



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO FINAL DE CURSO

ANGEOLINO JOSÉ PONTES D' ARAUJO

**UTILIZAÇÃO DE CARANGUEJO E SISAL COMO BIOADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE ÓLEO**

JOÃO PESSOA

JUNHO DE 2017

ANGEOLINO JOSÉ PONTES D' ARAUJO

**UTILIZAÇÃO DE CARANGUEJO E SISAL COMO BIOADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE ÓLEO**

Trabalho Final de Curso,
submetido à Universidade
Federal da Paraíba, Centro
de Tecnologia, João
Pessoa – PB, para
obtenção do grau de
bacharel em Engenharia
Química.

ORIENTADORA: Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha De Sousa

JOÃO PESSOA

JUNHO DE 2017

D663u D' Araujo, Angeolino José Pontes

Utilização de caranguejo e sisal como bioadsorventes na remoção de óleo./
Angeolino José Pontes D' Araujo . - João Pessoa, 2017.

72f. il.:

Orientadora: Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB /
Universidade Federal da Paraíba.

1. Bioadsorventes 2. Planejamento experimental 3. Remoção 4. Efluentes 5.
Isoterma 6. Cinética I. Título.

BS/CT/UFPB

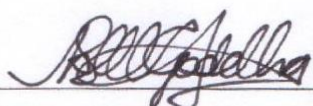
CDU: 2.ed. 620.91 (043)

DEDICAÇÕES

ANGEOLINO JOSÉ PONTES D' ARAUJO

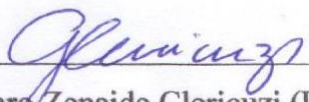
**UTILIZAÇÃO DE CARANGUEJO E SISAL COMO BIOADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE ÓLEO**

BANCA EXAMINADORA



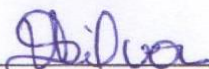
Prof. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha De Sousa (UFPB/CT/DEQ)

Orientadora



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)

Examinador



Prof. Dra. Veruscka Araújo Silva (UFPB/CT/DEQ)

Examinadora

JOÃO PESSOA

JUNHO DE 2017

DEDICAÇÕES

Dedico esse trabalho a Deus, que sempre está ao meu lado e me dá forças para continuar a lutar por todos meus sonhos. Aos meus pais, Maria José de Pontes e Angelo Mauro Lourenço D' Araujo, que sempre acreditaram e depositaram toda confiança e estímulo para que eu pudesse seguir em frente.

A todos meus familiares e amigos que me acompanharam, incentivando e torcendo ao longo destes anos da graduação.

A Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha De Sousa, orientadora, que sempre me incentivou com a pesquisa e contribuiu com a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para conseguir chegar até esse Trabalho Final de Curso, que representa o fim da graduação em Engenharia Química.

Agradeço a Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa por ter comprado os caranguejos guajás que foram utilizados na pesquisa e por ter dedicado seu tempo para me orientar.

Agradeço ao Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi por ter sido o melhor coordenador de curso que eu poderia ter tido, sempre disposto a colaborar com qualquer demanda, e por ter aceito o convite para fazer parte da banca examinadora do meu Trabalho Final de Curso.

Agradeço a Profa. Dra. Veruscka Araujo Silva por ter aceito o convite para fazer parte da banca examinadora do meu Trabalho Final de Curso.

Agradeço ao Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira que se disponibilizou a emprestar o shake para agitação intensa e permitiu usar seu laboratório, em Engenharia de Materiais, para que fosse realizado ensaios para preparação do bioadsorvente proveniente do crustáceo.

Agradeço ao meu amigo Wilyan Costa por ter me doado o sisal utilizado nos ensaios de adsorção.

Agradeço ao meu amigo Romario Ewerton por ter colaborado comigo nas discussões dos dados obtidos nos ensaios das isotermas.

Agradeço a toda equipe de pesquisa da Profa. Karla Silvana e Prof. Genaro Clericuzi, composta por Angélica Alencar, Hélio Nunes, Juliane Nascimento, Larissa Brandão e Taffarel Eloi. Foi bastante prazeroso fazer parte desse grupo, que sempre se ajudou de forma mútua para construir resultados.

Agradeço ao meu amigo Marcos Morais por ter feito a tradução do meu resumo.

*Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram conquistadas
do que parecia impossível.*

Charles Chaplin

RESUMO

Os bioadsorventes podem ser utilizados para minimizar danos ambientais decorrentes dos descartes de efluentes da indústria petroquímica, contaminados principalmente com óleo. A partir da biomassa de uma fibra natural, sisal (*Agave sisalana*), e do exoesqueleto do caranguejo guajá (*Calappa ocellata*) é possível realizar a remoção de óleo em efluentes industriais. Estes materiais existem em abundância no Brasil, possuem baixo custo, além de serem biodegradáveis e não oferecerem risco de contaminação ao meio ambiente. A quitosana, princípio ativo presente no caranguejo, possui estrutura química similar a celulose, presente na fibra vegetal, que viabilizou o estudo comparativo entre estes dois materiais de classes diferentes. A adsorção é uma técnica potencialmente utilizada na redução de contaminantes, principalmente quando se utiliza adsorventes naturais. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o percentual de remoção do teor de óleo presente em efluentes sintéticos. Os ensaios de adsorção foram realizados através de um planejamento experimental 2^3 com três pontos centrais utilizando efluentes simulados em laboratório, variando a concentração de óleo em 300, 400 e 500mg/L, pH (3, 5 e 7) e temperatura de 28, 34 e 40°C em 5 horas de contato, as melhores condições foram obtidas através do tratamento dos dados experimentais no software Statistica 6.0. Os materiais foram caracterizados através da análise granulométrica, da difração de raio-X (DRX) e da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR). O sisal obteve percentual de remoção de aproximadamente 90% para os maiores valores de concentração, pH e temperatura e o caranguejo apresentou 70% em média, para o menor valor de pH e os maiores valores de concentração e temperatura. O estudo das isotermas de adsorção foi realizado através do tratamento dos dados, possibilitando a obtenção do modelo de Freundlich para as biomassas. O comportamento cinético também foi analisado, sendo obtido o modelo de pseudo-segunda ordem para o crustáceo e para a fibra vegetal. De acordo com o estudo desenvolvido os dois bioadsorventes apresentam eficiência na remoção do teor de óleo em efluentes sintéticos, sendo uma alternativa por também apresentar viabilidade econômica.

Palavras-chaves: bioadsorventes, planejamento experimental, remoção, efluentes, isoterma, cinética.

ABSTRACT

Bioadsorbent can be used to minimize environmental damage resulting from discards of effluents from the petrochemical industry, mainly contaminated with oil. It is possible to carry out the oil removal in industrial effluents using biomass of a natural fiber, sisal (*Agave sisalana*), and the exoskeleton of guajá crab (*Calappa ocellata*). These materials are cheap and exist in abundance in Brazil; furthermore, they are biodegradable and do not offer environment contamination risk. Chitosan, an active agent present in the crab, has a chemical structure related to cellulose, present in the vegetal fiber, which enables the comparative study between these two different classes materials. Adsorption is a technique potentially used to reduce contaminants, especially when using natural adsorbents. The present work aims to evaluate oil removal percentage content present in synthetic effluents. The adsorption trials were performed through a 23-experimental design with three central points using simulated laboratory effluents, varying the oil concentration in 300, 400 and 500mg / L, pH (3, 5 and 7) and temperature of 28, 34 and 40 ° C in 5 hours of contact. The best conditions were obtained through the treatment of the experimental data in the software STATISTICA 6.0. The materials were characterized by particle size analysis, X-ray diffraction (XRD) and absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR). The removal percentage of sisal was approximately 90% for the highest values of concentration, pH and temperature, and the removal percentage of crab was 70% for the lowest pH value and the highest values of concentration and temperature. The study of the adsorption isotherms was carried out through the treatment of the data, enabling the obtaining of the Freundlich model for the biomasses. The kinetic behavior was also analyzed, obtaining the pseudo-second order model for crustacean and for vegetable fiber. These two bio-adsorbents shows high oil content removal efficiency in synthetic effluents; therefore, they can be considered an alternative because they also present an economical viability.

Keywords: bioadsorbent, experimental plan, removing, effluents, isotherms, kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da quitina.	18
Figura 2 – Estrutura química da quitosana.	18
Figura 3 – Espectro na região do infravermelho da casca de caranguejo.....	19
Figura 4 – Cultivo do sisal.....	20
Figura 5 – Estrutura química da celulose.	21
Figura 6 – Dessecador com carapaças do caranguejo guajá.....	28
Figura 7 – Shake para agitação intensa.	30
Figura 8 – Amostras prontas para o ensaio de banho finito.	31
Figura 9 – Separação de fases. Efluente sintético na fase superior e solvente e soluto na fase inferior.	34
Figura 10 – Difratoograma do pó do caranguejo guajá.	36
Figura 11 – Difratoograma de raios-X do pó do sisal.	37
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho do pó do caranguejo guajá.	38
Figura 13 – Espectro na região do infravermelho do pó do sisal.	39
Figura 14 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.	42
Figura 15 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o sisal.	43
Figura 16 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se pH e temperatura.....	46
Figura 17 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se pH e concentração.....	47
Figura 18 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se temperatura e concentração.	48
Figura 19 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se pH e temperatura.	49
Figura 20 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se pH e concentração.	50
Figura 21 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se temperatura e concentração.	51
Figura 22 – Linearização do modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o crustáceo.	53
Figura 23 – Linearização do modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o sisal.	55

Figura 24 – Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo para o pó do caranguejo guajá (a) e para a fibra vegetal (b).	58
Figura 25 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para o caranguejo guajá.....	60
Figura 26 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para o sisal.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipo de isoterma conforme fator de separação.....	23
Tabela 2 – Concentração das diversas formas evidenciadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria.....	27
Tabela 3 – Fatores e níveis para o planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais.....	31
Tabela 4 – Planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais.	32
Tabela 5 – Resultados obtidos para remoção de óleo em efluente sintético.	40
Tabela 6 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.	41
Tabela 7 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o sisal.	43
Tabela 8 – Análise de variância para a remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.	44
Tabela 9 – Análise de variância para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal.....	45
Tabela 10 – Melhores condições para remoção de óleo em água pelo caranguejo guajá.	48
Tabela 11 – Melhores condições para remoção de óleo em água pelo sisal.	51
Tabela 12 – Quantidades adsorvidas de óleo para o crustáceo e a fibra vegetal.....	52
Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o caranguejo guajá. ...	54
Tabela 14 – Fator de separação para adsorção pelo caranguejo guajá.	54
Tabela 15 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o sisal.	55
Tabela 16 – Fator de separação para adsorção pelo sisal.	56
Tabela 17 – Resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção para o caranguejo guajá e para o sisal.	57
Tabela 18 – Equação da reta e coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem para o crustáceo.	61
Tabela 19 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o crustáceo.....	61
Tabela 20 – Equação da reta e coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem para a fibra vegetal.	63
Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o sisal.....	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos	16
1.1.1. Geral	16
1.1.2. Específico	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1. Bioadsorventes	17
2.1.1. Caranguejo guajá.....	17
2.1.2. Sisal	19
2.2. Adsorção	21
2.2.1. Isotermas.....	21
2.2.1.1. Modelo de Langmuir	22
2.2.1.2. Modelo de Freundlich	23
2.2.2. Cinética de adsorção	24
2.2.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem	24
2.2.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	25
2.2.2.3. Modelo de difusão intrapartícula.....	26
2.3. Contaminação em corpos hídricos	26
3. METODOLOGIA	28
3.1. Preparação.....	28
3.2. Caracterização dos bioadsorventes	28
3.2.1. Difração de raios-X (DRX)	29
3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	29
3.3. Preparação do efluente sintético	29
3.4. Ensaio de banho finito.....	30
3.5. Planejamento experimental.....	31

3.5.1.	Teste F de significância	32
3.6.	Determinação do percentual de óleo removido e capacidade de adsorção	33
3.6.1.	Curva de calibração	33
3.6.2.	Método do clorofórmio.....	34
3.6.3.	Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio.....	34
3.7.	Isotermas de adsorção	35
3.8.	Cinética de adsorção	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1.	Caracterização dos bioadsorventes	36
4.1.1.	Difração de raios-X (DRX)	36
4.1.1.1.	Difração de raios-X (DRX) para o caranguejo guajá.....	36
4.1.1.2.	Difração de raios-X (DRX) para o sisal	37
4.1.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	38
4.1.2.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para o caranguejo guajá	38
4.1.2.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para a fibra vegetal.....	39
4.2.	Planejamento experimental	40
4.2.1.	Cálculos dos efeitos dos fatores.....	41
4.2.1.1.	Cálculos dos efeitos dos fatores para o caranguejo guajá	41
4.2.1.2.	Cálculos dos efeitos dos fatores para o sisal	42
4.2.2.	Análise de variância.....	44
4.2.2.1.	Análise de variância para os dados obtidos pelo caranguejo guajá.....	44
4.2.2.2.	Análise de variância para os dados obtidos pelo sisal.....	45
4.2.3.	Superfícies de resposta	45
4.2.3.1.	Superfícies de resposta para os resultados obtidos pelo caranguejo guajá .	46
4.2.3.2.	Superfícies de resposta para os resultados obtidos pelo sisal.....	49
4.3.	Estudo de isotermas de adsorção	52

4.3.1.	Modelos de isothermas	52
4.3.1.1.	Modelos de isothermas para o caranguejo guajá.....	53
4.3.1.2.	Modelos de isothermas para o sisal.....	54
4.4.	Estudo da cinética de adsorção	56
4.4.1.	Modelos cinéticos	59
4.4.1.1.	Modelos de cinética de adsorção para o caranguejo guajá.....	59
4.4.1.2.	Modelos de cinética de adsorção para o sisal.....	61
5.	CONCLUSÕES.....	64
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7.	REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

Foi desenvolvido um estudo comparativo entre o caranguejo guajá e sisal. Estes bioadsorventes podem ser encontrados em abundância no país e possuem baixo valor econômico.

