



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

LORENA FONSECA MARINS

ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA EM PENAS DE FRANGO

CERRO LARGO

2019

LORENA FONSECA MARINS

ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA EM PENAS DE FRANGO

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

CERRO LARGO

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Marins, Lorena Fonseca

Adsorção do Corante Verde Malaquita em Penas de Frango / Lorena Fonseca Marins. -- 2019.
37 f.:il.

Orientador: Dr. Bruno München Wenzel.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Adsorção. 2. Pena. 3. Corante. 4. Verde Malaquita.
I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

LORENA FONSECA MARINS

ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA EM PENAS DE FRANGO

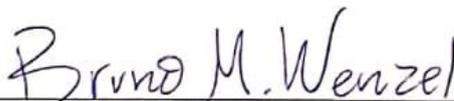
Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

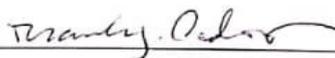
10 / 07 / 2018

BANCA EXAMINADORA



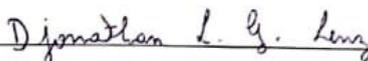
Prof. Dr. Bruno München Wenzel (Orientador)

UFFS, *Campus* Cerro Largo



Prof. Dr. Manuela Gomes Cardoso

UFFS, *Campus* Cerro Largo



Eng. Djonathan Luis Giordani Lenz

UFFS, *Campus* Cerro Largo

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo apoio e esforços sem medida para a garantia do cumprimento dessa etapa, e principalmente, por todo amor recebido durante toda a vida.

Ao professor, coordenador do curso e orientador Bruno München Wenzel pela confiança, ajuda e esforço dedicados para a realização deste trabalho.

A todos os amigos que fiz durante a graduação, pelas alegrias e momentos compartilhados.

Ao meu namorado Vitor, por toda ajuda, paciência e companheirismo.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, fundamentais para meu aprendizado e desenvolvimento, tanto profissional quanto humano.

A Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo, o corpo docente, técnicos administrativos e de laboratórios, a direção e demais terceirizados pelos serviços e auxílios prestados, fundamentais para o êxito nessa etapa.

RESUMO

O padrão de consumo da sociedade atual tem levado à degradação da qualidade da água, ameaçando a saúde pública e o equilíbrio ambiental. Por este motivo, as águas residuárias descartadas necessitam do devido tratamento para que, com seu lançamento ao corpo receptor, seja garantida a preservação ambiental e a manutenção da saúde humana. A indústria têxtil é umas das maiores consumidoras de água no Brasil e seus efluentes possuem grande concentração de corantes sintéticos, dentre eles o verde malaquita. Entre as opções para o tratamento deste tipo de efluente, a adsorção se destaca pela eficiência de remoção de compostos em baixas concentrações. Este trabalho teve como objetivo a avaliação do emprego do bioadsorvente pena de frango para adsorção do corante verde malaquita em solução aquosa. Foram conduzidos estudos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico para o sistema. Os estudos de equilíbrio foram conduzidos em diferentes concentrações iniciais para cada temperatura avaliada (35, 40 e 45 °C). Nos estudos cinéticos, foi empregada temperatura de 20 °C e diferentes razões sólido-líquido (2, 3 e 4 g L⁻¹). Os resultados obtidos a partir dos experimentos de equilíbrio acoplados a termodinâmica do processo (equação de Van't Hoof) apontaram o modelo de Langmuir como o mais apropriado. Ou seja, adsorção monocamada com energia livre de Gibbs característica de processo espontâneo e favorável, com a coexistência de quimissorção e fisissorção. Para esta avaliação, foi utilizado o critério de informação de Akaike corrigido, calculado a partir dos resultados de minimização não-linear dos dados. A cinética do processo demonstrou que o adsorvente seguiu cinética de Pseudo primeira ordem, com capacidade de equilíbrio, obtida em 5h, que aumentou com a diminuição da quantidade de adsorvente empregada, e constante cinética que aumentou com o aumento da disponibilidade de adsorvente. Sendo assim, as penas de frango se mostraram como adsorvente de baixo custo e com capacidade para a remoção de verde malaquita de soluções aquosas, onde nas condições experimentais foram obtidas capacidades de até 6 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Adsorção. Pena. Corante. Verde Malaquita.

ABSTRACT

The current consumption pattern of society has led to degradation of water quality, threatening public health and environmental balance. For this reason, discarded wastewater needs the proper treatment so that with its discharge to the receiving water course is guaranteed the environmental preservation and maintenance of human health. The textile industry is one of the largest consumers of water in Brazil and its effluents have a high concentration of synthetic dyes, among them malachite green. Among the options for the treatment of this type of effluent, the adsorption is highlighted by the efficiency of compounds removal at low concentrations. This work aimed to evaluate the use of biosorbent chicken feather for adsorption of malachite green dye in aqueous solution. The kinetic and thermodynamic equilibrium studies were conducted for the system. The equilibrium studies were conducted at different initial concentrations for each temperature evaluated (35, 40 and 45°C). In the kinetic studies, a temperature of 20 °C and different solid-liquid ratios (2, 3 and 4 g L⁻¹) were used. The results obtained from the equilibrium experiments, coupled to the thermodynamics of the process (Van't Hoof equation) pointed to the Langmuir model as the most appropriate. That is, Gibbs-free monolayer adsorption characteristic of spontaneous and favorable process, with the coexistence of chemisorption and physisorption. For this evaluation, we used the corrected Akaike information criterion, calculated from the nonlinear data minimization results. The kinetics of the process showed that the adsorbent presented the Pseudo first order kinetics, with equilibrium capacity, obtained in 5h, which increased with the decrease of the amount of adsorbent used, and kinetic constant that increased with increasing adsorbent availability. Therefore, the feathers of chicken were shown as adsorbent of low cost and with capacity for the removal of malachite green of aqueous solutions, where in the experimental experiments the options of up to 6 mg g⁻¹ were necessary.

Keywords: Adsorption. Feather. Dye. Malachite Green.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
3.1	CORANTE VERDE MALAQUITA.....	14
3.1.1	Corante verde malaquita como poluente.....	14
3.1.2	Corante verde malaquita em águas residuárias.....	15
3.2	ADSORÇÃO.....	16
3.2.1	Isotermas de adsorção.....	18
3.2.1.1	Modelo de isoterma de Langmuir.....	18
3.2.1.2	Modelo de isoterma de Freundlich.....	19
3.2.1.3	Modelo de isoterma de BET.....	19
3.2.1.4	Modelo de isoterma de Khan.....	20
3.2.1.5	Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2ss).....	20
3.2.1.6	Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss).....	20
3.2.2	Termodinâmica do processo.....	21
3.2.3	Cinética de adsorção.....	22
3.2.3.1	Pseudo-Primeira Ordem.....	22
3.2.3.2	Pseudo-Segunda Ordem.....	22
3.2.3.3	Modelo de Elovich.....	23
3.2.3.4	Modelo de Avrami.....	24
3.3	INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE AVES.....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1	BIOADSORVENTE.....	26
4.2	ADSORBATO.....	26
4.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO VERDE MALAQUITA EM SOLUÇÃO.....	26
4.3.1	Leitura em espectrofotômetro.....	26
4.3.2	Curva de calibração.....	27
4.4	EXPERIMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27

