $t$ , dados em mg/g.

Integrando a equação anterior e aplicando as condições  $q_t=0$  quando  $t=0$  e  $q_e=q_t$  quando  $t=t$ , obtém-se a equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

A equação anterior foi proposta por Lagergren (1898), e é uma das mais utilizadas para a velocidade de adsorção através de soluto em solução líquida.

O gráfico dessa equação,  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ , fornece o coeficiente angular  $k_1$  e o coeficiente linear  $\ln(q_e)$ . Além disso, é possível analisar o ajuste dos dados experimentais através do  $R^2$  pela linearização da reta.

### 3.3.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi sugerido por Ho e Mckay (1999), e baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Esse modelo diferencia-se do modelo de Lagergren (1898), pois prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção, além de considerar que a adsorção química é a etapa determinante do sistema.. A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando a Equação 3 para as condições de contorno,  $q_t=0$  quando  $t=0$  e  $q_e = q_t$  quando  $t=t$ , e linearizando a equação, têm-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

onde  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.h);  $q_e$  é a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio (mg/g).

Ao gerar o gráfico da Equação 4,  $t/q_t$  versus  $t$ , obtém-se uma reta, de onde pode-se determinar  $q_e$  e  $k_2$ .

### 3.4 Equilíbrio de Adsorção

Em estudos de processos de separação por adsorção as isotermas de equilíbrio fornecem valiosas informações. Quando uma quantidade definida de sólido, adsorvente, entra em contato com um volume de uma solução contendo determinado soluto, a adsorção ocorre até que a concentração de equilíbrio seja alcançada. Elas são ferramentas gráficas que servem para interpretar um processo adsorptivo, relacionando a quantidade adsorvida com a concentração da solução em equilíbrio com a matriz adsorvente. Tais modelos de isotermas foram propostos a partir de abordagens cinéticas, mecânicas e termodinâmicas. Contudo, os modelos conhecidos atualmente não são capazes de descrever os fenômenos como um todo. Desta forma, isotermas descrevem apenas de forma empírica os fenômenos de adsorção (COONEY, 1998).

#### 3.4.1 MODELOS DE ISOTERMAS

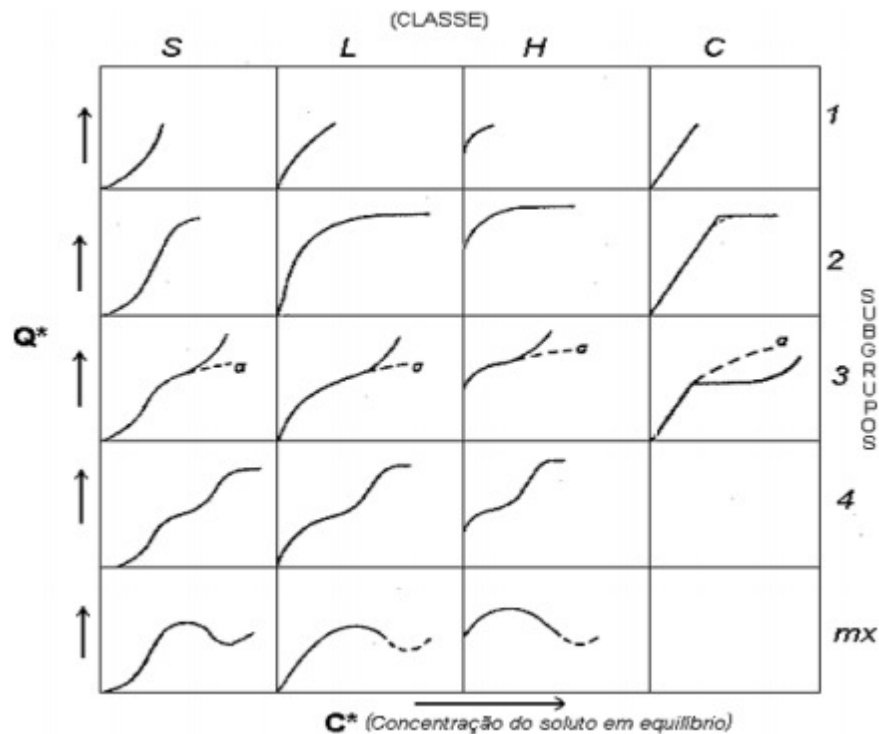
As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Pela classificação mais detalhada a respeito das isotermas que são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões (Figura 2). As isotermas do tipo S, ou sigmoidal, apresentam uma curvatura voltada para cima. Elas aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as



interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Figura 2 – Classificação de isotermas de adsorção



Fonte: Giles et. al (1974)

Para os mesmos autores, as isotermas do tipo L, ou de Langmuir, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.

No grupo H ou “high affinity”, a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações. A quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido. As isotermas representadas por curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1974).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo Tarley e

Arruda (2004), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a biossorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir e multicamadas de Freundlich.

#### 3.4.1.1 Isoterma de Langmuir

Esta isoterma descreve sistemas de adsorbato-adsorvente em que a área de adsorção é limitada a uma monocamada. Esta proposta foi feita originalmente por Langmuir (1918) e é apropriada para descrever isotermas de quimissorção (quando se forma ligação iônica ou covalente entre adsorvente e adsorbato). A isoterma foi formulada com base em um equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e fase gasosa ou vapor. Argumentou-se que a taxa na qual as moléculas de gás adsorvido atingem uma superfície de um adsorvente é proporcional ao produto da pressão parcial  $p$  do gás e da fração  $(1 - \theta)$  da superfície que permanece a descoberto por adsorção  $\theta$ , por disponíveis como sites de adsorção. Langmuir supôs ainda que a taxa de dessorção da superfície é diretamente proporcional à superfície fracionária cobertura  $\theta$  e que as taxas de adsorção e dessorção são iguais em equilíbrio (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A isoterma de Lagmuir é expressa da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

onde  $q_e$  (mg/g), é a quantidade de corante adsorvido em equilíbrio,  $C_e$  (mg/L) concentração de equilíbrio do corante em solução,  $q_{max}$  capacidade máxima de adsorção (mg/g), e  $K_L$  a constante Langmuir relacionada a energia livre de adsorção (L/mg).

Através do perfil da isoterma do processo analisado, pode-se analisar o grau de desenvolvimento de adsorção através do fator de separação,  $R_L$ , o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{max}$  e  $K_L$ . O número adimensional  $R_L$  pode ser obtido através da equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Onde  $C_0$  (mg/L) representa a concentração inicial de adsorbato

Geralmente em sistema de adosorção, o adsorbato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável,  $0 < R_L < 1$ . Quando  $R_L > 1$ , há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida.  $R_L = 1$  corresponde a uma isoterma linear (FOO; HAMEED, 2010).

### 3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo é empírico e muito utilizado porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas assume a existência de uma estrutura em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (PINTO, 2010).

Apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

O parâmetro  $K_F$  está relacionado à capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente, enquanto  $n$  depende das características da adsorção. Para valores fixos de  $C_e$  e de  $1/n$ ,  $q_e$  será tanto maior quanto maior for  $K_F$  e, para valores fixos de  $K_F$  e de  $C_e$ , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de  $1/n$ . Para valores de  $1/n$  muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a isoterma de adsorção (relação entre  $q_e$  e  $C_e$ ) se aproxima da horizontal, com  $q_e$  aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível.

### 3.4.1.3 Isoterma de Sips

Robert Sips verificou energias de adsorção diferentes na superfície dos catalisadores. Ele aplicou uma distribuição estatística semelhante a uma gaussiana. Seu modelo é conhecido como Langmuir-Freundlich, pois associa as teorias tanto de Langmuir como de Freundlich. Suas ideias de isotermas deram origem ao fator de heterogeneidade que está associado à superfície do catalisador. Se o fator estiver entre 0 e 1 caracteriza uma superfície heterogênea (isoterma de Freundlich) e quando o fator for igual a 1 corresponde a uma superfície homogênea (isoterma de Langmuir) (SIPS, 1948).

A equação 8 representa a fórmula matemática do modelo proposto por Sips.

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (8)$$

Onde  $q_e$  corresponde a quantidade adsorvida (mg/g),  $q_{\max}$  é a quantidade máxima adsorvida (mol/g),  $C_{eq}$  corresponde a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L),  $K_s$  é a constante de Sips e  $n_s$  é o parâmetro associado à característica dos sítios de adsorção.

### 3.5 Fragmentação de sólidos

A quebra de partículas menores é uma operação industrial importante. Na grande maioria dos casos o objetivo visa aumentar a área externa, de modo a tornar mais rápido o processamento do sólido. Constituem exemplos a moagem de cristais para facilitar a sua dissolução ou lixiviação, o britamento e a moagem de combustíveis sólidos antes da queima, a moagem do cimento, o corte da madeira antes do cozimento na produção de celulose e a moagem de sementes oleaginosas para acelerar a extração com solventes (GOMIDE, 1983).

#### 3.5.1 MECANISMO DE REDUÇÃO DE GRANULOMETRIA

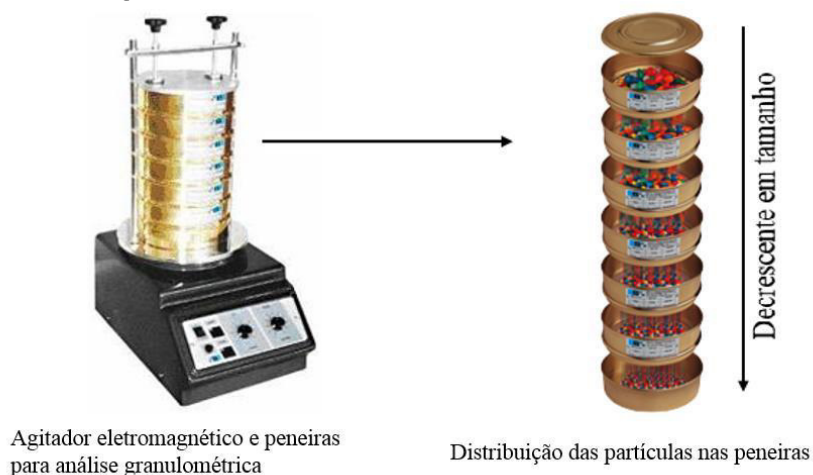
Tendo em vista a enorme variedade estrutural dos materiais sólidos processados na indústria, bem como os inúmeros graus de finura desejados, é fácil concluir que o mecanismo da fragmentação não poderá ser único. Materiais moles e duros são fragmentados por mecanismos diferentes e, da mesma forma, a quebra de partículas grandes deverá ser diferente da de partículas menores. Os estudos realizados revelam que as operações de moagem são extremamente complexas e que a teoria é de auxílio prático muito reduzido no projeto do equipamento requerido. Os sólidos podem sofrer redução de tamanho através de vários tipos de mecanismos, porém apenas quatro são utilizados industrialmente: compressão, impacto, atrito e corte (GOMIDE, 1983).

### 3.6 Análise granulométrica

A base de representação do tamanho de partícula é a massa da partícula, mais especificamente pela fração mássica, na qual a distribuição de tamanho de partículas é associada à fração mássica dentro de cada intervalo de tamanho. Nesta técnica faz-se passar uma quantidade de material através de uma série de peneiras, conforme a Figura 3, pesando-se o material retido em cada uma. Ao se alimentar a amostra na primeira peneira, uma certa quantidade da amostra poderá ficar retida, enquanto boa parte a atravessa e se deposita na segunda peneira, a qual, por sua vez, poderá reter uma quantidade do material remanescente

oriunda da primeira peneira, enquanto uma outra parte atravessará para, a seguir, alimentar a terceira peneira e assim por diante (CREMASCO, 2012).

Figura 3 – Peneiramento em escala de laboratório



Fonte: Adaptado de Gomide (1983).

Os resultados de uma análise granulométrica podem ser apresentados sob a forma de tabelas ou gráficos. As variadas frações retidas,  $X_i$ , e os diâmetros das partículas ( $D_i$ ) figuram ao lado dos números das peneiras ( $i-1$  e  $i$ ) entre as quais se encontram retidas as frações correspondentes. Convém lembrar que o diâmetro médio  $D_i$  é adotado igual a média aritmética das aberturas das malhas das peneiras  $i$  e  $i-1$ . Na realidade as dimensões das partículas de cada fração recolhida variam desde  $-D_i$  até  $+D_i$ , que são as aberturas das peneiras entre as quais ficaram retidas, porém a aproximação feita não acarreta erros importantes, a não ser quando se trata da fração  $n$  retida na panela. O recurso neste caso é extrapolar os dados (GOMIDE, 1983).

### 3.7 Espectroscopia na região do infravermelho

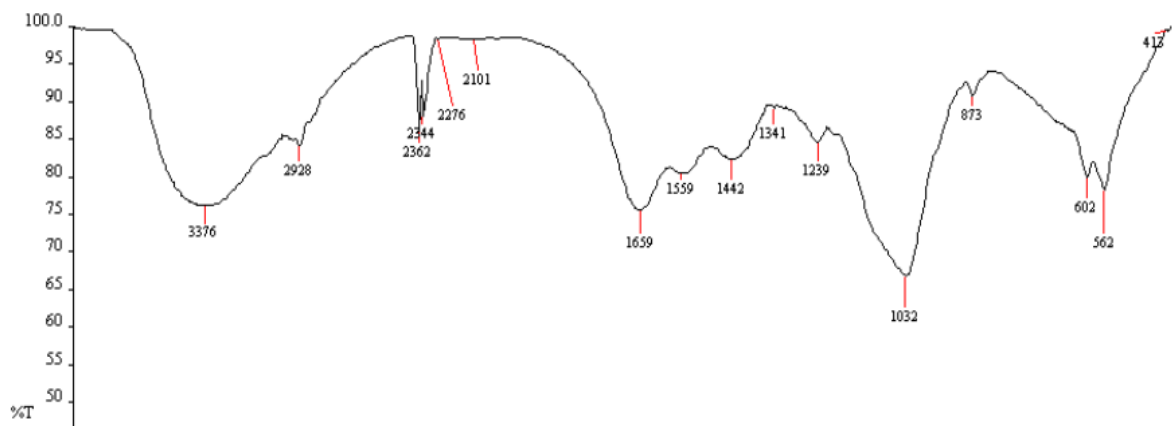
Espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas (SUN, 2009). A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 400 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo conhecida como infravermelho médio, esta é a região onde está localizada a maior parte das vibrações moleculares. Cada átomo ou molécula possui uma vibração característica e através da análise destas vibrações ou consulta em

literatura específica pode-se identificar grupos funcionais e conseqüentemente identificar a estrutura de uma molécula (KIMURA, 2001)