Biossorventes possuem potencial para adsorver grandes quantidade de óleo pesado e aumentar a taxa de biodegradação dos n-alcanos. Setti et al. (1999), relatou que a biodegradação dos n-alcanos pode ocorrer totalmente em sete dias em presença de biossorventes e em sua ausência, pode ser necessário até quarenta dias.

Vários materiais sorventes que não são comumente utilizados estão sendo estudados para aplicação na remoção de contaminantes de origem orgânica. Esses materiais devem apresentar características, tais como: alta capacidade de sorção, baixo custo e abundância (NUNES et al., 2002).

Métodos alternativos para o tratamento de efluentes industriais são estudados com a perspectiva de atender às exigências ambientais vigentes (ABOLLINO, 2007; BARONI et al., 2008). Esses métodos, tem por finalidade, diminuir os danos gerados ao meio ambiente e atender as leis ambientais estabelecidas nas resoluções n° 393, 397 e 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

A adsorção é um fenômeno onde o componente de uma fase, gasosa ou líquida, é transferido para a superfície de uma fase sólida, adsorvente. Os componentes que se unem a superfície são chamados de adsorbatos. Esse método se mostra eficaz para o tratamento de águas oleosas de efluentes de indústrias petroquímicas.

O crescimento da produção em escala industrial provoca problemas ao meio ambiente. A indústria de petróleo gera diversos resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Como exemplo tem-se as águas de produção de poços de petróleo que são emulsões complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos (AHMADUN et al., 2009).

Descarte de efluentes das indústrias petroquímicas constitui uma grande preocupação em todos os países do mundo. Este descarte não só representa perda de óleo, como também um impacto negativo ao meio ambiente.

Combustíveis fósseis, derivados do petróleo, formam uma camada insolúvel de óleo na superfície dos corpos hídricos, que dificultam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água. Além disso, o derrame de poucos gramas de óleo compromete a utilização de grandes volumes de água potável (ROSA e RUBIO, 2003; CORSEUIL e MARINS, 1997).

O vazamento de óleo no mar faz com que ocorra espalhamento, dissolução e formação de emulsão água-óleo. Estes processos determinam a escolha da medida corretiva. O uso de sorventes para a recuperação mecânica do óleo é uma das ações mais recorrentes para reparar os danos causados ao bioma marinho (WEI et al., 2003).

1.1. Objetivos

Nesta sessão serão descritos os objetivos geral e específico deste Trabalho Final de Curso para os ensaios de adsorção.

1.1.1. Geral

O presente trabalho tem por objetivo analisar a potencialidade de redução do teor de óleo em águas de efluente sintético, a partir da biomassa, de uma fibra natural, sisal (*Agave sisalana*), e do exoesqueleto do caranguejo guajá (*Calappa ocellata*).

1.1.2. Específico

- Caracterizar o crustáceo e a fibra vegetal através de técnicas de: análise granulométrica, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR);
- Realizar o planejamento experimental para determinar as melhores condições de concentração de óleo em água, pH e temperatura para os ensaios de isotermas de adsorção;
- Construir o estudo das isotermas de adsorção para verificar a interação do adsorvente com o adsorbato e classificar o modelo;
- Observar o comportamento cinético dos bioadsorventes e determinar o modelo que melhor representa o processo de adsorção.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será exposto os aspectos teóricos sobre bioadsorventes, adsorção, isotermas e cinética de adsorção e contaminação em corpos hídricos.

2.1. Bioadsorventes

A utilização de sorventes em sistemas de adsorção tornou-se uma alternativa aos materiais convencionais, pois possuem eficiência e baixo custo (DEMIRBAS, 2008; KURNIAWAN, 2006). Sorventes naturais também são chamados de bioadsorventes e são extraídos da natureza, são biodegradáveis e não oferecem risco de contaminação ao meio ambiente.

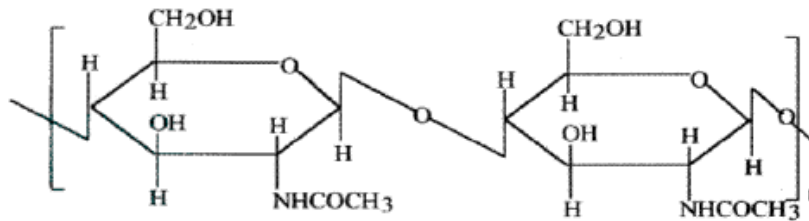
2.1.1. Caranguejo guajá

O caranguejo guajá é do gênero estenohalina e estenotérmica (COELHO e COELHO-FILHO, 1993), suas atividades fundamentais como, forrageamento e locomoção, são desenvolvidas durante a noite (GUINOT, 1967; PEQUEGNAT e RAY, 1974; WETZER et al., 2003). Durante o período matutino e vespertino, costuma ficar embaixo de rochas e entre recifes de corais.

O guajá (*Calappa ocellata*) chega a medir até 10 cm de comprimento e também é conhecido pelos nomes de goiá, guaiá, guaiá-apará e uacapará. As carapaças de caranguejos, na forma *in natura*, possuem em sua composição derivados de cálcio e a quitina como principais componentes.

A quitina é responsável pela formação da estrutura esquelética de seres invertebrados, como por exemplo, as carapaças de caranguejos, exoesqueletos de siris, cascas de camarões e outros. Estima-se que mais de um milhão de toneladas desta biomassa é gerada mundialmente por ano (COELHO, 2006). A estrutura química da molécula de quitina, presente em exoesqueletos de caranguejo, é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química da quitina.

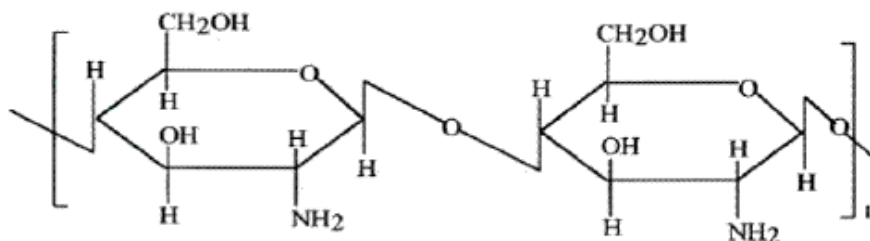


Fonte: SANTOS, 2009.

A quitina (Figura 1) atua como invólucro protetor e material de defesa e sustentação nos organismos em que são presentes.

A estrutura química da molécula da quitosana é formada por unidades de poli (1→4) 2-amino-2-deoxi-β-D-glucopiranosose (principalmente) e poli (1→4) 2-acetamida-2-deoxi-β-D-glucopiranosose (JANEGITZ et al., 2007; DRAGAN et al., 2010). Sendo obtida através da desacetilação dos grupos 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose presentes na molécula da quitina (POPURI et al., 2009). A estrutura química da molécula da quitosana pode ser observada na Figura 2.

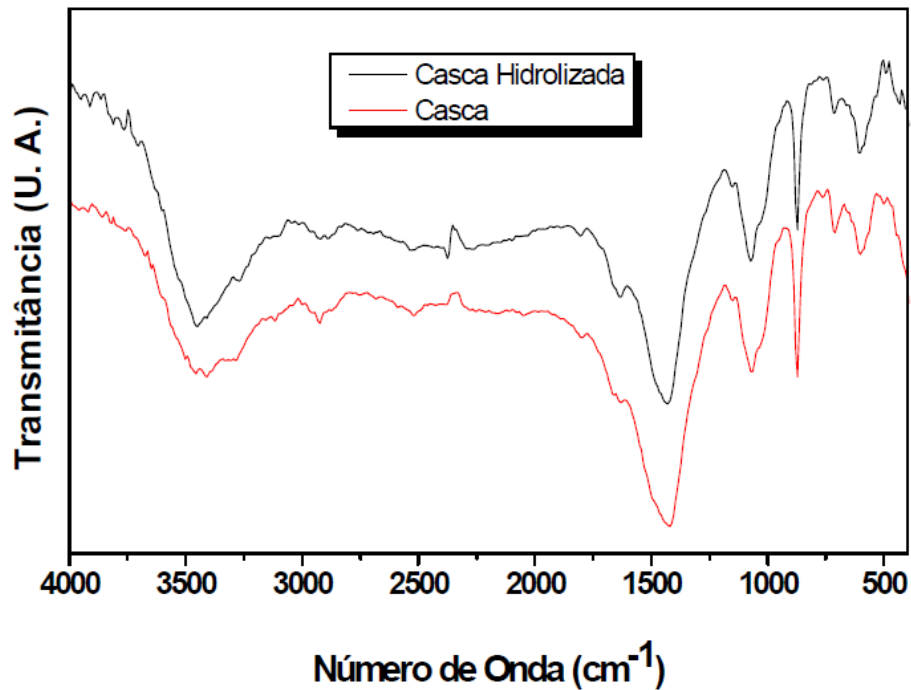
Figura 2 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: SANTOS, 2009.

Como é possível observar nas Figuras 1 e 2 as estruturas moleculares da quitina e quitosana são bastante similares. A seguir tem-se os espectros na região do infravermelho (Figura 3) para a casca de caranguejo hidrolisada, processo de desacetilação da quitina, e cozida.

Figura 3 – Espectro na região do infravermelho da casca de caranguejo.



Fonte: PORPINO, 2009.

De acordo com Porpino (2009), o cozimento da carapaça de caranguejo provoca a desacetilação da quitina, transformando-a na estrutura molecular da quitosana. Os espectros na região do infravermelho para a casca hidrolizada e cozida apresentam espectros semelhantes, como é observado na Figura 3. A confirmação do grupo NH_2 , presente na quitosana, é observada na deformação angular em 1632 cm^{-1} e 873 cm^{-1} .

2.1.2. Sisal

O sisal é uma fibra vegetal da espécie de agave que é mais empregada a nível mundial, tendo o Brasil como um importante e grande produtor. Sendo uma planta oriunda de regiões tropicais que possui folhagens rígidas, de coloração verde-brilhante, textura lisa, com aproximadamente 150 cm de comprimento e 10 cm de largura (CHOCIAI, 1987). Na Figura 4 apresenta-se o cultivo do sisal.

Figura 4 – Cultivo do sisal.



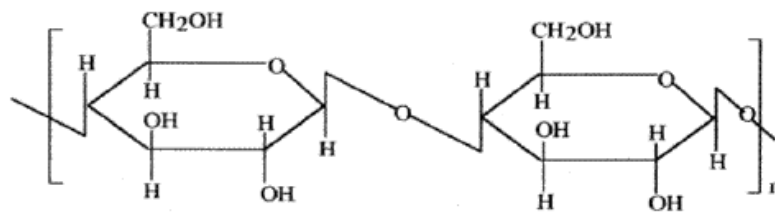
Fonte: website da EMBRAPA, 2017.

O sisal possui uma composição média de 78% de celulose, 10% de hemicelulose, 8% de lignina e 4% como extrativos. Esses valores apresentados podem mudar de acordo com o tipo de solo, idade em que a planta foi colhida e outros (SARKANEN e LUDWIG, 1971; TIMMEL, 1964; WILSON, 1993).

As cadeias de celulose associam-se na forma de múltiplos feixes dispostos paralelamente ao longo de um plano. As pontes de hidrogênio, tem por função, manter os feixes de celulose associados. Desta forma apresenta-se com regiões de alto ordenamento, regiões cristalinas, associadas a regiões de menor ordenamento, amorfas (FRANZ e BLASCHEK, 1990).

A celulose pode ser classificada como um polímero natural de alta massa molar, constituído de b-D-glucose, que se associam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero de cadeia linear (IPT, 1988; MORRISON e BOYD, 1981; FENGEL e WEGENER, 1989; FRANZ e BLASCHEK, 1990). A estrutura química da molécula da celulose é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura química da celulose.



Fonte: SANTOS, 2009.

A celulose e a quitosana possuem estrutura molecular quimicamente similar, diferenciando-se, apenas, nos grupos funcionais. Possui uma boa capacidade adsortiva proveniente dos grupos amino e hidroxila, presente em grandes quantidades em ambas moléculas (PAULINO et al., 2007). De acordo com a Figura 2 e 5 é possível observar a semelhança entre as estruturas químicas da quitosana e celulose.

2.2. Adsorção

O processo de adsorção acontece espontaneamente no momento em que uma molécula de soluto, que está presente em uma solução, acumula-se na face de um sólido, adsorvente. A fase sólida é denominada adsorvente e a solução, aquosa ou gasosa, a ser adsorvida é o adsorbato. (ATKINS, 2004).

A Equação 1 representa o processo de adsorção de material adsorvente. Onde A é o adsorbato, B é o adsorvente e AB é o adsorbato incorporado no adsorvente.



A busca por adsorventes alternativos e eficientes na redução de contaminantes de efluentes das indústrias de origem petroquímicas, é motivo de pesquisas. Estes adsorventes devem associar o baixo custo, eficiência, regeneração e seletividade como fatores importantes.

2.2.1. Isotermas

As isotermas de adsorção são modelos termodinâmicos onde é possível representar uma determinada temperatura, após o equilíbrio, o processo de adsorção. Estas podem ser

determinadas experimentalmente.

As isotermas de adsorção podem ser representadas por vários modelos, através de relações matemáticas que possam reproduzir a relação da capacidade de adsorção e a concentração do adsorbato em solução. Essas isotermas são investigadas a partir de mecanismos propostos de adsorção, dentre estes modelos os mais frequentes são o de Langmuir e de Freundlich (PAULINO et al., 2007).

2.2.1.1. Modelo de Langmuir

Langmuir descreveu princípios para elucidar a adsorção sobre uma superfície simples, uniforme, não porosa e infinita. A isoterma de Langmuir reproduz a dependência do recobrimento da superfície por um gás adsorvido na pressão do gás acima da superfície a uma temperatura definida (ZHOU et al., 2009; FUTALAN et al., 2011).

A Isoterma de Langmuir caracteriza-se por ser um sistema ideal. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente, em sítios ativos, com adsorção em monocamada. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Onde: q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_m é capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e b é a constante de Langmuir.