4.4.1	Isotermas de adsorção.....	27
4.4.2	Cinética de adsorção.....	28
4.5	AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS.....	28
5	RESULTADOS.....	30
5.1	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	30
5.2	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	32
6	CONCLUSÃO.....	34
	REFERÊNCIAS.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do corante verde malaquita.....	14
Figura 2 - Formas possíveis de isothermas de adsorção.....	18
Figura 3 - Curva de calibração do verde malaquita, equação da curva e coeficiente de correlação.....	27
Figura 4 - Isothermas de adsorção de verde malaquita (experimental e modelo de Langmuir).....	31
Figura 5 - Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem para as razões sólido líquido de 3, 4 e 5g L ⁻¹	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de tratamento de águas residuárias têxteis.....	16
Tabela 2 - Qualidade do ajuste dos conjuntos de dados experimentais a diferentes modelos de isoterma de adsorção acopladas com a equação de Van't Hoof.....	30
Tabela 3 - Parâmetros do modelo de Langmuir obtidos no ajuste.....	31
Tabela 4 - Coeficiente de determinação e parâmetro de Akaike em função da capacidade dos dados experimentais aos modelos de velocidade.....	32
Tabela 5 - Parâmetros obtidos no modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO) no ajuste de dados.....	33

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

a_k	Constante empírica do modelo de Khan	adimensional
b	Constante empírica	$V m^{-1}$
b_k	Constante empírica do modelo de Khan	adimensional
C_o	Concentração inicial de adsorbato	$m V^{-1}$
C_e	Concentração de adsorbato após o equilíbrio	$m V^{-1}$
C°	Concentração padrão da solução de referência = 1	$M V^{-1}$
K	Constante de equilíbrio genérica	$V m^{-1}$
k	Constante cinética de Avrami	adimensional
K_f	Fator de capacidade de Freundlich	$m m^{-1}$
K_s	Constante empírica de BET	$V m^{-1}$
K_L	Constante empírica de BET	$V m^{-1}$
$K_{s,1}$	Constante de equilíbrio MonoL2ss e MultiL2ss	adimensional
$K_{s,2}$	Constante de equilíbrio MonoL2ss e MultiL2ss	adimensional
k_1	Constante de adsorção de PPO	t^{-1}
m	Massa de adsorvente	m
q	Quantidade adsorvida no tempo t	$m m^{-1}$
q_e	Quantidade adsorvida no estado de equilíbrio	$m m^{-1}$
$\overline{q_{exp}}$	Média experimental da variável q	
q_{exp}	Valor experimental da variável q	
q_{mod}	Valor da variável q predita pelo modelo	
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente	$V m^{-1}$
R	Constante da lei dos gases ideais = $8,314 \times 10^{-3}$	$W M^{-1} T^{-1}$
t	Tempo	t
T	Temperatura absoluta	T
V	Volume de líquido no reator	V
$\frac{1}{n}$	Parâmetro de intensidade de Freundlich	adimensional
$AICc$	Crítério de informação de Akaike corrigido	adimensional

Letras Gregas

α	Taxa inicial de adsorção	$m (m^{-1} t^{-1})$
β	Constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção	$m m^{-1}$
ΔG°	Variação de energia livre de Gibbs no estado padrão	$W M^{-1}$
ΔH°	Variação da entalpia	$W M^{-1}$
ΔS°	Variação da entropia	$W M^{-1} T^{-1}$
γ_e	Coefficiente de atividade em equilíbrio considerando carga fraca de adsorvente = 1	

1 INTRODUÇÃO

O padrão de consumo da sociedade atual tem levado à degradação da qualidade da água, ameaçando a saúde pública e o equilíbrio ambiental. A grande carga de despejo de águas residuárias industriais, sem o devido tratamento em corpos hídricos contribui para a perda de qualidade do ambiente aquático. Após a revolução industrial, houve uma mudança acentuada nos hábitos da população, que passou a produzir e consumir em um ritmo acelerado, aumentando a demanda por recursos naturais e, conseqüentemente, a geração de resíduos e rejeitos industriais.

Nesse contexto, vale ressaltar o setor industrial têxtil no Brasil, que tem grande valor socioeconômico, sendo o Brasil o 4º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2018). Porém, esse setor é um dos maiores consumidores industriais de água, utilizando grandes volumes, que não são incorporados ao produto final. Durante o processo são descartadas grandes quantidades de efluentes gerados nas etapas de tinturaria e acabamento. Devido a provável presença de corantes sintéticos, estes efluentes são considerados perigosos para os ambientes aquáticos e devem ser satisfatoriamente tratados, pois ao atingir corpos hídricos têm a capacidade de modificar seus ciclos biológicos e fenômenos fotossintéticos, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (SANTOS; ROCHA, 2015).

Dentre os vários tipos de corantes utilizados industrialmente, o verde malaquita é empregado para tingimento e acabamento da seda, lã, juta, couro e algodão. Ao ser descartado sem o devido tratamento, e eventualmente estar presente em águas de abastecimento público, pode gerar vários efeitos, pelo seu potencial carcinogênico, mutagênico, teratogênico e tóxico (CORDEIRO, 2014; JESUS, 2017). Assim, para a garantia da qualidade ambiental dos ambientes aquáticos, a remoção deste das águas residuais têxteis é de suma importância (APOLÔNIO, 2015).

As águas residuárias descartadas necessitam do devido tratamento para que com sua devolução ao corpo receptor seja garantida a preservação ambiental e a manutenção da saúde humana. Os poluentes presentes neste tipo de água são eliminados por meio da aplicação de diversas técnicas. Porém, as estações de tratamento de efluentes convencionais são projetadas para remover primordialmente material orgânico biodegradável, sendo desprovidas, em sua maioria, de etapas onde possa ocorrer a remoção de materiais recalcitrantes, como alguns tipos de corantes. O corante verde malaquita pode ser removido das águas por diversos

processos, sendo eles físico-químicos ou biológicos. Algumas das técnicas mais utilizadas para esta remoção são a separação por membrana, biodegradação, troca iônica, oxidação, processos oxidativos avançados e o processo de adsorção. A adsorção é um dos métodos mais utilizados devido a sua alta eficiência na remoção de corante têxtil frente a outros métodos comumente utilizados (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2015).

A adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida e sua eficiência depende da temperatura, área superficial do adsorvente, tamanho dos poros do adsorvente, e a presença de sítios ativos capazes de promover interações de natureza química ou física com o adsorvato a ser removido (NASCIMENTO et al., 2014). O descarte de resíduos de maneira econômica e ambientalmente aceitável é um problema crítico enfrentado pela maioria das indústrias modernas, entre elas, a indústria de processamento de aves, que gera, em todo o mundo, cerca de 40×10^9 kg por ano de penas (Compassion in world farming, 2013). Para a destinação final destas penas, têm sido empregados diferentes métodos, principalmente o descarte em aterro e a incineração. Porém, diversas alternativas ambientalmente favoráveis têm sido investigadas, de maneira a valorizar o material, como a produção de proteases queratinolíticas através da bioconversão de farinha de penas, produção de hidrolisados de penas com atividade antioxidante e inibitória de enzimas e a caracterização de hidrolisados ricos em proteínas produzidos por meio da conversão microbiana de penas de resíduos. (DAROIT; CORRÊA; BRANDELLI, 2011; DAROIT, et al., 2014; MACIEL, et al., 2017). Entre elas, está o beneficiamento de penas para seu emprego como biomaterial em processos adsortivos (TESFAYE et al., 2017).