Caracteristicamente, as posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda ou em comprimento de onda. A aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de onda ou linear em comprimento de onda. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log_{10} (1/T)$ . Termos semiquantitativos como forte, médio e fraco são usados para indicar as intensidades (ROBERT et al., 1991).

Para os autores Prabu, Shankarlal e Natarajan (2012), a espectroscopia FTIR é uma importante técnica analítica que detecta a vibração de grupos funcionais químicos presentes em superfícies adsorventes. Na Figura 4, os espectros das escamas de *Catla Catla* são mostrados e foram medidos utilizando o sistema Perkin Elmer -RX1 no intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 4 – Espectroscopia com transformada de Fourier de escamas *Catla Catla*



Fonte: Prabu, Shankarlal e Natarajan(2012)

A composição de escamas de peixes costuma ser semelhante mesmo com a variação de espécie (NAGAI; IZUMI; ISHII, 2004). Os grupos funcionais de *Catla Catla* são representados na tabela 1.

Tabela 1 – Grupos funcionais dos espectros FTIR

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Funcionais
3376	Vibrações no estiramento dos grupos O-H e N-H
2928	Vibrações no estiramento dos grupos -CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub>
2344-2362	Carboxila
1659-1559	Carbonila
1442-1341	C-H, -CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub>
1032	C-O
873	Grupos sulfonados
562	Alcanos

Fonte: Prabu, Shankarlal e Natarajan(2012)

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

Os produtos químicos e materiais utilizados nesta pesquisa foram obtidos no Laboratório de Processos Químicos, Laboratório de Ensino e Pesquisa de Engenharia Química (LEPEQ) e na Central Analítica, localizados na Universidade Federal do Maranhão, Campus Bacanga. A metodologia, bem como, os materiais são descritos a seguir:

### 4.2 Tratamento do adsorvente e preparação do adsorbato

As escamas de Pescada Amarela (*Cynoscion Acoupa*), utilizadas como adsorvente nessa pesquisa, foram cedidas por vendedores locais no Município de São Luís-MA e coletadas em março de 2018. Inicialmente, estas foram lavadas e tratadas com solução de hidróxido de sódio (Isifar, Brasil) 0,5 molar durante 24 horas em agitador mecânico (TE-141, Tecnal, Brasil) sob agitação de 80 rpm, conforme mostrado na Figura 5. Decorrido este tempo, lavou-se as escamas, desta vez com água destilada, mantendo o mesmo tempo e rotação. As escamas foram secas em estufa (SL-100A, Solab, Brasil) por um período de 18 horas e em temperatura de 90°C. Posteriormente, as escamas foram submetidas à moagem usando almofariz e pistilo, e em seguida separadas através de peneiras padronizadas (Bronzinox telas metálicas e sintéticas Ltda, Brasil) de Mesh 10, 16, 35, 60, 120 e 270.

Figura 5 – Tratamento do adsorvente com hidróxido de sódio



Fonte: Própria Autora (2018)

O azul de metileno foi fornecido pela Neon Comercial Ltda a partir do qual preparou-se uma solução de estoque em concentração de 100 ppm.



### 4.3 Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram feitos em batelada em erlenmeyers de 250 mL, cada um contendo 4g de escamas secas com granulometria específica, pesadas em balança analítica (FA2104N, Bioprecisa, Brasil), e 40 mL de solução de Azul de Metileno em concentração conhecida. Todos os experimentos foram realizados com agitação e temperatura constante. As diferentes concentrações da solução de azul de metileno utilizadas estão listadas na Tabela 2. Os erlenmeyers ficaram sob agitação constante de 80 rpm durante um período de 5 horas. Em tempos determinados alíquotas eram retiradas para leitura de absorbância no espectrofotômetro UV-VIS (Cary 50 Conc, Varian, EUA).

Tabela 2 – Concentrações iniciais para ensaio em batelada

Erlenmeyer	Concentração Inicial (ppm)
1	10
2	20
3	30
4	40
5	60
6	90

Fonte: Própria Autora (2018)

### 4.4 Análises

#### 4.4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Soluções de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de Azul de Metileno, em balões volumétricos de 50 e 100mL. Em seguida, alíquotas de cada solução foram tomadas para realizar a leitura de absorbância, no espectrofotômetro UV-VIS previamente configurado para leitura no comprimento de onda de 680 nm (valor obtido após varredura em diferentes comprimentos de onda), que também foi utilizado para a medida do branco (água destilada).

#### 4.4.2 ENSAIO DE ADORÇÃO

As isotermas de equilíbrio foram construídas a partir de dados obtidos no ensaio de adsorção em batelada. Amostras de 0,5 mL foram tomadas em intervalos de 30, 60, 120, 180, 240, 300 minutos de cada Erlenmeyer sendo posteriormente diluídas, dependendo da concentração, para o volume máximo de 4 mL. As amostras foram submetidas à centrifugação

por 10 minutos usando uma centrífuga (Q222T, QUIMIS, Brasil) programada na velocidade 4000 rpm.

Os resultados obtidos foram submetidos a um ajuste de parâmetros empregando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips através do *software Excel® e OriginPro 8*.