A Equação 2 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de b e q_m , uma das formas é mostrada na Equação 3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Como a representação gráfica de $\frac{1}{q_e}$ em função de C_e é uma reta de inclinação $\frac{1}{q_m b}$ e interceptação $\frac{1}{q_m}$, pode-se obter os parâmetros para o modelo.

A forma da isoterma de Langmuir pode, ainda, ser descrita conforme o fator de separação, valor de r , que está expresso na Tabela 1, onde r é calculado conforme Equação 4.

$$r = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

Tabela 1 – Tipo de isoterma conforme fator de separação.

Valor de r	Tipo de isoterma
$0 < r < 1$	Favorável
$r = 1$	Linear
$r > 1$	Desfavorável
$r = 0$	Irreversível

Fonte: NGAH e LIANG, 1999.

2.2.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich foi um dos precursores a avaliar a dependência entre a parcela de material adsorvido e a concentração do material presente em solução. Este modelo pode ser justaposto a sistemas não ideais, em sorção que ocorram em multicamadas e superfícies heterogêneas (ZHOU et al., 2009; FUTALAN et al., 2011).

Quando o modelo é apostado em solução líquida, sendo adsorvido por materiais porosos, consegue representar bem a adsorção iônica dentro de limites específicos de concentração, porém, com valores maiores o modelo pode não ser representativo (HARTER, 1984; BARROW, 1978). A isoterma de Freundlich está representada na Equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde: K_F é a constante de Freundlich (mg/g) (mg/L) relacionada a capacidade de adsorção e n , a intensidade de adsorção.

Para o ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais é necessário linearizar a Equação 5:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (6)$$

Para a obtenção dos parâmetros, deve-se plotar um gráfico correlacionando os valores de $\log q_e$ de em função de $\log C_e$.

2.2.2. Cinética de adsorção

Estudar o equilíbrio de adsorção torna-se interessante para estabelecer a eficácia da adsorção. No entanto, também pode ser proveitoso estudar o tipo de mecanismo que representa o processo de adsorção (HO e MACKAY, 1999). De posse dessas informações, pode-se realizar uma ampliação de escala do processo de adsorção.

Os modelos cinéticos lineares são empregados para compreender o mecanismo controlador do processo de adsorção. Contudo, os modelos mais difundidos são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

O mecanismo do processo de adsorção pode não ser obtido com êxito por esses modelos citados e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula deve ser empregado (WEBER; MORRIS, 1963). A seguir, tem-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

2.2.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Sendo uma das primeiras equações matemáticas elaborada para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido. É bastante difundida e fundamentada na capacidade de adsorção do sólido (HO e MACKAY, 1999).

Uma análise compreensível de cinética de adsorção é a expressão matemática de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 7 (GULNAZ et al., 2005).

$$\frac{dx}{dt} = k (X - x)dt \quad (7)$$

Onde: k (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem e X e x (mg/g) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e um determinado tempo t .

Para o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais é preciso linearizar a Equação 7:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} t \quad (8)$$

Para a obtenção dos parâmetros, deve-se plotar um gráfico correlacionando os valores de $\log(q_e - q_t)$ em função de t .

2.2.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Fundada na adsorção de equilíbrio, a expressão matemática de pseudo-segunda ordem pode ser representada na forma da Equação 9 (GULNAZ et al., 2005). Este modelo cinético também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e consegue descrever o comportamento do processo em toda a faixa de variação do tempo de contato.

$$\frac{d q_t}{d t} = k (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Onde: k é a constante de taxa de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e é a concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t é a concentração em um tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Para o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais é necessário linearizar a Equação 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Onde: h é a taxa de sorção inicial.

Plota-se um gráfico correlacionando os valores de $\frac{t}{q_t}$ em função de t para obtenção da curva característica e os parâmetros do modelo.

2.2.2.3. Modelo de difusão intrapartícula

A etapa limitante da adsorção pode estar relacionada ao mecanismo de difusão intrapartícula, onde a etapa de adsorção sobre a área superficial interna é um processo que ocorre de forma, praticamente, instantânea (HO e MACKAY, 1998).

Para isso, é necessário recorrer aos princípios de difusão intrapartícula, que é procedente da Lei de Fick e considera que a difusão do filme líquido, camada fina, é desprezível e a difusão intrapartícula controla as etapas da adsorção (HO e MACKAY, 1998).

A Equação 11 demonstra a expressão matemática utilizada para o estudo deste modelo cinético de adsorção.

$$q_t = k t^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Onde: k é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e q_t é a concentração em um tempo t (mg.g^{-1}).

Para a obtenção dos parâmetros desse modelo é necessário plotar um gráfico correlacionando os valores de q_t em função de $t^{\frac{1}{2}}$.

Os materiais adsorventes muito porosos, que possui grande área de superfície, resultam, em geral, no modelo cinético de difusão intrapartícula (HO e MACKAY, 1998).

2.3. Contaminação em corpos hídricos

A composição do petróleo, em geral, apresenta algum grau de solubilidade. Este, possui uma alta complexidade química, e pode chegar a ter vários componentes, desde o metano até aos asfaltenos, moléculas complexas e grandes. Dentre os compostos orgânicos com maior grau de solubilidade podemos citar o benzeno, xileno, tolueno, fenóis e outros aromáticos. Dentro de cada classe, a solubilidade dispõe-se a aumentar com a diminuição da massa molar (GREEN e TREET, 1989). A Tabela 2 apresenta concentrações das diversas formas de óleo em um típico efluente de refinaria.

Tabela 2 – Concentração das diversas formas evidenciadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria.

Forma	Concentração (mg/L)	Porcentagem (%)
Livre	220	73,3
Solúvel	5	1,7
Emulsificado	75	25
Total	300	100

Fonte: BENNETT, 1988; ROSA e RUBIO, 2004.

As propriedades que devem ser determinadas no petróleo incluem composição, densidade e viscosidade, para posterior correção em caso de contaminações em corpos hídricos. As técnicas de ações para este controle variam em função do tamanho do vazamento, do tipo de óleo, de sua localização e de condições climáticas (SRINIVASA, WILHELM, 1997; NORDVIK, 1995).

O derramamento de óleo pode ser combatido por algumas técnicas, são elas: recuperação física, queima, uso de agentes biológicos e químicos. Os bioadsorventes podem ser utilizados para limpeza fina em grandes volumes ou quando pequena concentração de óleo precisa ser removida.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação

O caranguejo guajá foi adquirido no mercado local e cozido para fins alimentícios. Sua carapaça foi lavada com água corrente e colocada no sol para secar por 6 horas. Em seguida foi submetida a aquecimento de 40 °C por 6 horas, em estufa. A amostra ficou em repouso em dessecador por 24 horas (Figura 6).

O sisal utilizado nos ensaios de adsorção foi doado, pronto para uso, desta forma não foi realizada nenhuma preparação.

Figura 6 – Dessecador com carapaças do caranguejo guajá.



Fonte: AUTORAL, 2016.

3.2. Caracterização dos bioadsorventes

As carapaças do caranguejo guajá foram trituradas em moinho de discos, posteriormente realizou-se os ensaios de peneiramento e recolheu-se a fração retida de 150 mesh. O sisal já possuía granulometria conhecida, 30 mesh.

O pó do crustáceo e o pó da fibra vegetal também foram caracterizados por outras duas técnicas: difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

3.2.1. Difração de raios-X (DRX)

Os biadsorventes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB, pelo aparelho de difração de raios-X, Shimadzu XRD com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido entre 3 e 90° (para o caranguejo guajá) e 3 a 40° (para o sisal), passo de $0,020^\circ$ e tempo de 0,6 segundos.

3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

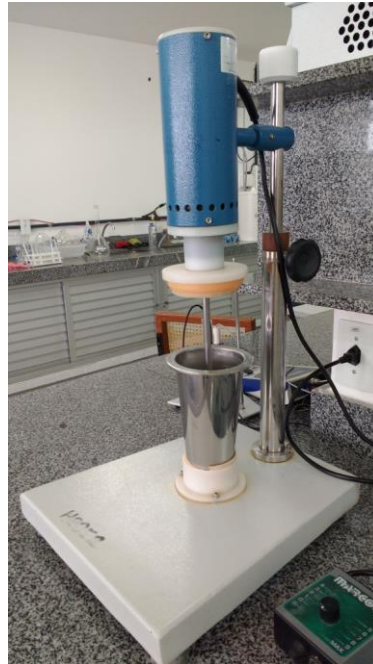
As biomassas foram caracterizadas por FT-IR no Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB. Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo vertex70 – Bruker, em comprimento de onda na faixa de $4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Preparação do efluente sintético

Foram preparadas emulsões óleo/água/cloreto de sódio (solução sintética), para os ensaios de adsorção em banho finito. A concentração de cloreto de sódio é fixa, sendo 5g por litro de solução, para simular a água em condições marinhas. A fase oleosa da emulsão é proveniente de óleo lubrificante, sendo composta de óleos minerais derivados de petróleo e aditivos.

A emulsão foi preparada em um shake para agitação intensa (Figura 7) da marca MARCONI, modelo MA 147, 500 watts, com velocidade de agitação programada de 1800 rpm durante 15 minutos.

Figura 7 – Shake para agitação intensa.



Fonte: AUTORAL, 2017.

3.4. Ensaio de banho finito

Os ensaios de adsorção em banho finito foram realizados utilizando efluentes sintéticos, variando a concentração de óleo, pH e temperatura. A primeira etapa constituiu-se do planejamento experimental, posteriormente foram realizados os ensaios para obtenção das isotermas e cinética de adsorção.

Os ensaios foram preparados adicionando 1g do bioadsorvente aos erlenmeyers e 50mL do efluente sintético (Figura 8) com pH controlado. Para correção do pH foi utilizado soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido nítrico. Os erlenmeyers foram postos para agitação mecânica durante 5 horas, sob uma rotação de 234 rpm e temperatura definida. Após a agitação mecânica as amostras ficaram em repouso por, aproximadamente, 36h para posterior leitura da absorvância.

Figura 8 – Amostras prontas para o ensaio de banho finito.



Fonte: AUTORAL, 2017.

3.5. Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais para o estudo do processo de adsorção. Os fatores e níveis estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Fatores e níveis para o planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3	5	7
Temperatura (°C)	28	34	40
Com. de óleo (mg/L)	300	400	500

Fonte: AUTORAL, 2017.

Com o objetivo de realizar o estudo do percentual de remoção dos bioadsorventes, foi montada a matriz para o planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais (Tabela 4). Nestes ensaios foram analisados fatores, tais como, pH, temperatura e concentração de óleo no efluente sintético, totalizando 11 experimentos.

Tabela 4 – Planejamento experimental 2³ com 3 pontos centrais.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Conc. de óleo (mg/L)
1	3	28	300
2	7	28	300
3	3	40	300
4	7	40	300
5	3	28	500
6	7	28	500
7	3	40	500
8	7	40	500
9	5	34	400
10	5	34	400
11	5	34	400

Fonte: AUTORAL, 2017.

Com os valores obtidos no planejamento experimental utilizou-se o software Statistica 6.0 para observar os efeitos, Anova, gráficos de Pareto e superfície.

3.5.1. Teste F de significância

Foi realizado o teste F para verifica a significância da regressão linear. Inicialmente determinou-se a soma quadrática do resíduo e da regressão, onde usa-se as Equações 12 e 13, respectivamente.

$$SQ_{Res} = SQ_{F\ ajuste} + SQ_{Erro\ p} \quad (12)$$

$$SQ_{Reg} = SQ_{Tot} + SQ_{Res} \quad (13)$$

Onde: SQ_{Res} é a soma quadrática dos resíduos; $SQ_{F\ ajuste}$ é a soma quadrática da falta de ajuste; $SQ_{Erro\ p}$ é a soma quadrática do erro puro; SQ_{Reg} é a soma quadrática da regressão e SQ_{Tot} é a soma quadrática total;

O grau de liberdade foi determinado baseado no número de experimentos para o planejamento experimental, sendo calculado conforme Equação 14.

$$GL = (L - 1) \quad (14)$$

Onde: GL é grau de liberdade.

As médias quadráticas da regressão e do resíduo foram calculadas conforme as Equações 15 e 16.

$$QM_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{GL_{Reg}} \quad (15)$$

$$QM_{Res} = \frac{SQ_{Res}}{GL_{Res}} \quad (16)$$

Onde: QM_{Reg} é a média quadrática da regressão; GL_{Reg} é o grau de liberdade da regressão; QM_{Res} é a média quadrática do resíduo e GL_{Res} é o grau de liberdade do resíduo.

Para determinar o F calculado utilizou-se a Equação 17:

$$F_{Cal} = \frac{QM_{Reg}}{QM_{Res}} \quad (17)$$

Onde: F_{Cal} é o F calculado.

O teste de significância da equação de regressão linear é estatisticamente significativo, caso o valor de F_{cal} seja superior ao valor do F_{tab} , obtido no software Statistica (FERREIRA, 2013).

3.6. Determinação do percentual de óleo removido e capacidade de adsorção

3.6.1. Curva de calibração

Consistiu em preparar soluções de concentração conhecida, solução padrão, de óleo lubrificante em clorofórmio. Para a construção da curva de calibração foram preparadas

amostras de 0, 51, 100, 300, 400, 501, 702 e 1071 mg de óleo por litro de solução. A curva foi obtida por absorção atômica.

3.6.2. Método do clorofórmio

Utilizou-se o clorofórmio como solvente para o sobrenadante das amostras dos ensaios de adsorção. Foi pipetado 5 ml de ambos e adicionados em um tubo de ensaio. Agitou-se e esperou-se a separação de fases (Figura 9). O solvente foi coletado e através da análise de absorbância, utilizando o espectrofotômetro de UV-Visível, no comprimento de onda de 262 nm, foi determinado o percentual de óleo removido (CUNHA, 2014). O tubo de ensaio, contendo clorofórmio e sobrenadante das amostras foi agitado, por aproximadamente, 1 minuto em agitador de tubos.

Figura 9 – Separação de fases. Efluente sintético na fase superior e solvente e soluto na fase inferior.