Neste contexto, o presente trabalho visa investigar o emprego do bioadsorvente pena de frango fragmentada para a remoção do corante verde malaquita. Foram conduzidos estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmico do processo de adsorção, investigando o efeito de temperatura e pH da solução.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica do emprego de penas de frango fragmentadas para adsorção do corante verde malaquita, através de estudos de cinética, de equilíbrio e termodinâmica do processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar experimentos de equilíbrio de adsorção de verde malaquita em penas de frango fragmentadas, em diversas temperaturas;
- b) Estabelecer um modelo de isoterma que descreva os dados de equilíbrio;
- c) Obter dados termodinâmicos do processo;
- d) Determinar um modelo cinético que descreva a velocidade do processo de adsorção;
- e) Investigar a influência da temperatura no processo.

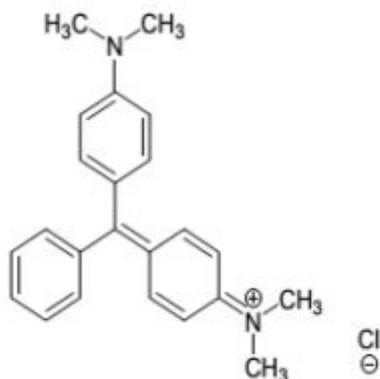
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CORANTE VERDE MALAQUITA

O verde malaquita ou 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,Ndimetilaniлина (IUPAC) é um pigmento catiônico sintético, da família dos trifenilmetanos. Também conhecido por seus nomes comerciais anilina verde ou verde básico, o verde malaquita é amplamente utilizado na piscicultura para o tratamento de parasitas, infecções em peixes e em ovos de peixes, porém, este é principalmente utilizado nas indústrias têxteis no tingimento de seda, lã, juta, couro, algodão (APOLÔNIO, 2015; NATH; RAY, 2015).

O verde malaquita possui alta solubilidade em água e alcoóis. Em soluções aquosas, com pH neutro, o verde malaquita apresenta uma coloração verde azulada, em pH abaixo de 2 apresenta coloração amarelada e acima de 14 apresenta-se incolor (APOLÔNIO, 2015; NATH; RAY, 2015). A estrutura química do corante verde malaquita é demonstrada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante verde malaquita.



Fonte: LIMA, 2017.

3.1.1 Corante verde malaquita como poluente

Os corantes sintéticos se enquadram na categoria de poluentes emergentes, pois seu resíduo persiste no ambiente podendo causar intoxicação aguda para um vasto grupo de animais aquáticos e terrestres. Com isso, resultando em sérios riscos para a saúde pública e um potencial problema ambiental. As indústrias têxteis, sozinhas, respondem por dois terços da produção total de água residual contendo corantes. A toxicidade do verde malaquita

aumenta de acordo com o tempo de exposição, temperatura e concentração. Vários efeitos são atribuídos ao corante, como ser carcinogênico, mutagênico, teratogênico e tóxico (APOLÔNIO, 2015).

3.1.2 Corante verde malaquita em águas residuárias

Nas últimas décadas as estações de tratamento de efluentes convencionais foram projetadas para remover principalmente material orgânico biodegradável, através de mecanismos biológicos. Estas estações de tratamento são desprovidas de compartimentos onde possa ocorrer a remoção de compostos recalcitrantes não biodegradáveis, o que permite a livre passagem do verde malaquita pelo sistema de tratamento sendo diretamente despejado em cursos d'água (TSUKASA; YOKUSE; TSUBASA. 2018).

As águas residuárias produzidas pelas indústrias têxteis, derivadas das etapas de tingimento, são uma fonte global de poluição da água. Este tipo de água residuária tem como característica a coloração forte, gerada pelos resíduos de corantes. Além disso, FISPQ (2010) cita o verde malaquita como produto tóxico para os seres humanos, não devendo ser ingerido, nem ao menos tocado, sendo possível causador de câncer e altamente tóxico para vida aquática, sendo necessária, para a garantia da qualidade ambiental dos ambientes aquáticos, sua remoção das águas residuais têxteis (TSUKASA; YOKUSE; TSUBASA. 2018).

Diferentes técnicas são empregadas para a remoção de corantes têxteis de águas residuárias. Estas técnicas se enquadram principalmente em métodos de remoção biológica ou remoção físico-química. Diversos processos de remoção são utilizados, dentre eles a separação por membranas, biodegradação, troca iônica, oxidação, processos oxidativos avançados e o processo de adsorção. Dentre estes, a adsorção vem ganhando visibilidade devido a sua alta eficiência na remoção de corante têxtil frente a outros métodos comumente utilizados, garantindo a remoção de toda a molécula do contaminante (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2015).

A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens de processos de remoção de corantes de efluentes industriais têxteis.

Tabela 1 - Processos de tratamento de águas residuárias têxteis.

Tecnologia	Vantagem	Desvantagem
Separação por membranas	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade	Altas pressões; alto custo; dificuldades em tratar grandes volumes
Biodegradação	Economicamente atraente	Processo lento onde é necessário criar um ambiente favorável; exige manutenção, nutrição e reatores grandes
Troca iônica	Sem perda de adsorvente na regeneração; processo eficiente	Alto custo; não é eficaz para a manutenção de corantes dispersos
Oxidação	Processo rápido e eficiente	Alto custo de energia; necessidade de uso de outros produtos químicos
Processos oxidativos avançados	Baixa produção de lodos; pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes	Alto custo; ocorre a formação de subprodutos
Biossorventes seletivos	Econômico; não é necessária a regeneração; alta seletividade	Processo não destrutivo, apenas remove o contaminante
Adsorção com carvão ativado	Um dos adsorventes mais eficazes; grande capacidade de produzir efluente tratado de alta qualidade	Processo lento; o desempenho depende de alguns fatores externos (pH, sais presentes no meio)
Reagentes fenton	Efetiva descoloração de corantes	Geração de lodo

Fonte: Adaptado de Lima, 2017.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes e vem se destacando na remoção de poluentes por apresentar alta eficiência, baixo custo, operação relativamente fácil, disponibilidade e sem poluição secundária. Por esse motivo este método se sobressai em relação aos métodos citados anteriormente, pois permite o uso de materiais

alternativos, como resíduos de outros processos, reduzindo o custo de operação (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012).

O fenômeno da adsorção ocorre devido a uma energia superficial, gerada a partir do balanceamento de forças aplicadas na superfície do material, que atrai e mantém adsorvidas as moléculas de gases ou substâncias de uma solução com que estejam em contato. Isto ocorre porque os átomos da superfície tem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. A adsorção é dependente da área superficial, do tamanho e do volume dos poros. A área superficial está diretamente ligada a quantidade de material adsorvido, assim como o tamanho dos poros limita o tamanho das molécula adsorvíveis. O material que está sendo adsorvido no processo se chama adsorvato e o material que o adsorve é denominado adsorvente. Em casos onde o adsorvente utilizado é uma biomassa, este denomina-se biossorvente (SILVA, 2015).