#### 4.4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

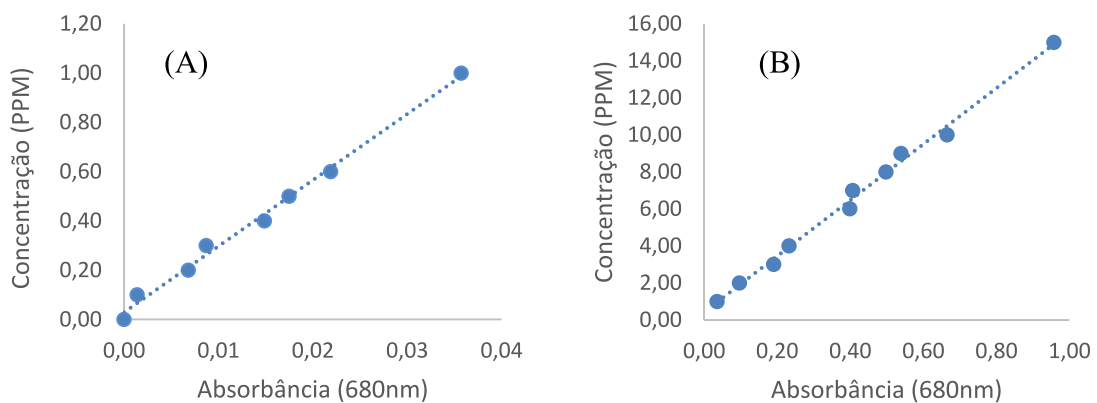
Os espectros de absorção na região do infravermelho das escamas de peixe sem tratamento, com tratamento em presença de NaOH e com azul de metileno (2 amostras) adsorvido em diferentes concentrações foram obtidos através da técnica de refletância difusa na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  em espectrofotômetro (IR-Prestige, Shimadzu, Japão).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva Analítica de Calibração do Azul de Metileno

Devido a necessidade de realizar a leitura de amostras muito diluídas, duas curvas analíticas foram construídas, uma para soluções abaixo de 1ppm e outra para concentrações entre 1 e 15 ppm, apresentadas na figura 6.

Figura 6 – Curva Analítica de Calibração para concentrações menores que 1ppm (A) e concentrações superiores a 1ppm (B)



Fonte: Própria Autora (2018).

As equações obtidas a partir das curvas de calibração são mostradas nas equações 9 e 10, para concentrações inferiores a 1ppm e superiores a 1ppm, respectivamente:

$$y = 26,812x + 0,029 \quad (9)$$

$$y = 15,117x + 0,417 \quad (10)$$

Em que x corresponde à absorbância da solução e y a concentração da solução em mg/L. A partir destas equações pode-se determinar a concentração das soluções sobrenadantes durante os ensaios realizados considerando a absorbância lida por meio do espectrofotômetro. Os coeficientes de correlação das curvas foram de 0,9933 e 0,9943, respectivamente.

## 5.2 Análise Granulométrica

Com objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do sistema com adsorvente em granulometria específica, realizou-se a diminuição de granulometria com auxílio de Almofariz e Pistilo e posteriormente a análise granulométrica de 162g de escamas tratadas e secas. Na Tabela 3, observa-se o diâmetro médio da partícula, além da porcentagem retida em cada uma das peneiras.

Tabela 3 – Análise granulométrica

Malha Mesh	-Di (mm)	+Di (mm)	Di (mm)	Mi (g)	Xi (%)
+10	-	2,000	-	86,660	53,471
-10 +16	2,000	1,000	1,500	24,255	14,966
-16+ 35	1,000	0,500	0,750	36,065	22,253
-35 +60	0,500	0,250	0,375	11,380	7,022
-60 +120	0,250	0,125	0,188	2,050	1,265
-120 +270	0,125	0,053	0,089	1,105	0,682
-270	0,053	-	-	0,555	0,342

Fonte: Própria Autora (2018)

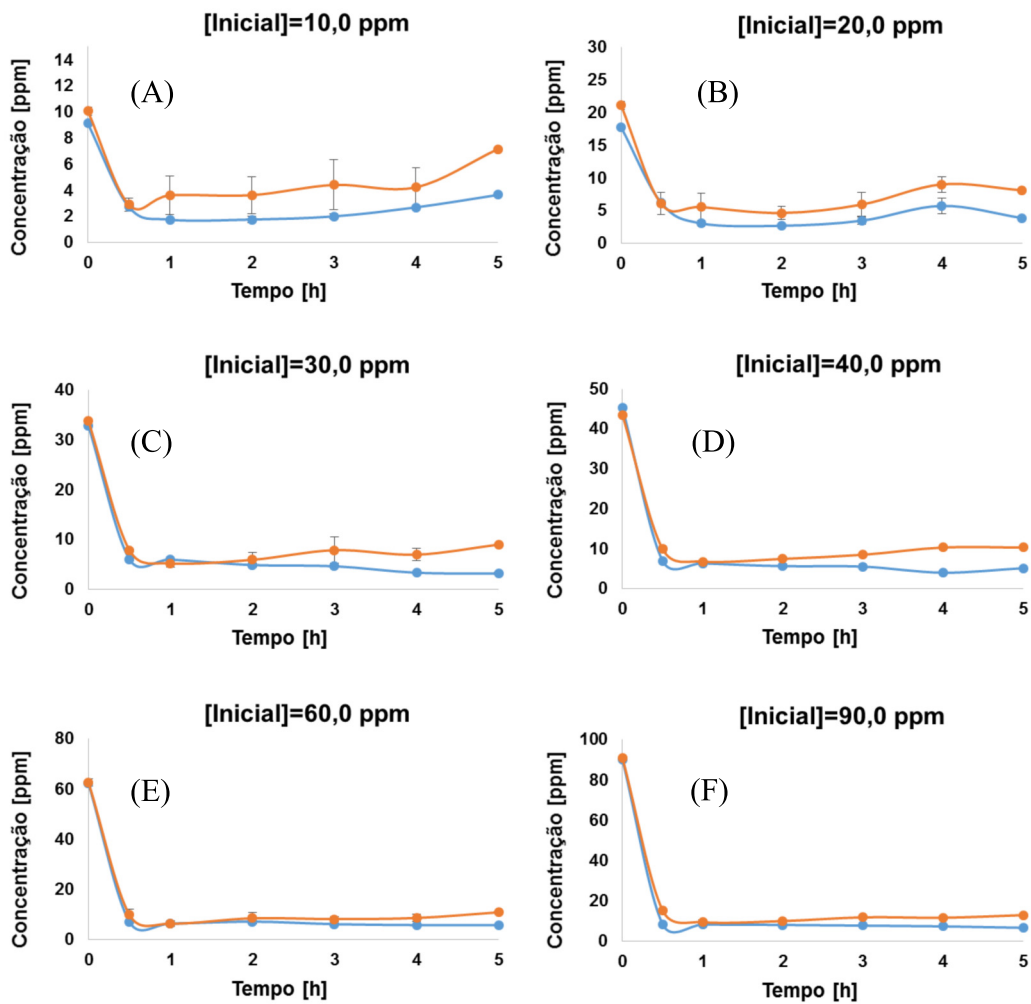
Apesar da maior porcentagem de escama retida se encontrar na primeira peneira (Mesh 10), optou-se pelas granulometrias com diâmetro médio de Sauter (Di) de 0,75mm e 1,5mm, já que não se tem a média do diâmetro das escamas presentes na primeira peneira, que consiste numa mistura de escamas que não sofreram diminuição do tamanho e fibras de escamas.

Outro ponto de influência da escolha desta faixa granulométrica se deu pelo objetivo de utilizar esse material em escala industrial, partículas menores não são adequadas para esta finalidade.