Fonte: AUTORAL, 2016.

3.6.3. Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio

O percentual de remoção de óleo em efluentes sintéticos foi determinado através da Equação 18, e a capacidade de adsorção no equilíbrio através da Equação 19.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (18)$$

Onde: C_0 é concentração inicial da solução (mg/L) e C é a concentração final da solução (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (19)$$

Onde: V é o volume do efluente sintético (L); m é a massa do bioadsorvente (g) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg/L).

3.7. Isotermas de adsorção

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada bioadsorvente, colocando-se 50 ml de efluente sintético, com concentrações de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L de óleo em água, com pH e temperatura, controlados. As condições de pH e temperatura foram obtidas a partir do tratamento de dados, no software Statistica 6.0, do planejamento experimental. O procedimento experimental para a realização dos ensaios das isotermas de adsorção é o mesmo descrito na seção 3.4. Ensaios de banho finito.

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado através do tratamento dos dados obtidos experimentalmente, sendo aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich.

3.8. Cinética de adsorção

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada bioadsorvente, colocando-se 50 ml de efluente sintético, com concentração, pH e temperatura fixas. As condições de concentração, pH e temperatura foram obtidas a partir dos ensaios de isotermas. Visando-se estudar a cinética de remoção, foi coletada amostras em intervalos de tempos de 1; 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150; 180; 240 e 300 minutos, para a obtenção da curva de concentração de óleo/água em função do tempo de remoção, a fim de avaliar o tempo de equilíbrio. O procedimento experimental para a realização dos ensaios da cinética de adsorção é o mesmo descrito na seção 3.4. Ensaios de banho finito.

Para o estudo cinético de adsorção aplicou-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos bioadsorventes

Nesta sessão será exposto e comentado os resultados de difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para as biomassas.

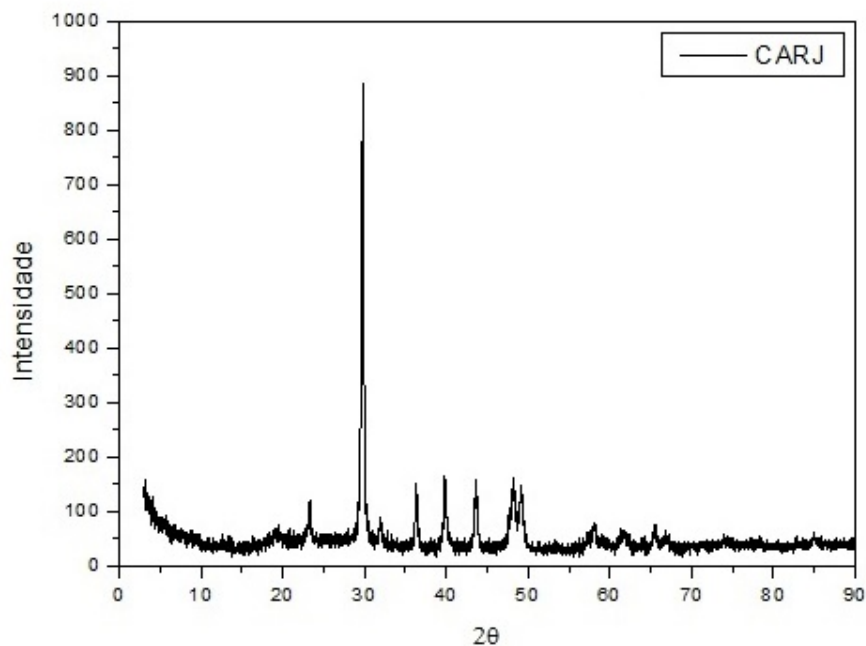
4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Os bioadsorventes podem estar na forma amorfa ou cristalina, em que o termo cristalino é aplicado a materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional, estes são constituído de grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura.

4.1.1.1. Difração de raios-X (DRX) para o caranguejo guajá

O resultado para a análise de DRX do exoesqueleto do caranguejo guajá demonstra a presença de material cristalino caracterizado por vários picos estreitos e intensos, conforme apresentado na Figura 10 (SILVA, 2015).

Figura 10 – Difratoograma do pó do caranguejo guajá.



Fonte: AUTORAL, 2017.

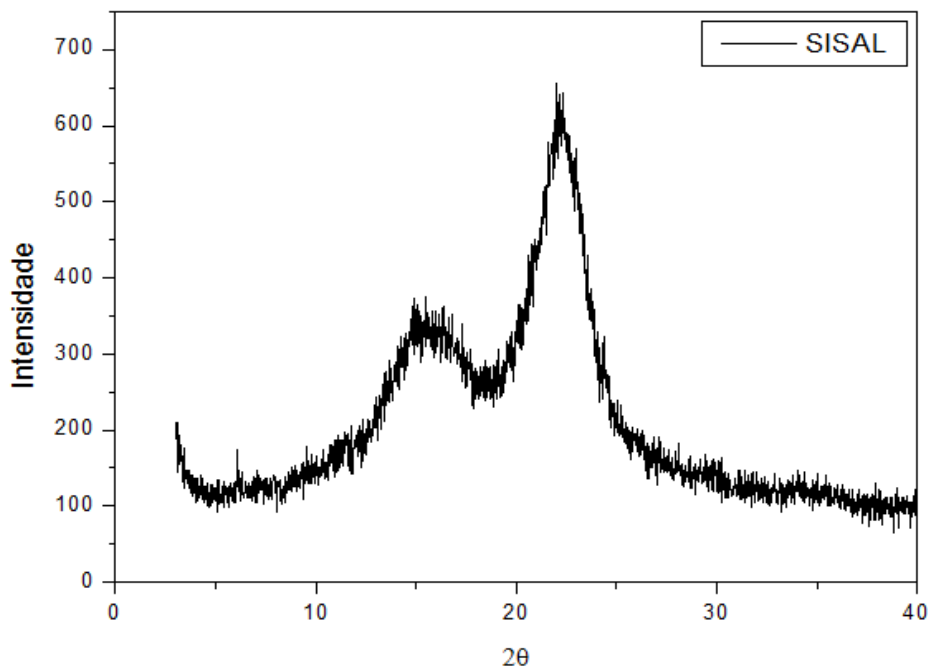
Na Figura 10 é possível observar uma reflexão no início do difratograma, em $2\theta = 19^\circ$, onde acredita-se que seja característica de material amorfo, provavelmente por se tratar de um polímero natural com alta cadeia molecular e estarem desorganizadas (SILVA, 2015).

De acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-029-03-05 foi possível identificar os picos característicos entre $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 49^\circ$ (Figura 10) como sendo derivados do cálcio, CaCO_3 . Sendo observado que, o pico mais intenso é relativo a intensidade de 890 em $2\theta = 29^\circ$.

4.1.1.2. Difração de raios-X (DRX) para o sisal

O difratograma de raios-X do pó da fibra vegetal está apresentado na Figura 11. É possível observar que o pico mais intenso é referente a intensidade de 660 em $2\theta = 23^\circ$, tem-se uma reflexão característica de material amorfo em $2\theta = 15^\circ$.

Figura 11 – Difratograma de raios-X do pó do sisal.



Fonte: AUTORAL, 2017.

Na Figura 11 é possível observar no difratograma a presença de planos característicos de materiais lignocelulósicos em $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 23^\circ$. Os principais componentes do sisal são a lignina, celulose e hemicelulose. A lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, já a celulose, biopolímero de cadeia longa, é distribuído de forma aleatória e tende a formar pontes de hidrogênio (LIMA et al., 2013)

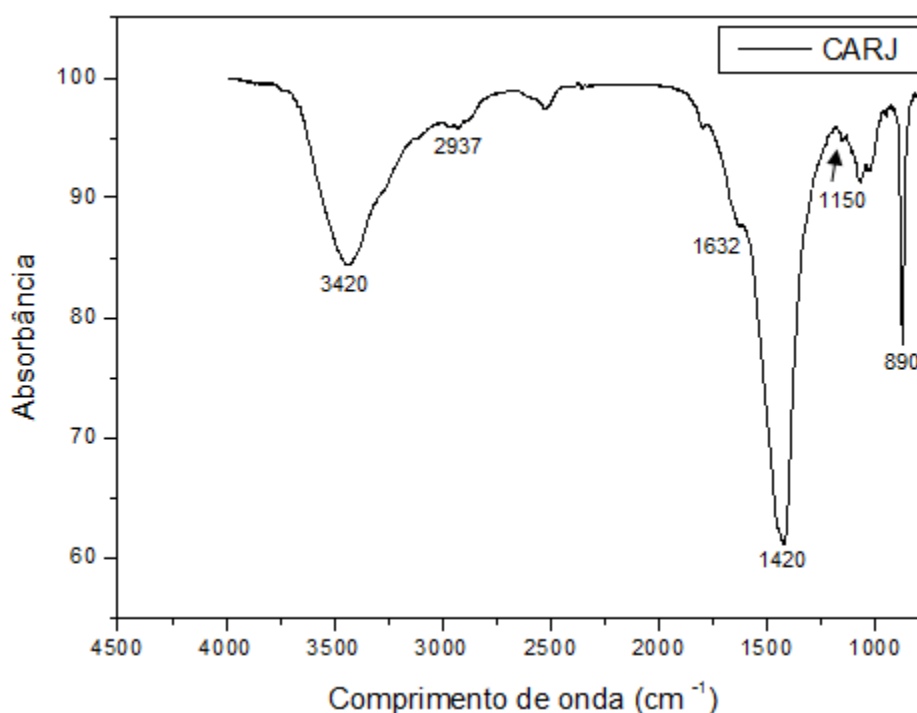
4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A análise de infravermelho possibilita identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. A radiação infravermelha está situada entre a região do visível e a região de micro-ondas no espectro eletromagnético.

4.1.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para o caranguejo guajá

O espectro na região do infravermelho está apresentado na Figura 12 para o pó do crustáceo.

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho do pó do caranguejo guajá.



Fonte: AUTORAL, 2017.

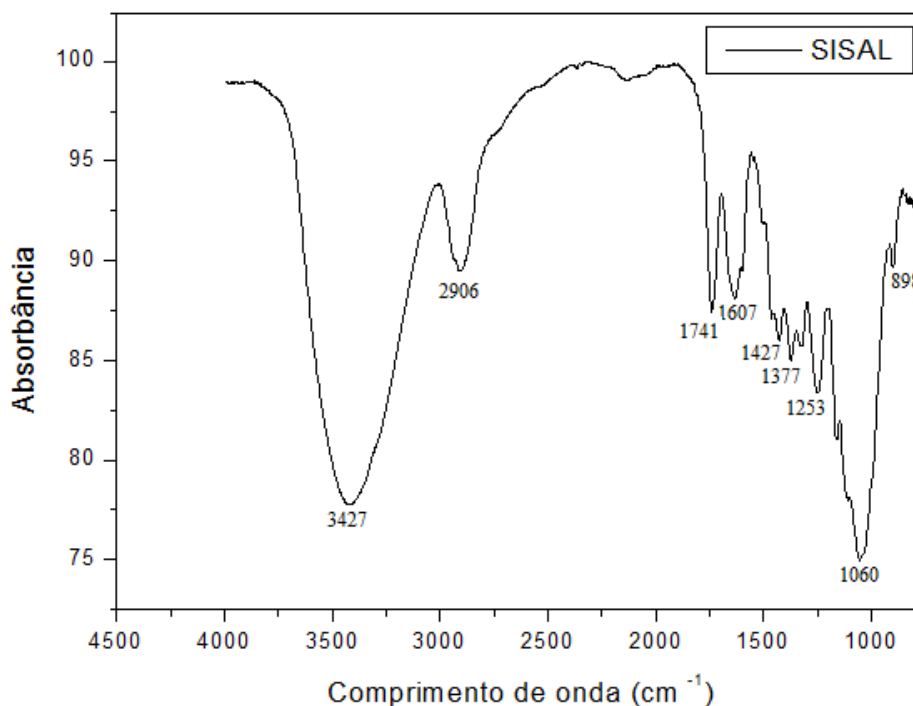
Na Figura 12 é possível observar a banda na região de 3420 cm^{-1} , que é devido às vibrações de estiramento axial do grupo OH, atribuída ao grupo hidroxila presente na quitosana. A confirmação do grupo NH_2 dá-se com a banda referente a deformação angular na região de 1632 cm^{-1} . Já a deformação axial de $-\text{CN}$ de amida pode ser observada por volta da banda em 1420 cm^{-1} (PORPINO, 2009). A banda 2937 é atribuída a vibração do estiramento C-H.

Pode-se, ainda, observar as bandas de polissacarídeos na região compreendida entre 890 – 1150 cm^{-1} (BRUGNEROTTO et al., 2001 e SAIMOTO et al., 1996). Essas bandas são características da quitosana, polímero natural de alta cadeia molecular presente no pó do caranguejo guajá.

4.1.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para a fibra vegetal

A Figura 13 apresenta o espectro na região do infravermelho para a amostra do pó da fibra vegetal.

Figura 13 – Espectro na região do infravermelho do pó do sisal.



Fonte: AUTORAL, 2017.

Na Figura 13 é possível observar que a banda 3427 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila. A absorção em 2906 cm^{-1} é decorrente da ligação C-H de alongamento. Os valores de absorbâncias em 1607 e 1427 cm^{-1} correspondem às vibrações do esqueleto aromático, e ao alongamento da ligação C-O no anel presente na lignina. O estiramento das ligações O-H referem-se às ligações de hidrogênio presentes na celulose, já o C-H está presente na celulose e na hemicelulose (NASCIMENTO et al., 2014).

É possível observar na Figura 13 que as bandas presentes em 1377 e 1253 cm^{-1} são atribuídas à absorção por C-H e C-O devido ao alongamento do grupo acetil nas moléculas de hemiceluloses. A banda em 1060 cm^{-1} é atribuída ao alongamento C-O em celulose, lignina e hemicelulose ou alongamento C-O-C em celulose e hemicelulose. Para a banda de 898 cm^{-1} tem-se ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar na celulose e hemicelulose. Já em 1741 cm^{-1} tem-se o estiramento C=O que é atribuída ao grupo éster acetil e urônicos de hemiceluloses e/ou a ligações éster dos grupos carboxilas presentes nas hemiceluloses e lignina. Todas essas bandas são características de materiais lignocelulósicos (NASCIMENTO et al., 2014).