A adsorção pode ocorrer a partir de ligações físicas (fisissorção), químicas (quimissorção), bem como das duas maneiras simultaneamente. As características do adsorvato definem qual o tipo de adsorvente deve ser utilizado. Uma das características que influenciam nessa escolha é a polaridade, onde para se adsorver certa substância apolar deve se utilizar um adsorvente apolar, por exemplo (SUZUKI, 1990).

Portanto, os processos adsorvivos apresentam grande potencial como novas tecnologias, devido ao seu baixo custo de implantação, facilidade de aplicação e pela sua característica de reversibilidade, o que facilita a remoção do soluto adsorvido no sólido a partir da alteração de parâmetros como temperatura e pH (SILVA, 2015).

Além do que, no processo de adsorção há a possibilidade de utilizar um resíduo já existente como material adsorvente, como exemplo a pena de galinha. O que agrega ao processo, já que é possível dar destino a um resíduo já existente no tratamento de outro resíduo contaminado (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2015).

A quantidade adsorvida, no equilíbrio, em um sistema em batelada pode ser obtida pela Equação 1 (METCALF; EDDY, 2003).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($m \cdot m^{-1}$);

C_o : concentração inicial de adsorbato ($m \cdot V^{-1}$);

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio ($m V^{-1}$);

V : volume de líquido no reator (V);

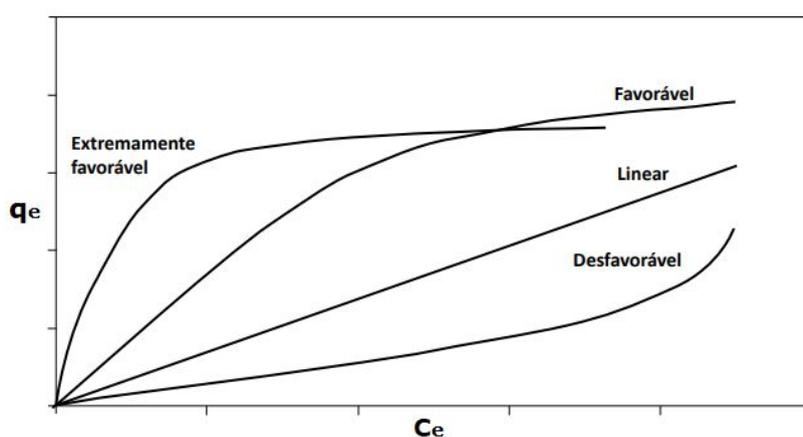
m : massa de adsorvente (m).

3.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre a fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Algumas características tais como a natureza do sólido e do adsorbato são determinantes para o equilíbrio. A adsorção ocorre a partir do contato, por um determinado período, entre o adsorvente e o fluido, possibilitando o equilíbrio e conseqüentemente a estabilização do processo. As isotermas descrevem este equilíbrio do processo através de ajustes em relação aos modelos teóricos ou empíricos e propiciam a compreensão do processo de adsorção (HENDGES, 2017).

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 como demonstrado na Figura 2 (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 2 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014

3.2.1.1 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir prevê uma representação simples do processo de adsorção e considera que na superfície adsorvente há um número definido de sítios ativos. Cada sítio ativo tem a capacidade de adsorver uma molécula de adsorbato sem que haja

interações entre as moléculas adsorvidas, introduzindo o conceito de adsorção em monocamada (HENDGES, 2017).

O modelo de isoterma de Langmuir é definida pela Equação 2 (LANGMUIR, 1918; GHOSAL; GUPTA, 2017).

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($m\ m^{-1}$);

q_{max} : constante empírica ($V\ m^{-1}$);

b : constante empírica ($V\ m^{-1}$);

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio ($m\ V^{-1}$).

3.2.1.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi criada empiricamente e é o principal modelo utilizado na descrição das características de adsorção a partir do carvão ativado aplicado no tratamento de águas comuns e residuais. Nesta considera-se uma superfície heterogênea e calor de adsorção (METCALF; EDDY, 2003).

O modelo é representado pela Equação 3 (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($m\ m^{-1}$);

K_f : fator de capacidade de Freundlich ($m\ m^{-1}$);

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio ($m\ V^{-1}$);

$\frac{1}{n}$: parâmetro de intensidade de Freundlich.

3.2.1.3 Modelo de isoterma de BET

O modelo de BET considera a divisão da superfície de forma aleatória, considerando alguns locais vazios e outros preenchidos por camadas de moléculas. Por este motivo este é um modelo de adsorção multicamadas. Este modelo é representado pela Equação 4 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$q_e = \frac{q_{max}K_sC_e}{(1-K_sC_e)[1+(K_sK_L)C_e]} \quad (4)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (m m^{-1});

q_{max} , K_s e K_L : constantes empíricas (V m^{-1});

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio (m V^{-1}).

3.2.1.4 Modelo de isoterma de Khan

A isoterma de Khan é um modelo generalizado sugerido para as soluções puras e está representada na Equação 5 (KHAN; ATAULLAH; AL-HADDAD, 1997).

$$q_e = \frac{q_s b_k C_e}{(1 + b_k C_e)^{a_k}} \quad (5)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (m m^{-1});

a_k , b_k : constantes empíricas do modelo;

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio (m V^{-1}).

3.2.1.5 Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2ss)

A isoterma MonoL2ss supõe a presença de dois sítios ativos na superfície adsorvente em apenas uma camada ($n=1$) e pode ser visto como similar à isoterma de Langmuir (2) porém, considerando dois tipos diferentes de superfície ativa (BRAUN et al., 2019).

$$q_e = \frac{r q_m C_e}{\frac{1}{K_{S1}} + C_e} + \frac{(1-r) q_m C_e}{\frac{1}{K_{S2}} + C_e} \quad (6)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (m m^{-1});

$K_{s,1}$, $K_{s,2}$: constantes de equilíbrio;

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio (m V^{-1});

q_m : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (m m^{-1});

r : fração da superfície do adsorvente de sítio ativo 1.

3.2.1.6 Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss)

A isoterma MultiL2SS supõe a presença de dois sítios ativos na superfície adsorvente em multicamadas ($n \square \infty$) e também que K_L é constante em todas as multicamadas ($n \geq 2$).

Neste caso o modelo pode ser visto como similar à isoterma de BET (4) porém, considerando dois tipos diferentes de superfície ativa (BRAUN et al., 2019).

$$q_e = \left(\frac{r}{\frac{1}{K_{S1}} + C_e} + \frac{1-r}{\frac{1}{K_{S2}} + C_e} \right) \left(\frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right) \quad (7)$$

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (m m^{-1});

$K_{s,1}$, $K_{s,2}$, K_L : constantes de equilíbrio;

C_e : concentração de adsorbato após o equilíbrio (m V^{-1});

q_m : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (m m^{-1});

r : fração da superfície do adsorvente de sítio ativo 1 .