## 5.3 Cinética de Adsorção

O objetivo nesta etapa foi determinar o tempo de equilíbrio do sistema. Na Figura 7 pode-se observar os gráficos que descrevem a variação de concentração das soluções com relação ao tempo para variadas concentrações iniciais nas duas granulometrias trabalhadas: 0,75mm (laranja) e 1,5mm (azul). Os experimentos foram realizados em duplicata e os erros são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Variação da concentração pelo tempo, concentrações iniciais de  $10\text{mgL}^{-1}$ ,  $20\text{mgL}^{-1}$ ,  $30\text{mgL}^{-1}$ ,  $40\text{mgL}^{-1}$ ,  $60\text{mgL}^{-1}$  e  $90\text{mgL}^{-1}$  de Azul de Metileno



Fonte: Própria Autora (2018).

Ao analisar os gráficos da Figura 7, percebe-se que a adsorção ocorre majoritariamente antes dos 30 minutos de experimento, que pode ser explicado pela alta disponibilidade de área adsorvente e também, que partir de 2h horas de ensaio, a concentração torna-se, na maioria dos testes, praticamente constante. Além disso, nota-se que a adsorção ocorre em maior escala nos ensaios em que a granulometria do adsorvente é  $1,5\text{mm}$ , este comportamento pode ser explicado pela centrifugação das alíquotas que só ocorreu nos testes para esta granulometria, diminuindo as chances de que suspensões interferissem nas leituras de absorbância.

Outro fator que pode ter influenciado na oscilação de concentração se deve à possível lixiviação de apatita durante o processo de adsorção, causado pelo forte atrito durante a agitação e também pelo pH da solução. Componentes das escamas podem ter se solubilizado, afetando

assim a concentração final do sobrenadante analisado, como descrito por Ooi et al. (2017) em que a relação de Ca:P no adsorvente diminuem depois da adsorção.

### 5.2.1 TRATAMENTO CINÉTICO

Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e modelo de Pseudo-segunda foram aplicados. Através das Equações 2 e 4, apresentadas na Revisão bibliográfica, os parâmetros cinéticos foram obtidos.

Tabela 4 – Coeficientes de correlação dos modelos de Pseudo-Primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Concentração Inicial (ppm)	Granulometria	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
10	0,75 mm	0,1807	0,9992
20		0,3678	0,9964
30		0,2258	0,9930
40		0,3829	0,9955
60		0,1608	0,9978
90		0,9826	0,9993
Concentração Inicial (ppm)	Granulometria	Pseudo-Primeira Ordem (R <sup>2</sup> )	Pseudo-Segunda Ordem (R <sup>2</sup> )
10	1,50 mm	0,1435	0,9987
20		0,4761	0,9930
30		0,7871	0,9989
40		-	0,9989
60		-	0,9914
90		-	0,9999

Fonte: Própria Autora (2018)

Conforme a Tabela 4, nota-se que ao ajustar os dados experimentais para o modelo de pseudo-primeira ordem, não foi possível obter coeficientes de relação ou estes foram baixos. Nota-se na Figura 7 que entre o intervalo de 1 e 5h de experimento houve oscilações nas concentrações do experimento, neste caso optou-se por fazer a média desses valores para obtenção da concentração de equilíbrio. Desta forma, em alguns casos, a concentração de equilíbrio foi maior que a concentração em algum ponto entre esse intervalo. Ao aplicar a equação 2 não foi possível encontrar o valor de Ln, já que a variação se tornava negativa.

O coeficiente de correlação se mostrou próximos a 1 o que sugere que a adsorção de Azul de Metileno no sistema segue o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem e que a

adsorção envolve forças de valência através da partilha ou troca de elétrons livres entre o adsorvente e o adsorbato (FEBRIANTO et al., 2009).

Diante do exposto, os parâmetros cinéticos do sistema foram calculados apenas para o modelo de Pseudo-segunda Ordem, conforme mostrado na Tabela 5, que apresentou altos coeficientes de correlação.

Tabela 5 – Capacidade máxima de adsorção e parâmetros ajustados ao modelo de pseudo-segunda Ordem

Concentração Inicial (ppm)	Granulometria	qe exp.	qe calc	k <sub>2</sub> (g/mgh)	Desvio (%)
10	0,75mm	0,066	0,064	80,35192	4,085
20		0,158	0,128	22,12889	19,145
30		0,276	0,260	0,862489	5,788
40		0,363	0,347	0,34567	4,564
60		0,552	0,534	0,040944	3,195
90		0,803	0,789	0,006103	1,746
Concentração Inicial (ppm)	Granulometria	qe exp.	qe calc	k <sub>2</sub> (g/mgh)	Desvio (%)
10	1,5mm	0,068	0,072	26,594	5,882
20		0,146	0,155	18,064	6,164
30		0,283	0,296	2,869	4,594
40		0,401	0,449	0,109	11,970
60		0,563	0,594	0,024	5,506
90		0,832	0,830	0,027	0,240

Fonte: Própria Autora (2018)

O melhor ajuste se deu para a granulometria de 1,5mm e concentração inicial de 90ppm, apresentando coeficiente de correlação igual a 0,9999 e erro de 0,24% em relação à capacidade de adsorção calculada e experimental. Na literatura, a cinética de adsorção é bem descrita para este modelo, apresentando coeficientes próximos à unidade (OLIVEIRA, C. D. S., 2009). O modelo empírico de Freundlich assume a adsorção em multicamadas, porém não leva em consideração a possibilidade de diferentes interações entre o adsorbato e o adsorvente.

### 5.3 Estudo do equilíbrio de adsorção e Construção das isothermas de equilíbrio

Estudos preliminares mostraram que o equilíbrio do sistema foi atingido em 5h, dessa forma este foi o tempo fixado para os experimentos. Na tabela 6, pode-se observar o aumento gradual das concentrações de equilíbrio do sistema, devido a saturação do sistema, provocado pela alta concentração de corante no sistema, além disso com a elevação da concentração inicial da solução, e maior potencial de remoção do corante.

Tabela 6 – Dados referentes ao equilíbrio de adsorção do sistema escamas e solução de Azul de Metileno

$C_0$ (mg/g)	Granulometria 0,75mm			Granulometria 1,5mm		
	$C_e$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	Remoção (%)	$C_e$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	Remoção (%)
10	3,438	0,066	65,84	2,270	0,068	75,11
20	5,268	0,159	75,06	3,153	0,146	82,76
30	6,077	0,276	81,97	4,400	0,283	86,55
40	7,357	0,361	83,07	5,129	0,401	88,66
60	7,415	0,552	88,16	5,804	0,563	90,65
90	10,608	0,803	88,33	6,729	0,832	92,52

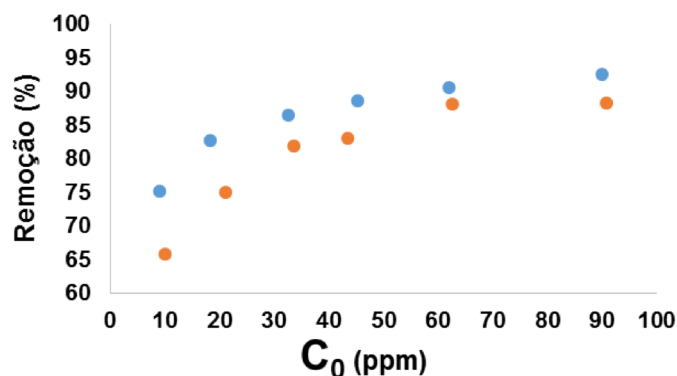
Fonte: Própria Autora (2018)

Através da Equação 11, calculou-se a máxima remoção do corante variando a concentração inicial e a granulometria, a partir disso, encontrou-se remoção máxima de 92,52% para o experimento de concentração inicial igual 90ppm e granulometria de 1,5mm.

$$q_e = 100 \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \quad (11)$$

Na Figura 8 são apresentados os percentuais de remoção de Azul de Metileno para as duas granulometrias trabalhadas. Percebe-se que a remoção de Azul de Metileno eleva com o aumento da concentração inicial das soluções.