4.2. Planejamento experimental

Conforme o planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais (Tabela 4), foram obtidos os resultados para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético utilizando o exoesqueleto do caranguejo guajá e a fibra do sisal, como bioadsorventes. As respostas para o percentual de remoção estão apresentadas na Tabela 4 e foram calculadas através da Equação 18. Os valores de C_e foram obtidos pela curva de calibração.

Tabela 5 – Resultados obtidos para remoção de óleo em efluente sintético.

Caranguejo Guajá			Sisal		
Ensaio	C_e (mg/L)	% Rem.	Ensaio	C_e (mg/L)	% Rem.
1	172,82	42,27	1	90,92	69,63
2	175,04	41,53	2	84,79	71,67
3	165,02	44,88	3	94,82	68,32
4	167,25	44,14	4	63,62	78,74
5	170,59	66,66	5	71,97	85,93
6	195,66	61,77	6	73,09	85,71
7	153,87	69,89	7	59,72	88,31
8	162,23	68,26	8	51,36	89,95
9	156,66	62,61	9	44,68	89,33
10	148,86	64,47	10	46,35	88,93
11	155,54	62,87	11	50,25	88,00

Fonte: AUTORAL, 2017.

Através dos resultados obtidos verificou-se que para o caranguejo guajá o experimento 7 foi o que obteve o maior percentual de remoção, 69,89%, já para o sisal foi o experimento 8 com 89,95%. As condições para cada ensaio estão descritas na Tabela 4.

4.2.1. Cálculos dos efeitos dos fatores

Foi realizada uma análise estatística através do software Statistica 6.0, para avaliar os efeitos das variáveis sobre as respostas.

4.2.1.1. Cálculos dos efeitos dos fatores para o caranguejo guajá

Baseado nos resultados do percentual de remoção, Tabela 5, foi avaliado o efeito das variáveis independentes (pH, temperatura e concentração de óleo em água), através da análise estatística, no intervalo de confiança de 95%. A Tabela 6 mostra o cálculo dos efeitos dos fatores para a adsorção com o crustáceo.

Tabela 6 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.

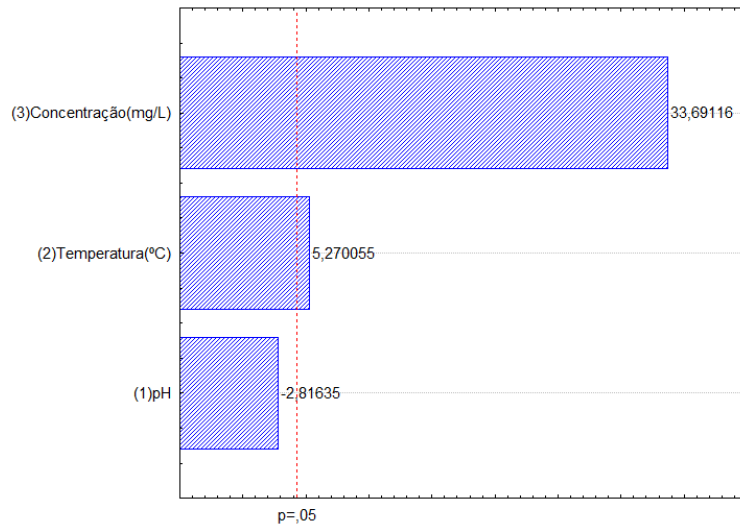
Fatores	Coef.	Erro padrão	t(2)	Valor p	-95% de Conf.	+95% de Conf.
Médias	56,81352	0,303793	187,0138	0,000029	55,50641	58,81352
(1) pH	-1,00246	0,711882	-2,8164	0,106340	-5,06789	1,05807
(2) Temp. (°C)	1,87583	0,711882	5,2701	0,034171	0,681463	6,81463
(3) Conc. (mg/L)	11,96611	0,710341	33,6912	0,000880	20,87586	26,98857

Fonte: AUTORAL, 2017.

Partindo do coeficiente p que é relacionado com o nível de significância, teste p, da variável independente com a resposta. É recorrente escolher o intervalo de confiança de 95%. Logo, afirma-se que, para valores menores que 0,05 tem-se que, a influência da variável preditora é considerada estatisticamente significativa (BARROS NETO et al., 2002). Sendo assim, observa-se na Tabela 6 que temperatura e concentração foram estatisticamente significativos para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, com valores de p de 0,0341 e 0,0008, e foram obtidos a 95% de confiança.

As interações foram retiradas, pois não foram estatisticamente significativas. A Figura 14 apresenta o diagrama de Pareto e confirma os resultados obtidos para o cálculo dos efeitos apresentados na Tabela 6.

Figura 14 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.



Fonte: AUTORAL, 2017.

É possível observar na Figura 14 que concentração e temperatura foram significativos para o intervalo de confiança de 95%. Sendo a concentração de óleo em água a variável que apresentou maior influência para os ensaios de adsorção realizados com o pó do caranguejo guajá.

4.2.1.2. Cálculos dos efeitos dos fatores para o sisal

A Tabela 7 mostra o cálculo dos efeitos dos fatores para a adsorção com a fibra vegetal. Os resultados foram obtidos partindo-se do valor encontrado para remoção de óleo em solução sintética, Tabela 5. Avaliou-se o efeito das variáveis independentes (pH, temperatura e concentração de óleo em solução sintética), através da análise estatística, no intervalo de confiança de 95%.

Tabela 7 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o sisal.

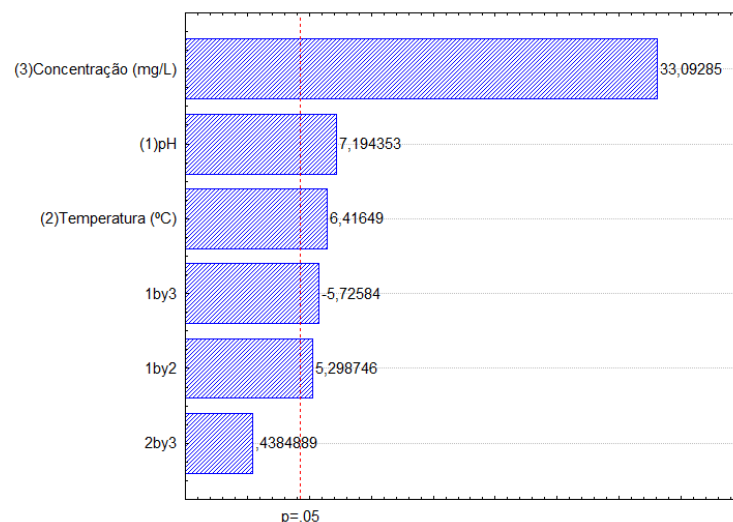
Fatores	Coef.	Erro padrão	t(2)	Valor p	-95% de Conf.	+95% de Conf.
Médias	81,96166	0,205886	398,0918	0,000006	81,07580	82,84751
(1) pH	1,73548	0,482455	7,1944	0,018778	1,39512	5,54679
(2) Temp. (°C)	1,54783	0,482455	6,4165	0,023438	1,01983	5,17151
(3) Conc. (mg/L)	7,96563	0,481411	33,0928	0,000912	13,85992	18,00261
1 e 2	1,27820	0,482455	5,2987	0,033820	0,48057	4,63225
1 e 3	-1,38123	0,482455	-5,7258	0,029173	-4,83830	-0,68663
1 e 3	0,10578	0,482455	0,4385	0,703850	-1,86429	2,28739

Fonte: AUTORAL, 2017.

O coeficiente p foi analisado, teste p, na Tabela 7 para determinar se os fatores foram estatisticamente significativos, sendo todos menores que 0,05, exceto, a interação do pH com a concentração de óleo em água que obteve um valor para p de 0,7038.

Os efeitos foram todos obtidos no intervalo de confiança de 95%. As interações foram mantidas para o uso do sisal como bioadsorvente, diferentemente do crustáceo. A Figura 15 demonstra o diagrama de Pareto e corrobora com os resultados apresentados na Tabela 7.

Figura 15 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de óleo em efluente sintético para o sisal.



Fonte: AUTORAL, 2017.

Observa-se na Figura 15 que todos os fatores foram estatisticamente significativos para uma confiança de 95%, exceto, a terceira interação. Nota-se que a concentração de óleo em água é a variável que apresenta uma influência maior para os ensaios de adsorção com o pó da fibra vegetal.

4.2.2. Análise de variância

Realizou-se a análise de variância (ANOVA). Para verificar a significância da regressão utilizou-se o teste F para os resultados do planejamento experimental em estudo (Tabela 5).

Os cálculos para as análises de variâncias foram determinados para as somas quadráticas através das Equações 12 e 13, para o grau de liberdade Equação 14, para as médias quadráticas Equações 15 e 16 e para o F calculado Equação 17.

4.2.2.1. Análise de variância para os dados obtidos pelo caranguejo guajá

Os resultados para a análise de variância (ANOVA) obtidos pelo crustáceo nos experimentos de adsorção estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de variância para a remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá.

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{cal}	F _{tab}	R ²
Regressão	1186,665	3	395,555	24,30	4,34	0,9124
Resíduo	113,949	7	16,278			
Falta de ajuste	111,922					
Erro puro	2,027					
Total	1300,614	10				

Fonte: AUTORAL, 2017.

De acordo com a Tabela 8 pode-se concluir que o teste de significância da equação de regressão linear é estatisticamente significativo, pois o valor de F_{cal} é superior ao valor do F_{tab} (FERREIRA, 2013). O coeficiente de determinação foi de 0,9124 e concluiu-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção para o crustáceo, sendo

assim, pode-se obter as superfícies de respostas para os ensaios de adsorção utilizando o caranguejo guajá como bioadsorvente.

4.2.2.2. Análise de variância para os dados obtidos pelo sisal

Os resultados para a análise de variância (ANOVA) obtidos pela fibra vegetal nos ensaios de adsorção estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise de variância para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal.

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F_{cal}	F_{tab}	R²
Regressão	581,498	3	193,838	9,34	6,14	0,8001
Resíduo	145,287	7	20,755			
Falta de ajuste	144,356					
Erro puro	0,931					
Total	726,785	10				

Fonte: AUTORAL, 2017.

O teste F pôde ser realizado de forma análoga, descrita para o crustáceo, e conclui-se que o modelo representado na Tabela 9 se ajusta bem aos dados experimentais, pois tem-se um F calculado maior que o F tabelado. Desta forma, pode-se gerar as superfícies de respostas para os ensaios de adsorção utilizando o sisal como bioadsorvente.

4.2.3. Superfícies de resposta

As superfícies de respostas foram geradas com a finalidade de otimizar os ensaios de adsorção, definindo as condições ótimas para as variáveis, sendo possível visualizar tridimensionalmente as variáveis, duas a duas, sobre o percentual de remoção de óleo em efluente sintético.

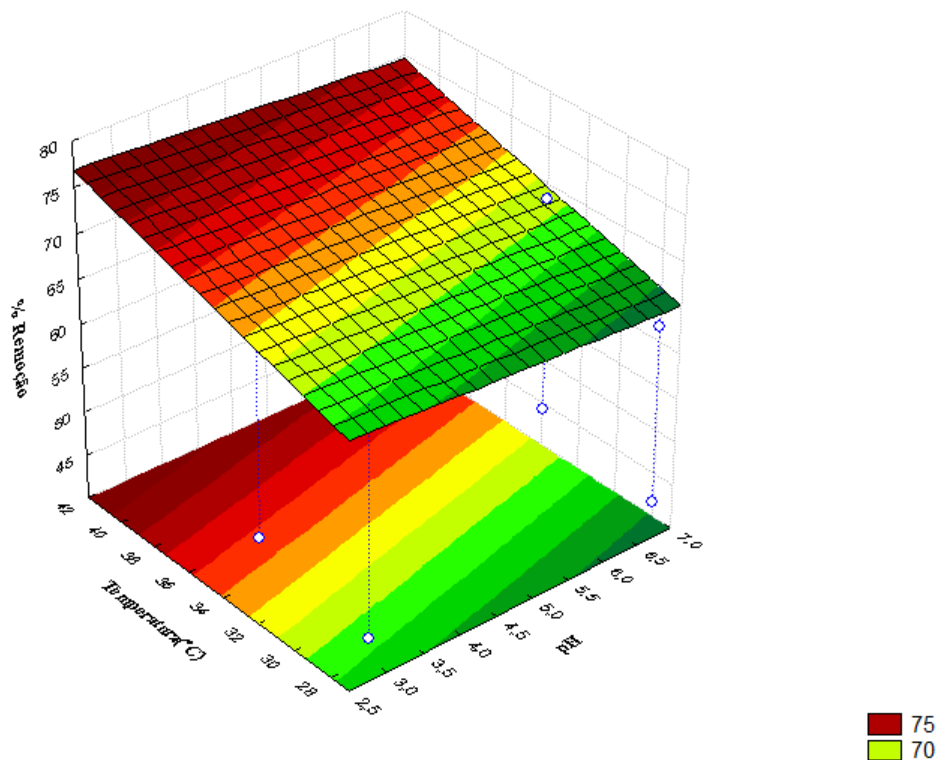
4.2.3.1. Superfícies de resposta para os resultados obtidos pelo caranguejo guajá

A Equação 19 representa o modelo para o processo de remoção de óleo em efluente sintético para o caranguejo guajá e foi obtida com os dados expressos na Tabela 6. As superfícies de respostas estão apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18.

$$\% \text{Remoção} = 56,81 - 1,00 \text{ pH} + 1,87 \text{ T} + 11,97 \text{ C} \quad (19)$$

Onde: T é temperatura e C concentração de óleo em água.

Figura 16 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se pH e temperatura.