3.2.2 Termodinâmica do processo

Cada constante de equilíbrio pode ser obtida em função da temperatura de adsorção através da equação de Van't Hoff, conforme as Equações 8 e 9. A partir desse parâmetro termodinâmico é possível expressar as características de um processo de adsorção, sendo possível ajustar mais de um conjunto de dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas, podendo assim obter uma regressão de dados para modelos de isoterma acoplados à termodinâmica de adsorção, obtendo como parâmetros um valor de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) para cada constante de equilíbrio presente no modelo (BRAUN et al., 2019).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (8)$$

$$K = \frac{\gamma_e}{MM C^\circ} e^{\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (9)$$

Onde:

T : temperatura absoluta (T);

ΔG° : energia livre de Gibbs no estado padrão (W M^{-1});

ΔH° : variação da entalpia (W M^{-1});

ΔS° : variação da entropia ($\text{W M}^{-1} \text{T}^{-1}$);

K : constante de equilíbrio genérica (V m^{-1});

MM : massa molar do verde malaquita (m M^{-1});

R : constante da lei dos gases ideais = $8,314 \times 10^{-3}$ ($\text{W M}^{-1} \text{T}^{-1}$);

C° : concentração padrão da solução de referência = 1 (M V^{-1});

γ_e : coeficiente de atividade em equilíbrio considerando carga fraca de adsorvente = 1 (Liu, 2009).

3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção descreve a remoção do soluto, depende da interação e das condições do sistema adsorvente-adsorbato, sendo o mecanismo e a taxa de reação os dois elementos mais importantes para a avaliação da adsorção como uma operação unitária. Vários modelos cinéticos são empregados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, mas os principais são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (SILVA, 2015). Os modelos utilizados estão apresentados a seguir.

3.2.3.1 Pseudo-Primeira Ordem (PPO)

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), baseado na capacidade dos sólidos, tem sido considerado válido para longos tempos de adsorção, quando o sistema está próximo do equilíbrio. Porém também pode ser válido para a fase inicial de adsorção, dependendo das condições experimentais. O balanço material na sua forma diferencial para um sistema em batelada é apresentada pela Equação 10 (SILVA, 2015).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (10)$$

A integração da Equação 10 considerando as condições de contorno, $q=0$ em $t=0$, resulta na Equação 11 (SILVA, 2015).

$$q = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (11)$$

Onde:

k_1 : constante de adsorção de PPO (t^{-1});

t : tempo (t);

q_e : quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($m \cdot m^{-1}$);

q : quantidade adsorvida no tempo t ($m \cdot m^{-1}$);

O valor da constante k_1 pode ser obtido através de regressão não linear.

3.2.3.2 Pseudo-Segunda Ordem (PSO)

A cinética de adsorção também pode ser descrita pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO) que também é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. Porém, os

efeitos do pH e temperatura não são bem conhecidos devido às dificuldades que surgem devido aos efeitos sobre as isotermas de equilíbrio. Sua forma diferencial em batelada é mostrada pela Equação 12 e sua forma integrada é mostrada na Equação 13 (SILVA, 2015).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (12)$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Onde:

h : $k_2 q_e$, sendo k_2 = constante de adsorção de PSO ($m (m^{-1} t^{-1})$);

t : tempo (t);

q_e : quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio ($m m^{-1}$);

q : quantidades adsorvidas no tempo t ($m m^{-1}$);

Os valores da constante k_2 e do q_e e h podem ser obtidos através de regressão não linear.

3.2.3.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich é aplicada para cinética de quimissorção e tem sido aplicada neste tipo de cinética satisfatoriamente. Esta é válida para adsorventes onde a superfície do adsorvente é heterogênea e desconsidera a dessorção dos produtos. O modelo é formulado à partir da Equação 14 e a sua forma integrada é apresentada na Equação 15 (HENDGES, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (14)$$

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (15)$$

Onde:

t : tempo (t);

α : taxa inicial de adsorção ($m (m^{-1} t^{-1})$);

β : constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção ($m m^{-1}$);

q : quantidade adsorvida no tempo t ($m m^{-1}$).

Os valores da constante α e β podem ser obtidos através de regressão não linear.

3.2.3.4 Modelo de Avrami

A fim de compensar a dependência temporal do coeficiente de taxa durante o processo de adsorção utilizou-se um modelo geral que possui reações integrais pré-determinadas ordenadas com o objetivo de compensar as deficiências das equações de pseudo primeira-ordem e pseudo-segundo ordem (HEDGES, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = kn t^{n-1} (q_e - q) \quad (16)$$

Em sua forma integrada têm-se:

$$q = q_e (1 - \exp(-kt^n)) \quad (17)$$

Onde:

t : tempo (t);

k : constante cinética de Avrami;

n : ordem do modelo, relacionada ao mecanismo de adsorção;

q : quantidade adsorvida no tempo t (m m^{-1});

q_e : quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (m m^{-1});

Os valores da constante n e k podem ser obtidos através de regressão não linear.

3.3 INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE AVES

A indústria de processamento de aves está em grande expansão nos últimos anos devido ao aumento do consumo de frango no mundo, que cresce mais rápido que qualquer outro tipo de carne. Esse rápido crescimento ocorre devido ao sistema de produção industrial de frango e sua exportação, sendo impulsionado pelo consumo de frango nos países em desenvolvimento (BENNETT, 2018).

O frango é a ave mais numerosa do mundo, com uma população permanente de 22,7 bilhões de aves. O Brasil se tornou o segundo maior produtor de carne de frango em 2015, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Segundo o IBGE (2018) a produção brasileira de frango chegou a 13,23 milhões de toneladas em 2016 (BENNETT, 2018).

Segundo a ABPA (2014) a indústria de processamento de aves é responsável, direta ou indiretamente, pelo empregamento de 3,5 milhões de pessoas. Na região sul do Brasil predomina a criação de frangos, estando concentrados 58,5% dos abatedouros de frango (IBGE, 2018) e 63,5% das fazendas criadoras da ave (CAMPOS, 2016).

A grande expansão da indústria de processamentos de aves traz consigo problemas

relacionados a grande geração de resíduos. No processo de abate do frango há o descarte de diversas partes, como as carcaças desclassificadas que são enterradas e utilizadas em compostagem, o estrume que possui alto teor de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) por isso é amplamente utilizado como fertilizante, efluentes que passam por tratamento, vísceras e sangue que são utilizadas como agregado na alimentação das próprias aves e penas que são na maioria das vezes descartadas (PINTO, 2015).

Em todo o mundo são geradas cerca de 40×10^9 kg por ano de penas (Compassion in world farming, 2013) a partir do processamento de aves. Para o descarte das penas diferentes abordagens têm sido utilizadas, principalmente o descarte em aterro e a incineração. Porém, com a necessidade de redução de descarte de resíduos em geral, muito tem se pensado em alternativas ambientalmente favoráveis, como exemplo o beneficiamento de penas para seu emprego como biomaterial em processos adsortivos (TESFAYE et al., 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve a metodologia envolvida nos experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico realizados. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as leituras espectrofotométricas em triplicata.