Figura 8 – Percentual de remoção em função da concentração inicial, granulometria 0,75mm(laranja), granulometria de 1,5mm(azul).



Fonte: Própria Autora (2018)

Com o objetivo de descrever o comportamento das isotermas de adsorção no equilíbrio, vários modelos matemáticos podem ser aplicados. Os parâmetros foram calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips são apresentados na Tabela 7.



Tabela 7 – Parâmetros calculados para os modelos de equilíbrio

Modelo	Parâmetros (0,75mm)		R <sup>2</sup>
Lagmuir	k <sub>L</sub> (L/mg)	-0,0831	0,7790
	q <sub>máx</sub> (mg/g)	-0,1982	
Freundlich	k <sub>f</sub> (L <sup>1/n</sup> mg <sup>1-(1/n)</sup> g <sup>-1</sup> )	0,0042	0,9903
	n	0,4441	
Sips	k <sub>s</sub> (L/mg) <sup>1/ns</sup>	6,192x10 <sup>-10</sup>	0,9998
	q <sub>máx</sub> (mg/g)	0,8074	
	n <sub>s</sub>	0,0900	
Modelo	Parâmetros (1,5mm)		R <sup>2</sup>
Lagmuir	k <sub>L</sub> (L/mg)	-0,1554	0,9104
	q <sub>máx</sub> (mg/g)	-0,1340	
Freundlich	k <sub>f</sub> (L <sup>1/n</sup> mg <sup>1-(1/n)</sup> g <sup>-1</sup> )	0,0107	0,9972
	n	0,4439	
Sips	k <sub>s</sub> (L/mg) <sup>1/ns</sup>	1,968x10 <sup>-8</sup>	0,9908
	q <sub>máx</sub> (mg/g)	0,8469	
	n <sub>s</sub>	0,0900	

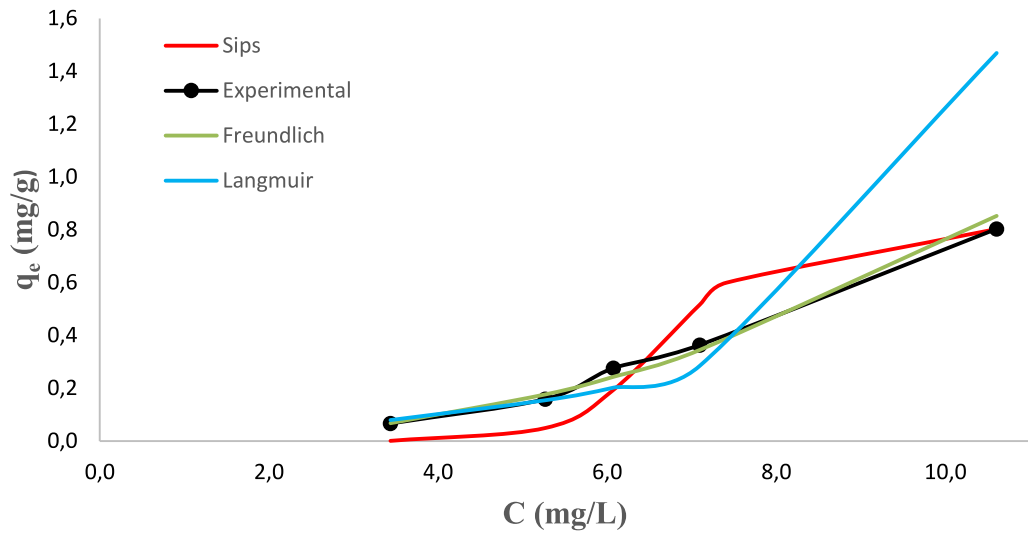
Fonte: Própria Autora (2018)

A partir dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 7 e do confronto dos resultados experimentais e valores ajustados à Langmuir, Freundlich e Sips, Figuras 9 e 10, pode-se notar que o modelo de isoterma de Langmuir, largamente utilizado na literatura, não apresentou bons coeficientes de correlação, além disso os parâmetros encontrados foram negativos. Com base na literatura, a adsorção em escamas ocorre em multicamadas, desta maneira esse modelo de isoterma não se aplicaria bem ao processo, já que representa bem sistemas onde a adsorção ocorre em monocamada.

Os valores de capacidade adsorção máxima do modelo de Freundlich se aproximou dos resultados experimentais, além disso o formato das isotermas experimentais e ajustadas ao modelo se mostraram muito semelhantes.

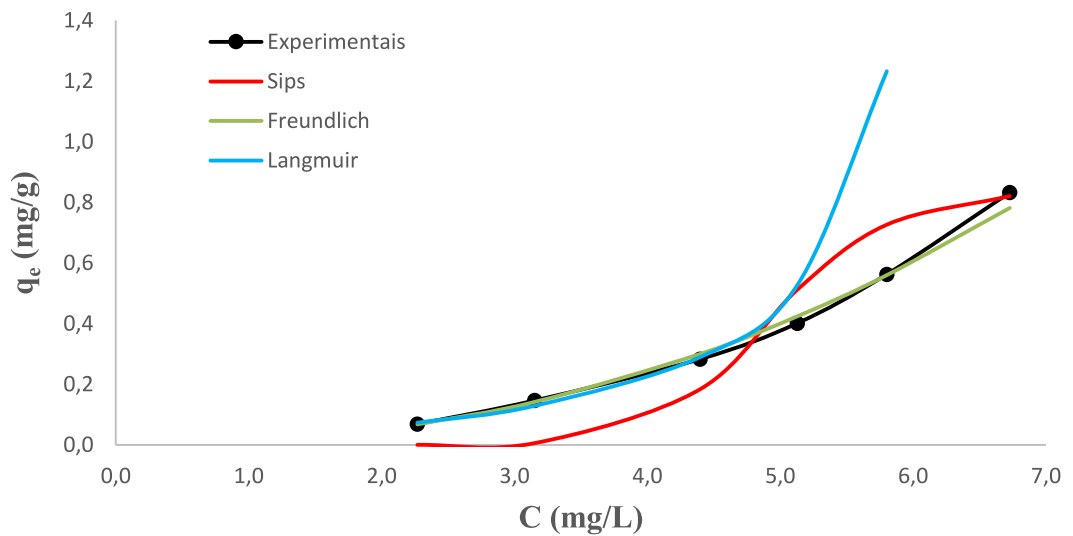
Para o modelo de Sips, percebe-se que o coeficiente se aproxima da unidade no experimento com granulometria de 0,75mm, a capacidade máxima de adsorção é bem próxima da experimental, mas o formato da isoterma é diferente, apresentando o ponto de inflexão, mostrando que este modelo não representou bem o sistema.