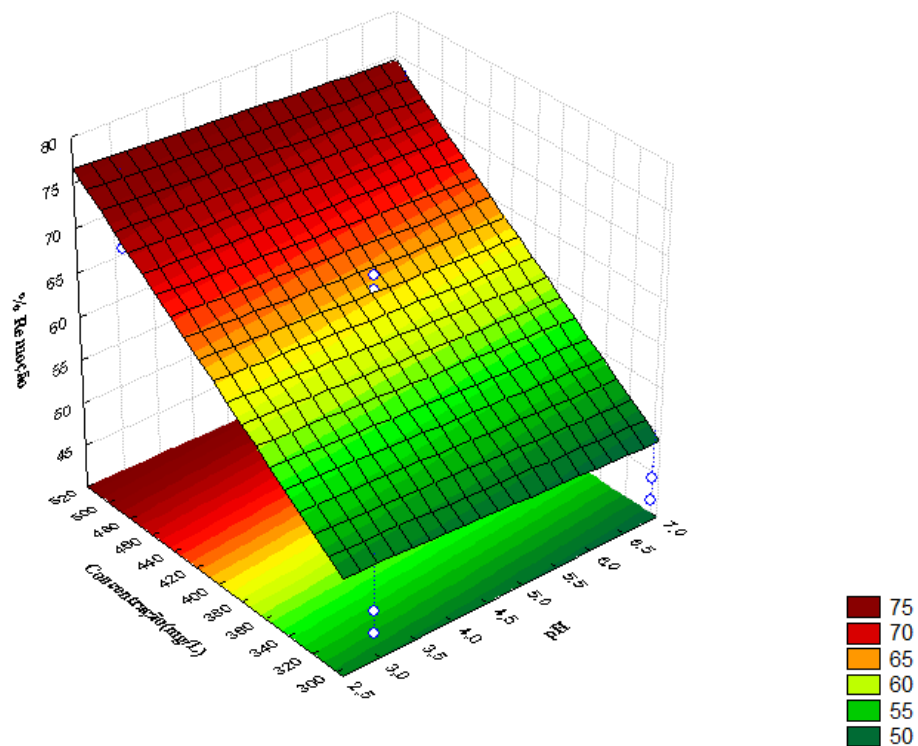


Fonte: AUTORAL, 2017.

Na Figura 16 é possível observar a influência dos níveis de temperatura e pH para a remoção de óleo em efluente sintético, utilizando-se o pó do caranguejo guajá como adsorvente. De acordo com os resultados, percebe-se que o maior valor para remoção de óleo é encontrado quando, se tem o maior valor de temperatura, 40°C, e o menor valor de pH, 3.

É possível observar (Figura 16) o maior valor de remoção de óleo em efluente sintético pela coloração vermelho escuro, que identifica as condições ótimas para o processo de remoção de óleo em efluente sintético.

Figura 17 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se pH e concentração.

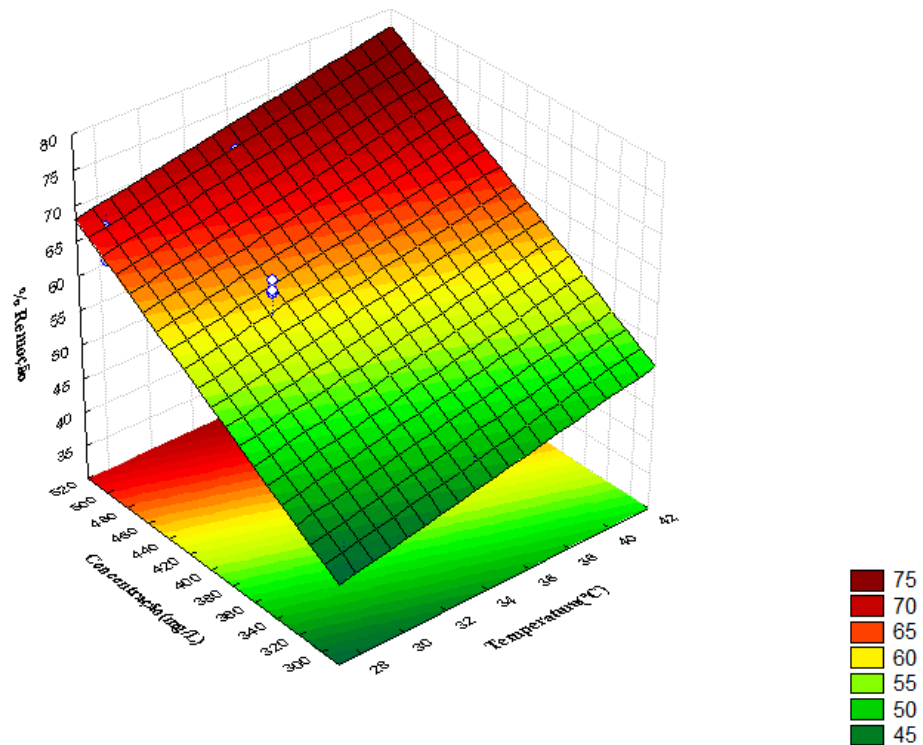


Fonte: AUTORAL, 2017

A Figura 17 apresenta a influência dos níveis reacionais na remoção de óleo em efluente sintético para os ensaios utilizando o pó do crustáceo como bioadsorvente. Os resultados mostram que para o menor valor de pH, 3, e para o maior valor de concentração de óleo em água, 500 mg/L, tem-se o melhor valor de remoção de óleo em efluente simulado em laboratório.

O resultado obtido pela superfície de resposta (Figura 17) corrobora com a Tabela 5, onde se tem o maior valor de remoção de 69,89 % para o ensaio de número 7. Para esse ensaio utilizou-se o menor valor de pH e maior valor de concentração de óleo em água (Tabela 4).

Figura 18 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para o crustáceo, variando-se temperatura e concentração.



Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 18 representa a interação temperatura por concentração, é observado que para o maior valor de concentração, 500 mg/L, e maior valor de temperatura, 40°C, tem-se a melhor remoção de óleo em efluente sintético nos ensaios de adsorção para o crustáceo.

A Tabela 10 apresenta os melhores valores de pH, temperatura e concentração de óleo em água para a remoção de óleo pelo crustáceo. Esses valores são confirmados com a melhor remoção no experimento 7 (Tabela 5), onde as condições iniciais estão expressas na Tabela 4. Os valores de pH e temperatura serão utilizados para os ensaios de isotermas.

Tabela 10 – Melhores condições para remoção de óleo em água pelo caranguejo guajá.

Fatores	Valores
pH	3
Temperatura (°C)	40
Conc. de óleo em água (mg/L)	500

Fonte: AUTORAL, 2017.

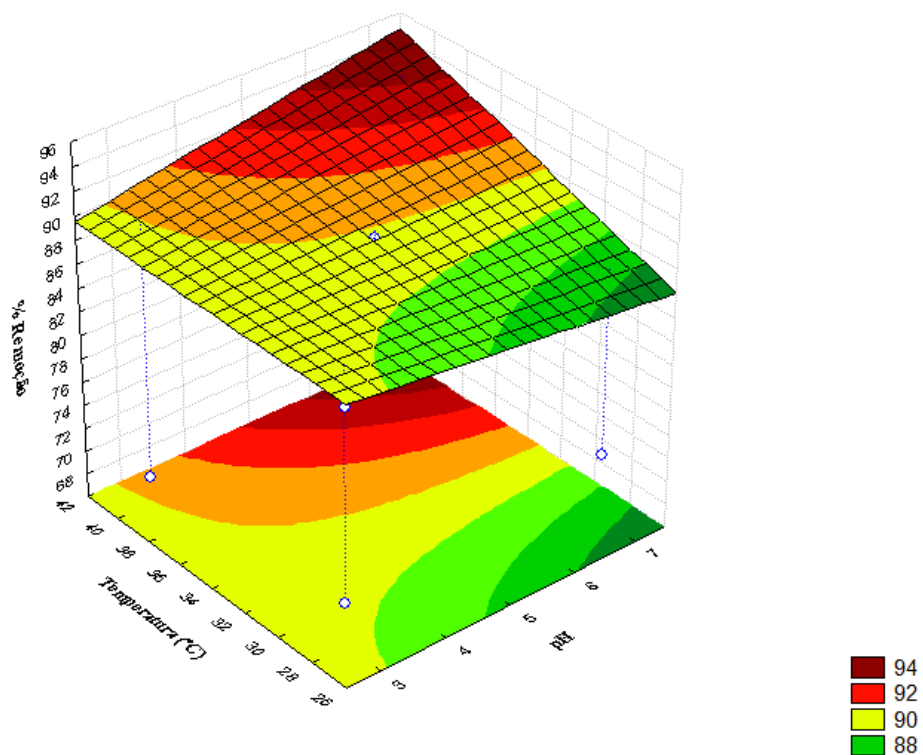
4.2.3.2. Superfícies de resposta para os resultados obtidos pelo sisal

A Equação 20 representa o modelo para o processo de remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal e foi obtida através da Tabela 7. As superfícies de respostas estão apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21.

$$\% \text{Remoção} = 81,96 + 1,75\text{pH} + 1,55\text{T} + 7,96\text{C} + 1,28\text{pHT} - 1,38\text{pHC} + 0,11\text{TC} \quad (20)$$

Onde: T é temperatura e C concentração de óleo em água.

Figura 19 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se pH e temperatura.

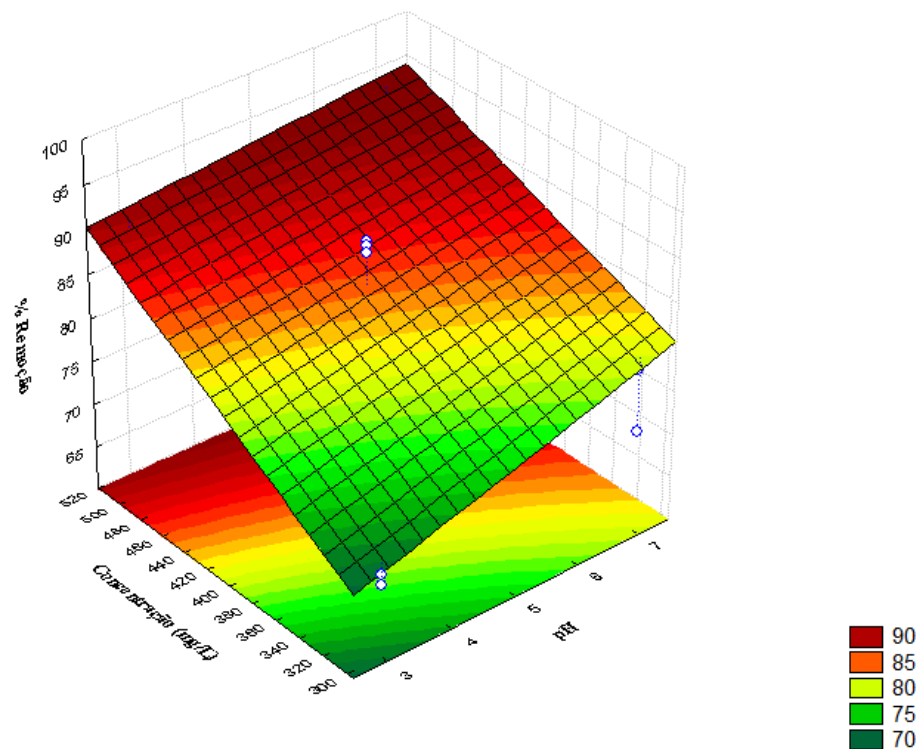


Fonte: AUTORAL, 2017.

Na Figura 19 observa-se a influência dos níveis de pH e temperatura para a remoção de óleo em efluente sintético com o uso do sisal com bioadsorvente. Os resultados mostram que, o maior valor para remoção é encontrado quando se tem o maior valor de temperatura, 40°C, e o maior valor de pH, 7.

O resultado apresentado na Figura 19 corrobora com o resultado expresso na Tabela 5, onde tem-se o melhor valor de remoção de 89,95 % para o ensaio de número 8. Para esse ensaio utilizou-se os maiores valores de pH e temperatura (Tabela 4).

Figura 20 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se pH e concentração.

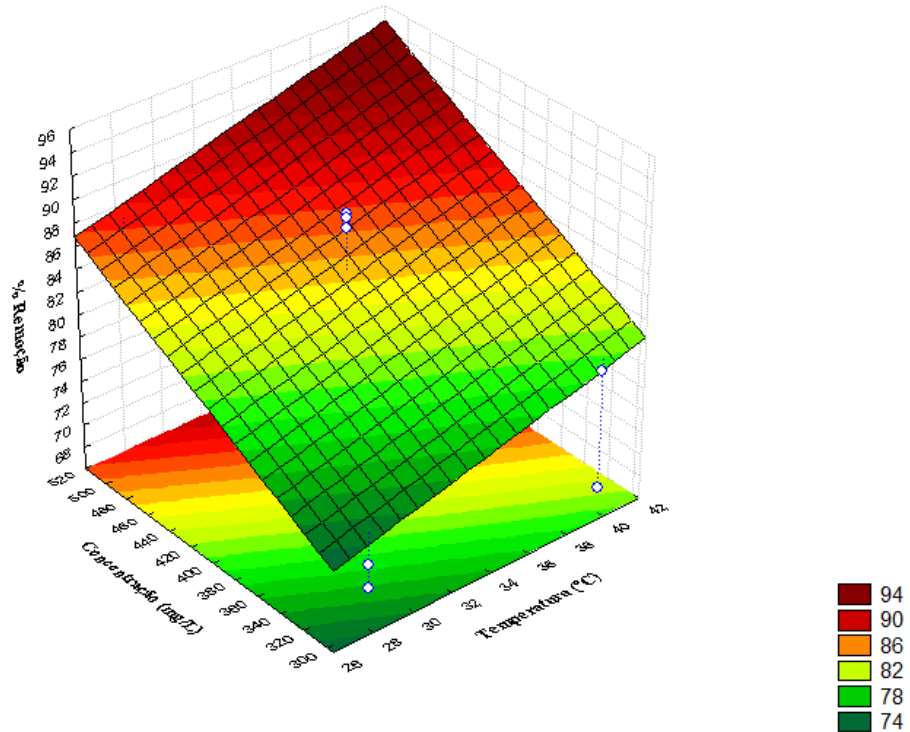


Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 20 apresenta a influência dos níveis reacionais na remoção de óleo em efluente sintético, utilizando o pó do sisal como adsorvente nos ensaios de adsorção. Observa-se que para o maior valor de pH, 7, e para o maior valor de concentração de óleo em água, 500 mg/L, tem-se o melhor valor de remoção de óleo em efluente sintético.