4.1 BIOADSORVENTE

Como adsorvente a ser avaliado, foram utilizadas penas de frango, obtidas de aviário no município de Santo Cristo – RS. Primeiramente, as penas foram lavadas com água corrente e detergente neutro. Posteriormente foram enxaguadas com água destilada, a fim de remover impurezas e, então, foram levadas a estufa de secagem e esterilização a 60 °C, onde permaneceram durante 24 h para a retirada da umidade. Após a secagem as penas foram moídas com um Moinho Analítico IKA A11.

4.2 ADSORBATO

Foi preparada uma solução padrão de 100 mg L⁻¹ de corante verde malaquita (C₂₃H₂₅ClN₂, de peso molecular de 364,90 g mol⁻¹), a partir de reagente com 95% de pureza. As soluções para os experimentos nas diversas concentrações utilizadas foram preparadas por diluição.

4.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO VERDE MALAQUITA EM SOLUÇÃO

4.3.1 Leitura em espectrofotômetro

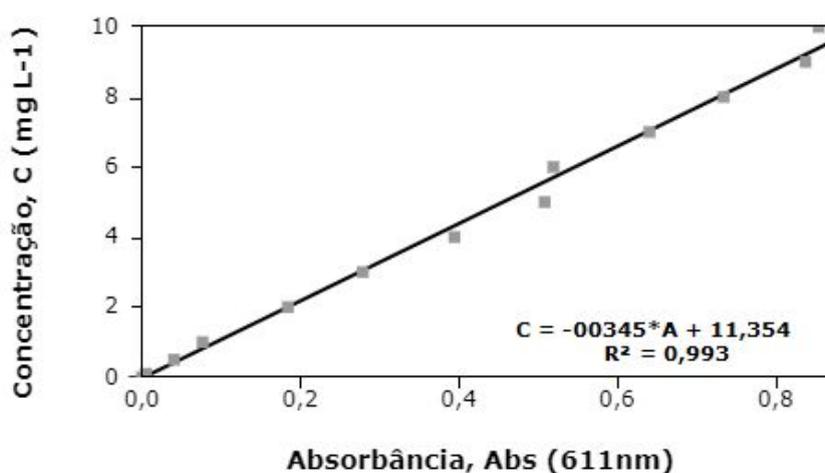
No tratamento da amostra para a leitura em espectrofotômetro foram empregados 6 mL de solução em um tubo de ensaio, sendo este centrifugado por 15 minutos. Após centrifugação, foram utilizados 2 mL da amostra em um balão volumétrico completado para 10 mL. Em seguida foi realizada leitura em espectrofotômetro, em comprimento de onda de 611 nm (de máxima absorção), em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Através de uma curva de calibração previamente ajustada, a concentração de corante verde malaquita presente na solução foi determinada.

4.3.2 Curva de calibração

Para os ensaios de determinação da concentração de verde malaquita foi construída uma curva de calibração concentração de corante verde malaquita vs. absorvância, com o uso de espectrofotômetro (UV-5200PC Spectrophotometer). Para a construção da curva de calibração foram utilizados 0,105 g de $C_{23}H_{25}ClN_2$ diluídos em 1000 mL de água destilada (solução mãe). A solução mãe foi utilizada para obtenção de 12 amostras, com concentrações entre 0,1 e 10 $mg L^{-1}$, as quais foram submetidas a leitura em espectrofotômetro.

O comprimento de onda específico para a leitura do verde malaquita foi determinado através de testes de varredura para cada uma das concentrações, sendo o valor médio de maior absorvância, 611 nm. A curva de calibração pode ser conferida na Figura 3.

Figura 3 - Curva de calibração do verde malaquita: equação da reta e coeficiente de correlação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 EXPERIMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foram testadas diferentes concentrações iniciais de corante verde malaquita ($C_{23}H_{25}ClN_2$): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 $mg L^{-1}$. Foram utilizados 100 mL de solução de verde malaquita e 0,3 mg de adsorvente. Foram testadas diferentes temperaturas: 35, 40 e 45 °C, em pH 5,0, obtido na solução sem nenhum

tipo de ajuste. O tempo de equilíbrio foi previamente determinado, correspondendo a aproximadamente 300 min (5 h).

O procedimento consiste em preparar 100 mL de solução com as concentrações desejadas em erlenmeyers de 250 mL. Uma alíquota de 2 mL foi retirada das soluções para a leitura da concentração inicial de cada amostra.

Posteriormente, foi adicionado o adsorvente, pesado em balança analítica. Os erlenmeyers com soluções com diferentes concentrações foram levados ao agitador de Banho Dubnoff com agitação de 120 rpm a temperatura constante, até atingirem o tempo de equilíbrio.

Ao final do procedimento foi retirada uma alíquota de 2 mL para a determinação da concentração de equilíbrio de verde malaquita.

4.4.2 Cinética de adsorção

Para determinação da cinética do processo, foram analisadas 3 soluções com concentração de adsorbato de 50 mg L⁻¹. Foram utilizados 0,5 L de solução e diferentes massas de adsorvente (1,5 g, 2,0 g e 2,5 g), temperatura ambiente de 25 °C e pH 5,0, obtido na solução sem nenhum tipo de ajuste.

Primeiramente foi preparada uma solução de verde malaquita de 1 L e concentração de 50 mg L⁻¹, sendo parte da mesma colocada em erlenmeyer de 0,5 L. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 6 mL para a determinação da concentração inicial de verde malaquita na solução.

Em seguida, foi adicionado ao erlenmeyer a respectiva massa de biossorvente, pesada em balança analítica. A solução passou a ser agitada em agitador magnético, sendo mantido a temperatura constante de 25 °C, foram retiradas alíquotas de 6 mL ao longo do tempo durante o procedimento, sendo determinada então a concentração de verde malaquita para cada tempo até o equilíbrio.

4.5 AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS

O ajuste e determinação dos modelos cinéticos e de equilíbrio propostos foram obtidos através de algoritmo em software Matlab, sendo ajustadas as curvas obtidas pelos modelos com os resultados experimentais. Foi empregado o algoritmo de otimização

Trust-region-reflective (Coleman e Li, 1996), de forma a minimizar a função objetivo dos mínimos quadrados.

De forma a se obter informações acerca da qualidade do ajuste de dados, o coeficiente de determinação (R^2) foi calculado, de acordo com a Equação 18.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{nt} [q_{mod} - q_{exp}]^2}{\sum_{i=1}^{nt} [Cq_{exp} - \overline{q_{exp}}]^2} \quad (18)$$

Onde:

$\overline{q_{exp}}$: Média experimental da variável q ;

q_{exp} : Valor experimental da variável q ;

q_{mod} : Valor da variável q predita pelo modelo;

nt : Número de dados experimentais disponíveis para o ajuste;

RSS_{mod} : Somatório dos quadrados do resíduo entre o modelo e os dados experimentais;

SS_{exp} : Somatório total dos quadrados dos desvios da média experimental.