Figura 9 – Isotermas de adsorção, dados experimentais (preto), modelos empíricos de Langmuir (azul), Freundlich (verde) e Sips (vermelho), para granulometria de 0,75mm.



Fonte: Própria Autora (2018)

Figura 10 – Isotermas de adsorção, dados experimentais (preto), modelos empíricos de Langmuir (azul), Freundlich (verde) e Sips (vermelho), para granulometria de 1,5mm.



Fonte: Própria Autora (2018)

Segundo a classificação Giles, pode-se afirmar que a isoterma do sistema de adsorção de escama de pescada e Azul de Metileno, figuras 9 e 10, são do tipo sigmoideal e subgrupo 1, que acontece quando a molécula do soluto é consideravelmente hidrofóbica, este tipo de isoterma aparenta um ponto de inflexão por haver competição das moléculas solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.

#### 5.4 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica utilizada para identificar a composição de uma amostra. Esse método é assim chamado por fazer uso do infravermelho e fundamenta-se no fato de que ligações químicas apresentam frequências de vibração particulares. Com o objetivo de perceber os grupos funcionais em cada etapa do processo, destacando as possíveis perdas ou ganhos de sítio de adsorção, a influência do tratamento das escamas com NaOH, realizou-se a análise na região do infravermelho para o adsorvente sem tratamento, com tratamento e depois da adsorção realizada (2 concentrações). Na Figura 11, observa-se estas amostras em ordem da esquerda para direita. Antes da análise, o material foi seco a 90°C e triturado, a fim de obter a pastilha homogênea com KBr.

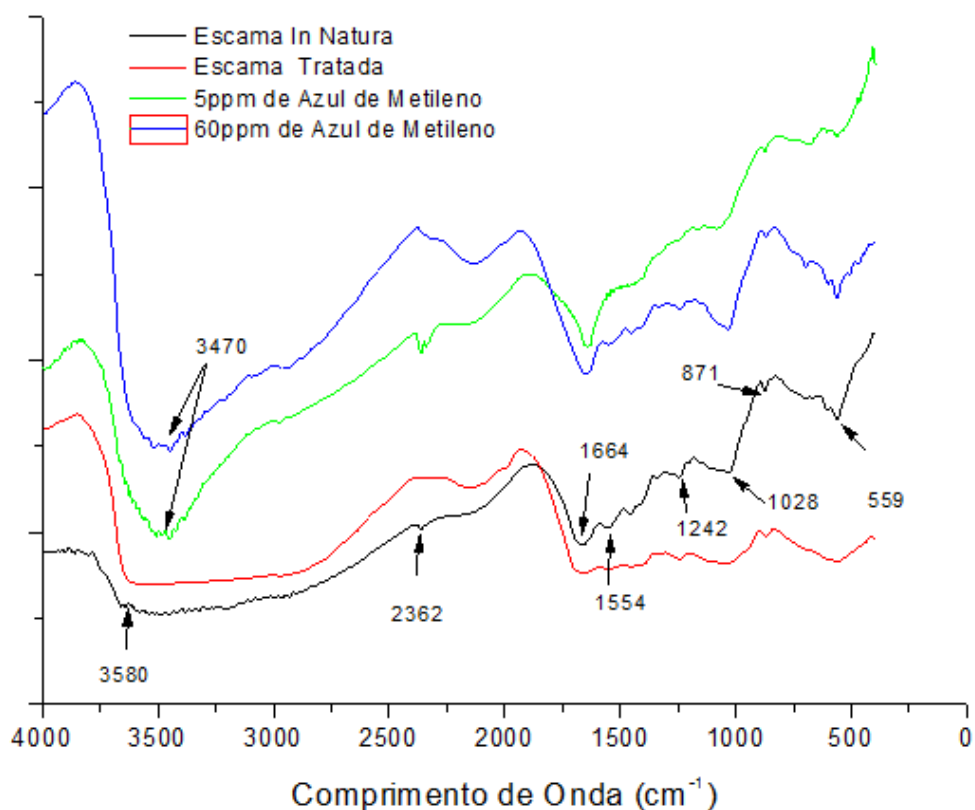
Figura 11 – Amostras submetidas à análise no espectrofotômetro



Fonte: Própria Autora (2018)

Na Figura 12, encontram-se destacados os comprimentos de onda dos espectros obtidos das análises, com base nos estudos de Prabu, Shankarlal e Natarajan (2012).

Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a escama de peixe.



Fonte: Própria Autora (2018)

Comparando os espectros entre as escamas puras e os espectros das escamas com corante adsorvidos, nota-se algumas variações nos perfis. Percebe-se que há um deslocamento e aumento da intensidade da banda assinalada em  $3580\text{ cm}^{-1}$ , situando-se em  $3470\text{ cm}^{-1}$  para as escamas com Azul de Metileno, nesta região o grupo hidroxila é representado e devido a este comportamento, sugere-se que nesta região houve adsorção do corante.

O grupo funcional assinalado em  $2362\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado a presença do corante nas escamas, devido a presença do grupo  $-\text{CH}_3$ , que apresenta comportamento interessante, nas escamas naturais e com adsorção do corante na concentração inicial de 5ppm apresenta picos decrescentes, enquanto que nas escamas tratadas, e nas escamas pós adsorção da solução de 60ppm.

Não foram observadas grandes mudanças relacionadas ao grupo carbonato, assinalado em  $871\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que nas escamas tratadas, no comprimento de  $559\text{ cm}^{-1}$ , que representa o grupo funcional fosfatos, o pico desapareceu e após a adsorção de Azul de Metileno volta surgir, sugerindo que com o tratamento com NaOH há alterações neste sítio.

Segundo Ikoma et al. (2003), amidas possuem banda de absorção de carbonila, banda de amida I, e depende do grau de ligação do hidrogênio e do estado físico do composto. Na banda de  $1664\text{ cm}^{-1}$ , a amida primária pode ser observada. Além disso, nota-se que nas escamas com Azul de Metileno há aumento da intensidade nesse comprimento de onda, o que sugere adsorção nesse sítio. As amidas primárias e secundárias têm uma ou mais bandas entre  $1664$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação de  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$ , no espectro, a banda de amida II pode ser identificada em  $1554\text{ cm}^{-1}$ . As amidas terciárias possuem banda de absorção mais fraca e aparece próximo de  $1250$ , nas amostras analisadas este grupo foi observado em torno de  $1242\text{ cm}^{-1}$  e resulta da interação entre a deformação angular de N-H e da deformação axial de C-N.