O resultado apresentado na Figura 20 corrobora com o resultado expresso na Tabela 5, onde tem-se o melhor valor de remoção de 89,95 % para o ensaio de adsorção de número 8. Para esse ensaio utilizou-se os maiores valores de pH e concentração de óleo em efluente sintético (Tabela 4).

Figura 21 – Superfície de resposta para a remoção de óleo em efluente sintético para a fibra vegetal, variando-se temperatura e concentração.



Fonte: AUTORAL, 2017.

Na Figura 21 apresenta-se a interação temperatura por concentração, e pode-se observar que para o maior valor de concentração, 500 mg/L, e maior valor de temperatura, 40°C, tem-se a melhor remoção de óleo em efluente sintético nos ensaios de adsorção utilizando-se o sisal.

Na Tabela 11 estão apresentadas as condições ótimas de pH, temperatura e concentração de óleo em água para a remoção de óleo pelo sisal. Esses valores corroboram com a melhor remoção no experimento 8 (Tabela 5) e as condições iniciais apresentadas na Tabela 4. Os valores de pH e temperatura serão utilizados nos ensaios de isotermas.

Tabela 11 – Melhores condições para remoção de óleo em água pelo sisal.

Fatores	Valores
pH	7
Temperatura (°C)	40
Conc. de óleo em água (mg/L)	500

Fonte: AUTORAL, 2017.

4.3. Estudo de isothermas de adsorção

As condições de pH e temperatura para os ensaios de isothermas foram obtidas pelas superfícies de respostas. Para o caranguejo trabalhou-se com o menor valor de pH, 3, e maior valor de temperatura, 40 °C. Já para o sisal foram os maiores valores de pH e temperatura, sendo estes 7 e 40 °C.

As isothermas de adsorção descrevem como o soluto interage com o adsorvente. As quantidades adsorvidas foram calculadas através da Equação 19 e seus resultados estão expressos na Tabela 12. Os coeficientes da regressão linear e constantes foram obtidas com o auxílio do software Excel.

Tabela 12 – Quantidades adsorvidas de óleo para o crustáceo e a fibra vegetal

Caranguejo guajá			Sisal		
Ensaio	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Ensaio	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)
1	10	0,132	1	10	0,271
2	20	0,268	2	20	0,547
3	50	0,765	3	50	1,378
4	100	1,618	4	100	2,874
5	200	3,773	5	300	11,707
6	400	11,977	6	400	16,576
7	500	16,929	7	500	21,476

Fonte: AUTORAL, 2017.

É possível observar na Tabela 12 que, no sétimo ensaio, concentração inicial de 500 mg/L, o sisal tem uma capacidade adsorviva de 21,476 mg/g, já o crustáceo tem um valor menor que é de 16,929 mg/g. Para 500 mg/L, tem-se a maior capacidade de adsorção, esse valor de concentração inicial será utilizado para os ensaios de cinética.

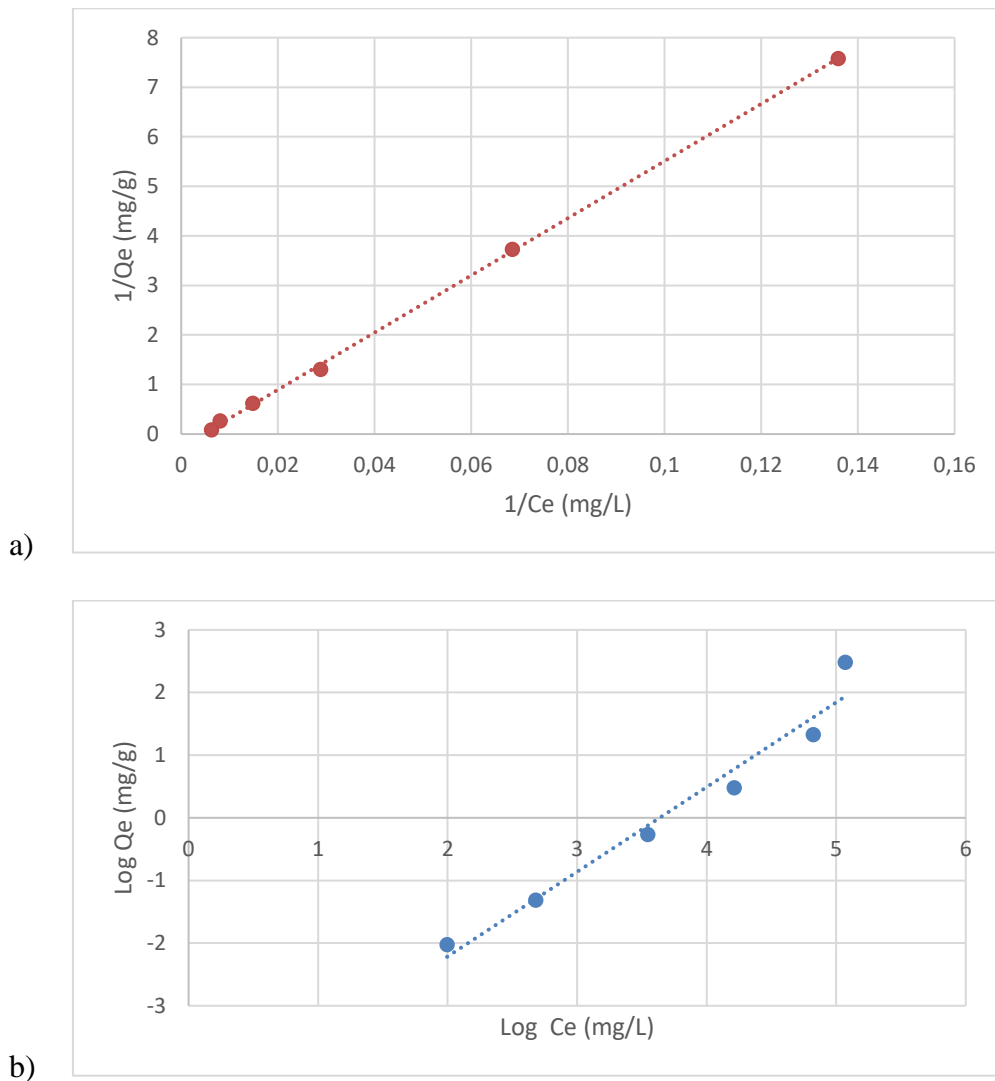
4.3.1. Modelos de isothermas

Foram testados dois modelos de isothermas de adsorção para o pó do crustáceo e da fibra vegetal, Langmuir e Freundlich em suas formas lineares, utilizou-se a regressão linear para determinar seus parâmetros.

4.3.1.1. Modelos de isotermas para o caranguejo guajá

Foram plotados os gráficos a partir das Equações 3 e 6, linearizadas para as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A Figura 22 demonstra graficamente a linearização dos modelos.

Figura 22 – Linearização do modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o crustáceo.



Fonte: AUTORAL, 2017.

É possível observar na Figura 22 que os dados experimentais conseguem se distribuir melhor ao longo da reta para a isoterma de Langmuir (Figura 22 a). Contudo, deve-se analisar os parâmetros que estão descritos na Tabela 13 e foram obtidos pela regressão linear.

Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o caranguejo guajá.

Langmuir			Freundlich		
b (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g) (mg/L)	n	R^2
-0,0047	-3,7119	0,9996	0,0053	0,6817	0,9254

Fonte: AUTORAL, 2017.

Ao avaliar os parâmetros (Tabela 13), observa-se que o coeficiente de determinação para o processo de adsorção, teve seu melhor valor para a isoterma de adsorção de Langmuir, porém o modelo foi vetado pelos valores negativos obtidos para suas constantes (Al-Subu, 2001).

Pode-se, ainda, analisar a forma da isoterma de Langmuir conforme o fator de separação, valor de r , que está expresso na Tabela 14. Onde, r foi calculado conforme Equação 4 para a última concentração inicial (Tabela 12).

Tabela 14 – Fator de separação para adsorção pelo caranguejo guajá.

C_0 (mg/L)	b (L/mg)	r
500	-0,0047	- 0,740

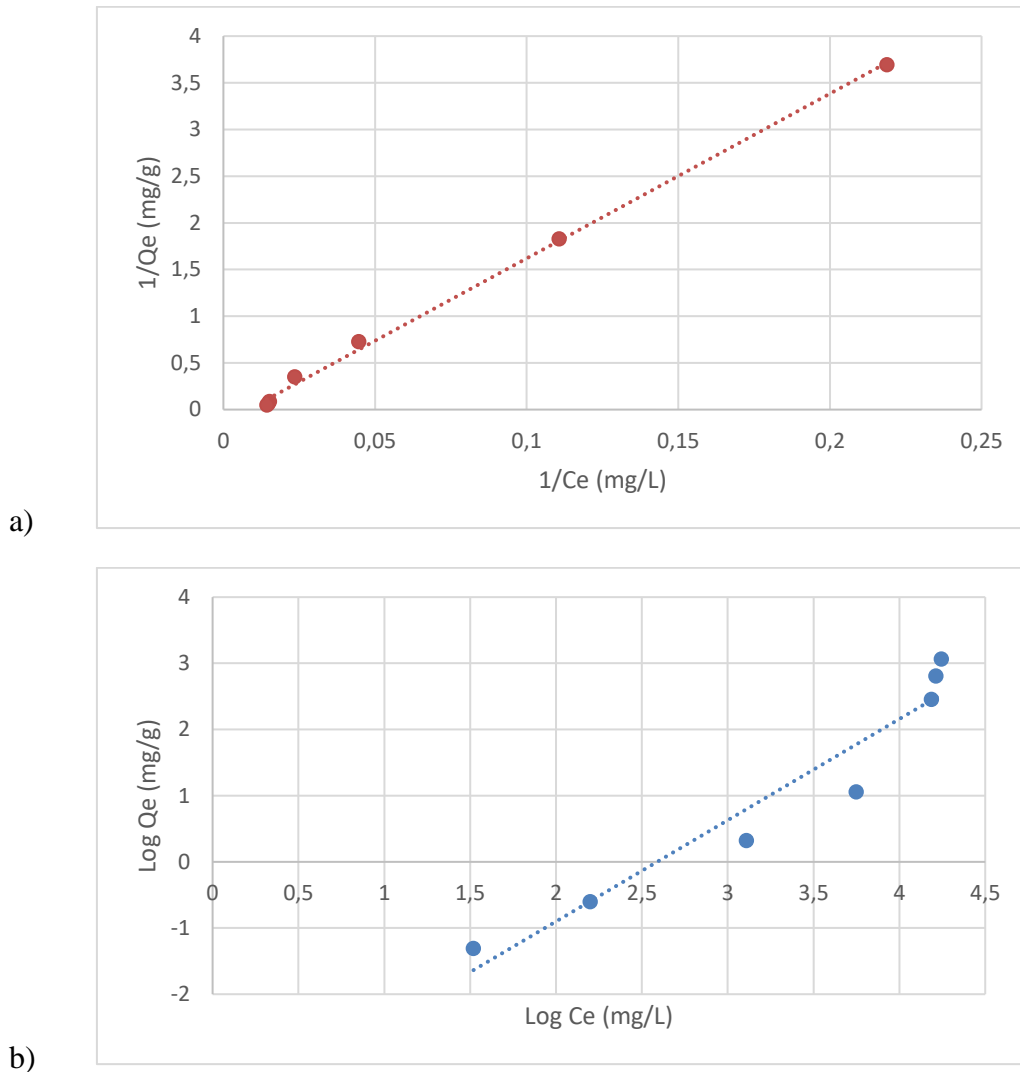
Fonte: AUTORAL, 2017.

A Tabela 14 demonstra que o fator de separação, r , obtido foi menor que zero, logo o processo de adsorção de óleo pelo pó do caranguejo guajá não é favorável e a isoterma de Langmuir foi desprezada. Desta forma, a isoterma que melhor representa o processo de adsorção é a de Freundlich.

4.3.1.2. Modelos de isotermas para o sisal

Os gráficos foram plotados a partir das Equações linearizadas 3 e 6 para os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A Figura 23 apresenta graficamente a linearização dos modelos de isotermas para a fibra vegetal utilizada nos ensaios de adsorção.

Figura 23 – Linearização do modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o sisal.



Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 23 revela que os dados experimentais, também, se distribuem melhor ao longo da reta para o modelo de Langmuir (Figura 23 a). Entretanto, deve-se examinar os parâmetros (Tabela 15) de ambos os modelos.

Tabela 15 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o sisal.

Langmuir			Freundlich		
b (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g) (mg/L)	n	R^2
-0,0082	-6,8898	0,9980	0,0190	0,6537	0,9308

Fonte: AUTORAL, 2017.

Ao analisar os parâmetros expressos na Tabela 15, pode-se fazer uma análise, de forma análoga a anterior para os modelos de isothermas nos ensaios com crustáceo. Consegue-se afirmar que o modelo de Langmuir foi rejeitado por apresentar valores negativos para seus parâmetros.

No entanto é possível analisar, ainda, a forma da isoterma de Langmuir conforme o fator de separação, r , que está expresso na Tabela 16. Onde, r foi calculado conforme Equação 4 para a última concentração inicial apresentada na Tabela 12.

Tabela 16 – Fator de separação para adsorção pelo sisal.

C_0 (mg/L)	b (L/mg)	r
500	-0,0082	- 0,322

Fonte: AUTORAL, 2017.