Para decisão acerca do melhor modelo, o valor do critério de informação de Akaike corrigido (AICc) foi obtido. O parâmetro de Akaike corrigido leva em consideração a quantidade de parâmetros associados ao modelo aplicado, onde o menor valor do AICc representa a melhor equação. O parâmetro de Akaike corrigido está representado na Equação 19 (BOZDOGAN, 1987).

$$AICc = -2 \log L(\hat{\theta}) + 2(p) + 2 \frac{p(p+1)}{n-p-1} \quad (19)$$

Onde:

$AICc$: Critério de informação de Akaike corrigido;

n : Número de observações;

$L(\hat{\theta})$: Função de máxima verossimilhança do modelo;

p : Número de parâmetros da equação.

Assim, o AICc mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais, o que permite a comparação entre diferentes modelos, pois este incorpora o número de parâmetros utilizados.

5 RESULTADOS

Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados da cinética, de equilíbrio e termodinâmica de adsorção do corante verde malaquita utilizando o bioadsorvente penas de frango.

5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Seis modelos matemáticos, Langmuir, Freundlich, BET, Khan, MonoL2ss e MultiL2ss, foram avaliados visando selecionar o mais adequado para prever o equilíbrio da adsorção de verde malaquita em penas de frango. A Tabela 2 apresenta a qualidade do ajuste dos conjuntos de dados experimentais a diferentes modelos de isoterma de adsorção acopladas com a equação de Van't Hoof, conforme as Equações 8 e 9.

Tabela 2 - Qualidade do ajuste dos conjuntos de dados experimentais a diferentes modelos de isoterma de adsorção acopladas com a equação de Van't Hoof.

Modelo	Número de parâmetros	Número de pontos experimentais	Coefficiente de determinação (R^2)	Parâmetro de Akaike corrigido (AICc)
Langmuir	5	24	0,8284	-80,2610
Freundlich	5	24	0,7875	-78,8948
BET	7	24	0,8684	-77,3780
Khan	8	24	0,8609	-72,8468
MonoL2ss	10	24	0,8797	-65,0373
MultiL2ss	12	24	0,8890	-47,7008

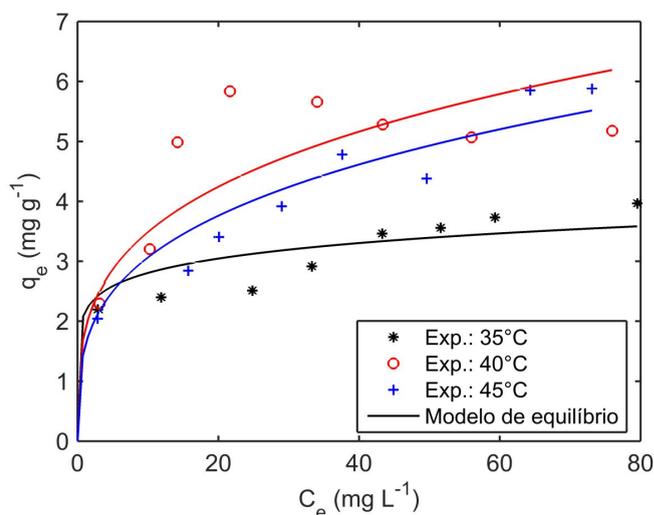
Fonte: Elaborado pelo autor.

Sendo assim, a partir do valor mais baixo de AICc, foi selecionado o modelo de Langmuir, que sugere que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea, formando monocamada, sem interação entre espécies adsorvidas, como o mais apropriado para descrever o processo de adsorção de corante verde malaquita em penas de frango. Embora outros modelos tenham apresentado melhores resultados de R^2 , deve-se observar que estes

modelos apresentam maior número de parâmetros que o modelo de Langmuir, contribuindo assim para um melhor ajuste.

A Figura 4 apresenta os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção, bem como o modelo de isoterma de Langmuir ajustado neste trabalho.

Figura 4 - Isotermas de adsorção de verde malaquita (experimental e modelo de Langmuir).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 4 é possível observar que a adsorção ocorreu de forma favorável em todas as temperaturas. A Tabela 3 apresenta os parâmetros do modelo de Langmuir obtidos no ajuste.

Tabela 3 - Parâmetros do modelo de Langmuir obtidos no ajuste.

T (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
35	3,412			-31,12
40	6,119	-190,70	-0,5182	-28,52
45	6,805			-25,93

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 3 através do ajuste da isoterma de Langmuir e com base no emprego da Equação 8, é possível observar variações da energia livre de Gibbs padrão de -25,93 a -31,12 KJ mol⁻¹. Desta forma, o processo se mostra espontâneo e favorável na faixa de temperatura de 35 a 45°C, já que a variação da energia livre de Gibbs é menor que zero. Em geral o valor entre -20 e 0 kJ mol⁻¹ representa que o

mecanismo de fisissorção atua no processo, enquanto que -80 KJ mol^{-1} a -400 KJ mol^{-1} sugere a quimissorção (WANG et al., 2016). Como ΔG° se encontra entre esses valores, sugere-se que a adsorção física e química coexistem na monocamada.

O valor negativo de ΔS° mostra que o aumento da temperatura conduz a um processo menos energeticamente favorável. A análise do valor de ΔH° mostra que no estado padrão, o processo de adsorção é exotérmico, já que a variação da entalpia apresenta valor negativo.

Assim, o estudo das isotermas acoplada a termodinâmica mostrou que o processo de adsorção de verde malaquita em penas de frango é um processo viável, espontâneo, exotérmico e com mecanismos físicos e químicos.

5.2 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A taxa de adsorção experimental foi ajustada aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami. A Tabela 4 apresenta o coeficiente de determinação e o parâmetro de Akaike corrigido.

Tabela 4 - Coeficiente de determinação e parâmetro de Akaike em função da capacidade dos dados experimentais aos modelos de velocidade.

Modelo	Número de parâmetros	Número de pontos experimentais	Coeficiente de determinação (R^2)	Parâmetro de Akaike corrigido (AICc)
PPO	6	45	0,9736	-191,7315
PSO	6	45	0,9721	-188,3960
Elovich	6	45	0,9657	-179,5839
Avrami	9	45	0,9797	-17,4170

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise dos resultados obtidos pelos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami, pode-se concluir que os resultados do R^2 e AICc para o modelo de Pseudo Primeira Ordem apresentou a melhor correlação, sendo considerado assim o mais adequado para a descrição dos dados. A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos no modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO) no ajuste de dados.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos no modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO) no ajuste de dados.