## 6 CONCLUSÃO

Através da análise granulométrica do adsorvente, definiu-se as granulometrias para o estudo com diâmetros médios de 0,75 e 1,5mm, de forma a buscar o aumento da capacidade de adsorção e também a possibilidade de uso industrial.

A partir do estudo feito, obteve-se as isotermas de equilíbrio para o sistema escama de peixe (*Cynoscion Acoupa*) e Azul de Metileno. Através de modelos empíricos de equilíbrio reportados na literatura, o sistema se mostrou satisfatório, obtendo-se coeficientes de correlação próximos à unidade para o ajuste utilizando o modelo de Freundlich, que representa bem sistemas de adsorção em multicamadas, como é o caso da adsorção em escamas.

A remoção do corante do sistema foi mais alta e eficiente quando comparadas a sistemas onde o adsorvente é utilizado inteiro. Outro ponto de destaque foi o tempo que o sistema levou para atingir a capacidade máxima de adsorção, que foi muito inferior aos sistemas utilizando escamas inteiras. Apesar disto, a capacidade de adsorção obtida no trabalho foi baixa quando comparada a resultados reportados na literatura, o que indico a necessidade de novos estudos do sistema, como ensaios em sistema contínuo e variação da relação de adsorvente /volume da solução.

A caracterização do adsorvente por FTIR em diversas etapas do processo (escama natural, tratada com NaOH e com Azul de Metileno em diferentes concentrações) demonstra que a adsorção do corante ocorre majoritariamente nos sítios localizados na fase orgânica da escama, constituída principalmente por colágeno.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e a discussão realizada neste trabalho, sugere-se alguns novos ensaios e procedimentos, destacados a seguir:

- Com o objetivo de determinar o melhor pH para adsorção do corante nas escamas, sugere-se determinação do ponto de carga zero;
- Devido aos baixos valores de capacidade de adsorção e altos percentuais de remoção, novos testes de proporção de adsorvente/volume de solução são convenientes;
- Devido a adsorção ocorrer principalmente antes dos 30 minutos, seria conveniente avaliar a variação de concentração em intervalos menores de tempo;
- Avaliar a capacidade adsorção em leito fixo nas granulometrias estudadas no presente trabalho e comparar com estudos onde as escamas são inteiras;
- Realizar análise de Micrografia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimétrica (TGA) com as escamas de peixe secas e escamas com azul de metileno adsorvido.

## REFERÊNCIAS

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. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and pigments**, v. 77, n. 1, p. 16-23, 2008.

ALMEIDA, T. S. **Remoção de azul de metileno utilizando um compósito magnético**: Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016: 81 p. 2016.

BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp. **Bioresource technology**, v. 102, n. 10, p. 6365-6369, 2011.

BARROS, T. V. **Estudo do potencial de adsorção de azul de metileno em escamas de peixe Cynoscion acoupa (pescada amarela) em sistemas batelada e contínuo**: Dissertação (graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade federal do Maranhão: 62 p. 2018.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeings using interstitial water. Part 4: Disperse and reactive dyes on polyester/cotton fabric. **Dyes and pigments**, v. 99, n. 3, p. 548-560, 2013.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC press, 1998. ISBN 1566703336.

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. **São Paulo: Blucher**, p. 423, 2012.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. D. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.



DILARRI, G. et al. Removal of dye toxicity from an aqueous solution using an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 269, 2016.

EZZEDDINE, Z. et al. Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 763-770, 2016.

FABRÍCIO, T. et al. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com corante azul de metileno. **Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Nordeste de Educação Tecnológica**, v. 5, 2010.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FLECK, L. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação**. 2011. Universidade Tecnológica Federal do Paraná

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied clay science**, v. 20, n. 6, p. 295-300, 2002.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GÓES, M. C. D. C. **Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta**: 104 p. 2013.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**. Ed. do Autor, 1983.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, p. 71-78, 2000.

HO, Y.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, 1999.

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

IKOMA, T. et al. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. **Journal of structural biology**, v. 142, n. 3, p. 327-333, 2003.

KIMURA, I. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**: Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 200 p. 2001.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

MAIA, F. A. D. **Caracterização e aplicação de vermicultura natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

MARRAKCHI, F. et al. Mesoporous carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive orange 16 adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 47-54, 2017.

MARROT, B.; ROCHE, N. Wastewater treatment and reuse in textile industries, a review. **Res. Adv. Water. Res**, v. 3, p. 41-53, 2002.

NAGAI, T.; IZUMI, M.; ISHII, M. Fish scale collagen. Preparation and partial characterization. **International journal of food science & technology**, v. 39, n. 3, p. 239-244, 2004.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, p. 256, 2014.

OLIVEIRA, C. D. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**: Núcleo de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe. 2: 90 p. 2009.

OLIVEIRA, I. M. **Caracterização de escamas de peixe Robalo (*Dicentrarchus labrax*) e seu estudo de sorção de corantes em meio aquoso**: 95 p. 2011.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L. D.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

OOI, J. et al. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 245, p. 656-664, 2017.

PARIDA, S. K. et al. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advances in colloid and interface science**, v. 121, n. 1-3, p. 77-110, 2006.

PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão: 67 p. 2010.

PRABU, K.; SHANKARLAL, S.; NATARAJAN, E. A biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions using fish scale (*Catla catla*). **World Journal of Fish and Marine Sciences**, v. 4, n. 1, p. 73-77, 2012.

RIBEIRO, C. et al. REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS ESCAMAS DO PEIXE *OREOCHROMIS NILOTICUS* EM COLUNA DE LEITO FIXO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 5657-5664, 2015.

ROBERT, M. et al. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **Editora Wiley**, <sup>a</sup> edição, pag, p. 102-131, 1991.

ROCHA, A. C. M. A. D. **Estudo da remoção de corantes em colunas de leito fixo utilizando como adsorventes quitosana e escama de peixe**: Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas: 107 p. 2011.

ROSA, S. et al. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 155, n. 1-2, p. 253-260, 2008.

SANTOS, E. D. B. et al. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso Characterization of the piau fish (*Leporinus elongatus*) scales and their application to remove Cu (II) from aqueous solutions. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 134-138, 2009.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of colloid and interface science**, v. 284, n. 1, p. 78-82, 2005.

SILVA, E. S. **Escamas de peixe Corvina (*Micropogonias furnieri*) reticuladas com glutaraldeído: estudo cinético e termodinâmico da interação com Cd (II) por calorimetria isotérmica**: Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe: 107 p. 2012.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

STEPNOWSKI, P. et al. Recovery of astaxanthin from seafood wastewater utilizing fish scales waste. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 413-417, 2004.

SUN, D.-W. **Infrared spectroscopy for food quality analysis and control**. Academic Press, 2009. ISBN 008092087X.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann, 1998. ISBN 0750619597.