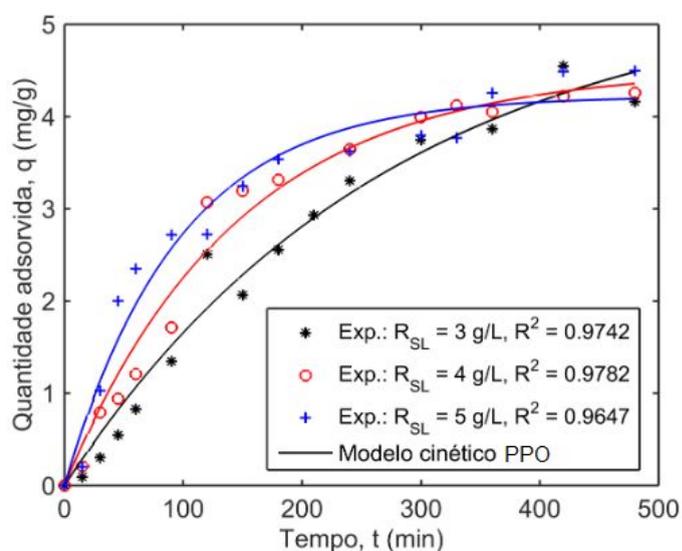
R_{SL} (g L ⁻¹)	R^2	q_e	k_1
3	0,9742	5,4306	0,0036
4	0,9782	4,5224	0,0069
5	0,9647	4,2217	0,0104

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros obtidos demonstram que a capacidade de equilíbrio aumentou com a diminuição da quantidade de adsorvente no sistema. Este comportamento está de acordo com o esperado e apresenta capacidades condizentes com aquelas observadas nos experimentos de equilíbrio. A constante cinética, por outro lado, aumentou com o aumento da quantidade de adsorvente no sistema. Isto pode ser explicado pela maior disponibilidade de adsorvente, que aumenta a probabilidade de contato com as moléculas do adsorbato.

A Figura 5 apresenta o ajuste para os dados experimentais por meio do modelo de PPO.

Figura 5 - Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem para as razões sólido líquido de 3, 4 e 5g L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram conduzidos experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico da adsorção do corante verde malaquita em penas de frango. Nos experimentos de equilíbrio foi utilizada a estratégia de ajuste de dados usando modelos de isotermas acoplados à equação de Van't Hoff para descrever o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio. A partir da avaliação do critério de informação de Akaike corrigido, foi selecionado o modelo de Langmuir como o mais apropriado para descrição dos dados. Este modelo indica que o processo de adsorção se dá em monocamada, sendo obtidos valores negativos de energia livre de Gibbs, indicando um processo espontâneo e energeticamente favorável. A variação de entropia negativa indicou que o aumento da temperatura conduz o processo a um estado mais organizado, portanto menos energeticamente favorável. No estado padrão o processo de adsorção é exotérmico, sendo indicadas a predominância de interações físicas e químicas. A cinética do processo, avaliada com diferentes quantidades de adsorvente, indicou o modelo de Pseudo primeira Ordem como o mais adequado. A capacidade de equilíbrio aumentou com a diminuição da disponibilidade de adsorvente, enquanto que a constante cinética aumentou com o aumento da concentração de adsorvente. Por fim, indica-se a viabilidade do emprego de penas de frango como matriz adsorvente de baixo custo e de simples preparação para remoção do corante verde malaquita, sendo que nas condições experimentais foram obtidas capacidades de até 6 mg g^{-1} .

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP. 2015. 18p.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. **Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies**. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 238-247, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA 1998). **Standard Methods** for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. 20. ed. Washington.
- APOLÔNIO, L. F. **Desenvolvimento de método para pré-concentração e determinação de leuco verde malaquita e verde malaquita em águas por análise de imagem digital em superfície adsorvente**. Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015. 58p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL (ABIT). **Perfil do Setor**. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). **Resumo do Setor de Aves**. 2014.
- BENNETT, C. E. et al. The broiler chicken as a signal of a human reconfigured biosphere. **The Royal Society**, 2018.
- BOZDOGAN, H. Model selection and Akaike's information criterion (AIC): The general theory and its analytical extensions. **Psychometrica**, n.52, pp.345-370, 1987.
- BRAUN, J.C.A.; BORBA, C.E.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; SCHONTAG, J.M., WENZEL, B.M. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. **Chemical Engineering Journal**, v.361, pp. 751-763, 2019.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.
- CAMPOS, A. A indústria do frango no Brasil. **Repórter Brasil**, 2016.
- COLEMAN, T. F.; LI, Y. A Reflective Newton Method for Minimizing a Quadratic Function Subject to Bounds on some of the Variables. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 4, pp. 1040-1058, 1996.
- COMPASSION IN WORLD FARMING (CIWF). **Statistics: Broiler Chickens**. 2013.
- CORDEIRO, D. D. **Estudo comparativo da aplicação de nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio na fotodegradação de corantes**. Dissertação de Mestrado Profissional em Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa, Departamento de Tecnologia de Redução e

Gerenciamento de Resíduos, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, GO, 2014. 73p.

DAROIT, D. J.; CORRÊA, A. P. F.; BRANDELLI, A. Production of keratinolytic proteases through bioconversion of feather meal by the Amazonian bacterium *Bacillus* sp. P45. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, pp. 45-51, 2011.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ). **Verde Malaquita pó - Basic Green 4**. 2010.

FONTOURA, R. et al. Production of feather hydrolysates with antioxidant, angiotensin-I converting enzyme- and dipeptidyl peptidase-IV-inhibitory activities. **New Biotechnology**, v. 31, n. 5, pp. 506-513, 2014.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. **Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited**. Journal of Molecular Liquids, v. 225, p. 137–146, 2017.

HENDGES, L. T. **Adsorção de fósforo em matriz produzida a partir de resíduo da indústria de fundição**. Trabalho de Conclusão de Curso de -Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, RS, 2017. 48p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Brasil em números**. 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Pecuária**. 2018.

JESUS, G. F. A. **Riscos químicos associados à piscicultura**. Monografia de Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, Universidade do Sul de Santa Catarina, SC, 2017. 45p.

KHAN, A.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.194, p. 154-165, 1997.

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

LIMA, D. R. . **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017. 121p.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.54, pp. 1981-1985, 2009.

MACIEL, J. L. et al. Characterization of Protein-Rich Hydrolysates Produced Through Microbial Conversion of Waste Feathers. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, pp. 1177-1186, 2017.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4a. ed. New York: McGraw Hill, 2003. 1138-1144 p.

- MOREIRA, S. de A. et al. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju**. Química Nova, São Paulo, v. 32, p. 1717-1722, 2009.
- NASCIMENTO, R. F.. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.
- NATH, J.; RAY, L. Biosorption of Malachite green from aqueous solution by dry cells of *Bacillus cereus* M116(MTCC 5521). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3,n. 1, p. 386-394, 2015.
- OLIVEIRA, N. IBGE diz que suínos e frangos têm abate recorde em 2015. **Agência Brasil**, 2016.
- PINTO, A. M. Aspectos ambientais do abate de aves: uma revisão. **Revista UNINGÁ Review**, v. 22, n.3, p.44-50, 2015.
- SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. **A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents**. Journal of Advanced Research, v.2, p. 297-303, 2011.
- SANTOS, W. S.; ROCHA, R. D. C. Utilização de adsorventes naturais (pinha de Pinus taeda) no processo de remoção do corante laranja reativo. **Synergismus scyentifica**. UTFPR, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 123–130, 2015.
- SILVA N. **Utilização de diferentes materiais como adsorvente na remoção de nitrogênio amoniacal**. Dissertação de Mestrado em Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015. 148p.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier Science , v. 25, 1990.
- TESFAYE, T. et al. Valorisation of chicken feathers: Characterisation of physical properties and morphological structure. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 349-365, 2017.
- TSUKASA, I.; YOKUSE, S.; TSUBASA, S. Potential use of bacteria collected from human hands for textile dye decolorization. **Water Resources and Industry**, v. 20, p. 46-53, 2018.
- WANG, D. et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, pp. 277-284, 2016.