Com o resultado do fator de separação (Tabela 16) é possível observar que r foi menor que zero, logo o processo de remoção de óleo pelo sisal não é favorável e a isoterma de Langmuir foi rejeitada. Sendo assim, a isoterma que melhor representa o processo de adsorção é a de Freundlich.

4.4. Estudo da cinética de adsorção

As condições de pH e temperatura para os ensaios de cinética são as mesmas dos ensaios de isothermas, que foram obtidas pelas superfícies de respostas. Para o caranguejo trabalhou-se com o menor valor de pH, 3, e maior valor de temperatura, 40 °C. Já para o sisal foram os maiores valores de pH e temperatura, sendo estes 7 e 40 °C. Para a concentração de óleo em água foi avaliado o melhor valor de capacidade de adsorção ao longo da variação da concentração inicial para os ensaios de isothermas, sendo, 500 mg/L, a que obteve o melhor valor para ambos os diadsorventes.

Partindo-se dos parâmetros cinéticos é possível escolher condições ótimas para um determinado processo de remoção de óleo em escala industrial. Os dados experimentais obtidos nos ensaios de cinética de adsorção, tanto para o pó do caranguejo guajá quanto para a fibra vegetal sisal, são demonstrados na Tabela 17. A capacidade de adsorção foi calculada através da Equação 19.

A curva de calibração foi utilizada para converter os dados experimentais de absorvância em concentração de equilíbrio para ambos bioadsorventes.

Tabela 17 – Resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção para o caranguejo guajá e para o sisal.

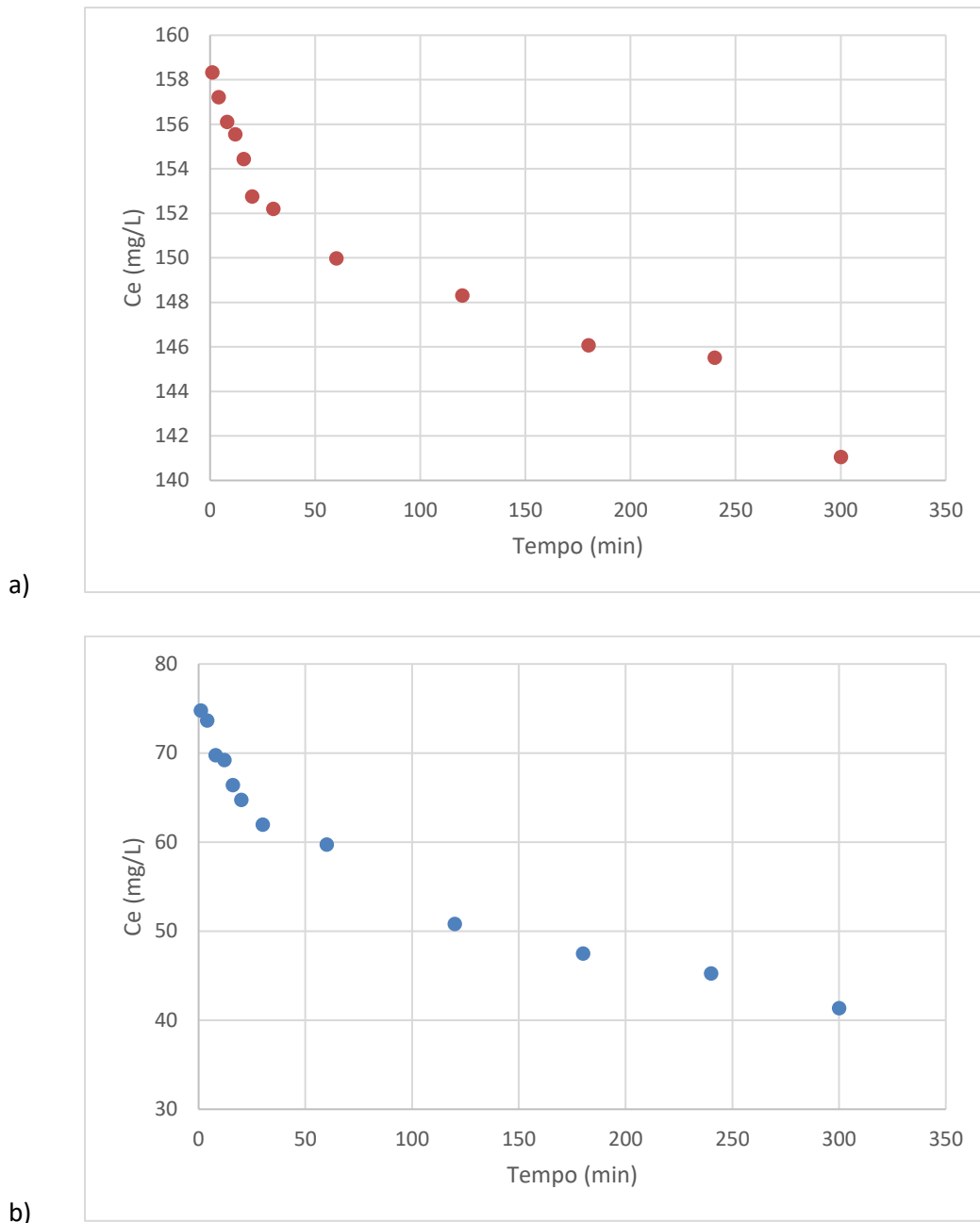
Caranguejo guajá			Sisal		
Tempo (min)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Tempo (min)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
1	158,33	17,10	1	74,76	21,31
4	157,21	17,12	4	73,65	21,36
8	156,10	17,21	8	69,75	21,37
12	155,54	17,25	12	69,19	21,49
16	154,43	17,28	16	64,73	21,67
20	152,76	17,31	20	64,40	21,81
30	152,20	17,42	30	61,95	21,91
60	149,97	17,47	60	59,72	22,07
120	148,30	17,60	120	50,81	22,45
180	146,07	17,65	180	47,47	22,69
240	145,51	17,71	240	45,24	22,76
300	141,06	17,94	300	41,34	22,94

Fonte: AUTORAL, 2017.

Após um período de 5 horas de contato, observa-se na Tabela 17, que os ensaios envolvendo os bioadsorventes na remoção de óleo em efluente sintético mostrou decaimento da concentração de equilíbrio ao longo do tempo. Sendo o último valor de 141,06 e 41,34 mg/L para o pó do caranguejo guajá e para a fibra vegetal.

Com os dados apresentados na Tabela 17 é possível plotar a variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo de contato (Figura 24) e analisar graficamente o tempo de equilíbrio, ou seja, quando a concentração de óleo em água permanece, praticamente, constante ao longo da variação temporal.

Figura 24 – Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo para o pó do caranguejo guajá (a) e para a fibra vegetal (b).



Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 24 permite avaliar o comportamento nos ensaios de adsorção para o crustáceo e para o sisal, que apresentam uma remoção representativa de óleo já no primeiro minuto, passando de uma concentração inicial de óleo em água de 500 mg/L para 158,33 mg/L para o crustáceo (Figura 24 a) e 74,76 mg/L para a fibra vegetal (Figura 24 b).

A partir de 300 minutos, acredita-se que terá uma concentração de equilíbrio de óleo em água constante ao longo do tempo para ambos bioadsorventes. Contudo, o sisal já apresenta um comportamento aproximadamente permanente para os valores de concentração de equilíbrio de nos três últimos pontos apresentados na Figura 24 b.

Observa-se na Figura 24 b que a fibra vegetal consegue remover mais óleo do efluente sintético com o passar do tempo, se comparado com caranguejo guajá (Figura 24 a), provavelmente deve ser atribuído a uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis presentes na estrutura sólida do sisal.

4.4.1. Modelos cinéticos

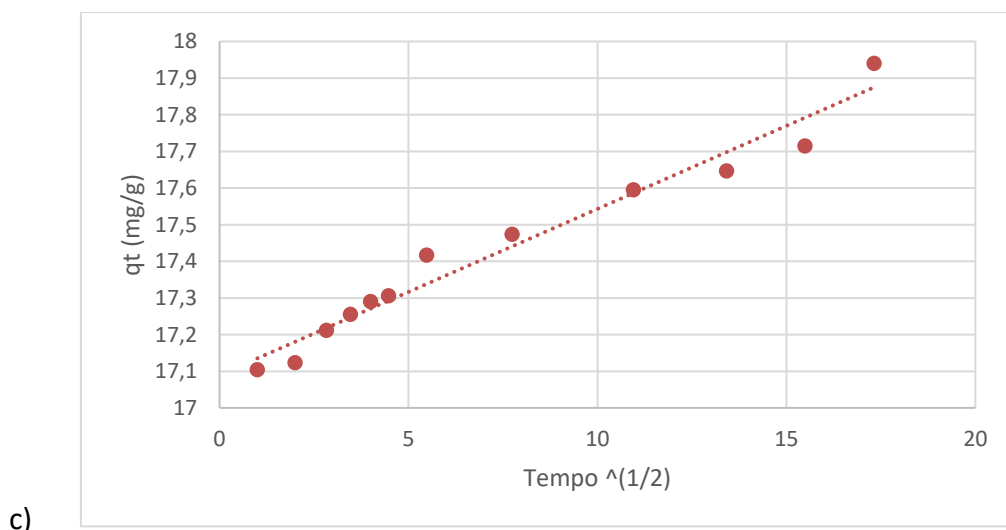
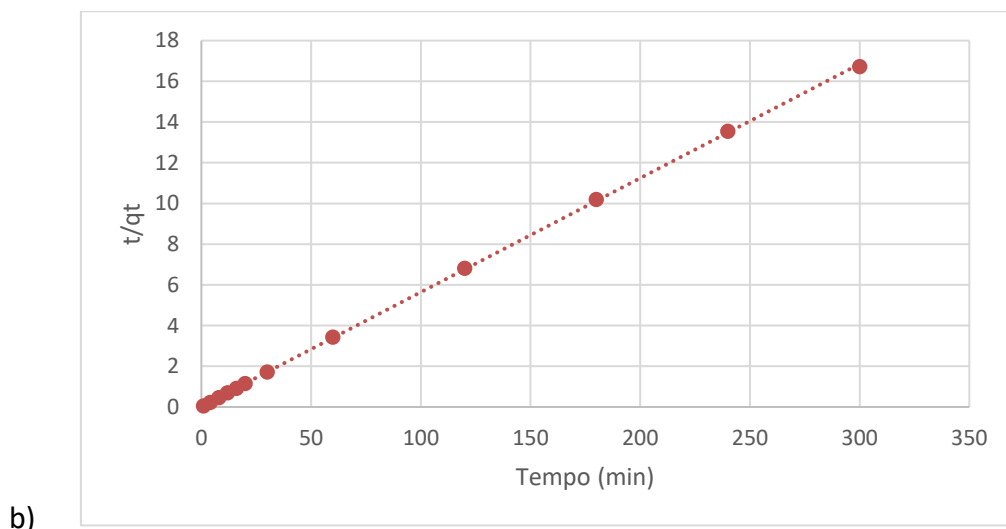
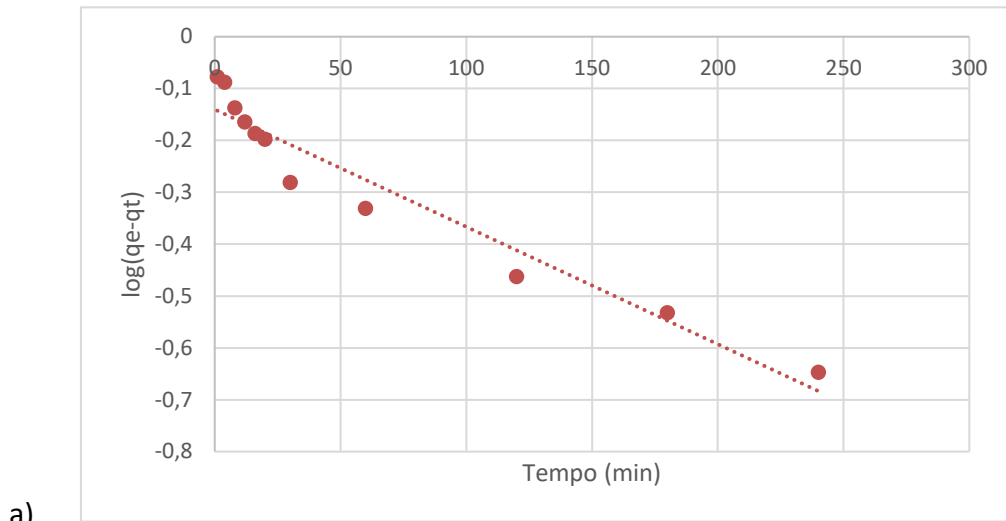
Foram testados três modelos de cinética de adsorção para os ensaios de remoção de óleo em efluentes sintéticos com o uso do pó do caranguejo guajá e da fibra vegetal como bioadsorventes. Sendo estes modelos os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Utilizou-se a equação da reta para determinar seus respectivos parâmetros.

4.4.1.1. Modelos de cinética de adsorção para o caranguejo guajá

A Figura 25 apresenta de forma gráfica os modelos de cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, testados para o uso do pó do crustáceo como material sorvente nos ensaios de adsorção para remoção de óleo em efluente simulado em laboratório.

Os gráficos foram plotados partindo-se das Equações linearizadas 8, 10 e 11, respectivamente, para os modelos já citados. Utilizou-se os dados experimentais apresentados na Tabela 17.

Figura 25 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para o caranguejo guajá.



Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 25 demonstra graficamente a linearização dos três modelos cinéticos. Sendo possível observar que, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta uma distribuição uniforme dos dados experimentais ao longo da reta.

Na Tabela 18 é possível observar que o R^2 para o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um ótimo valor. Sendo este, o melhor valor obtido entre os modelos.

Tabela 18 – Equação da reta e coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem para o crustáceo.

Equação da reta	R^2
$y = 0,056x + 0,0378$	0,9999

Fonte: AUTORAL, 2017.

Com a equação da reta (Tabela 18) foi possível determinar os parâmetros para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que estão expressos na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o crustáceo.

q_e (mg/g)	k (g/mg min)
17,86	0,0829

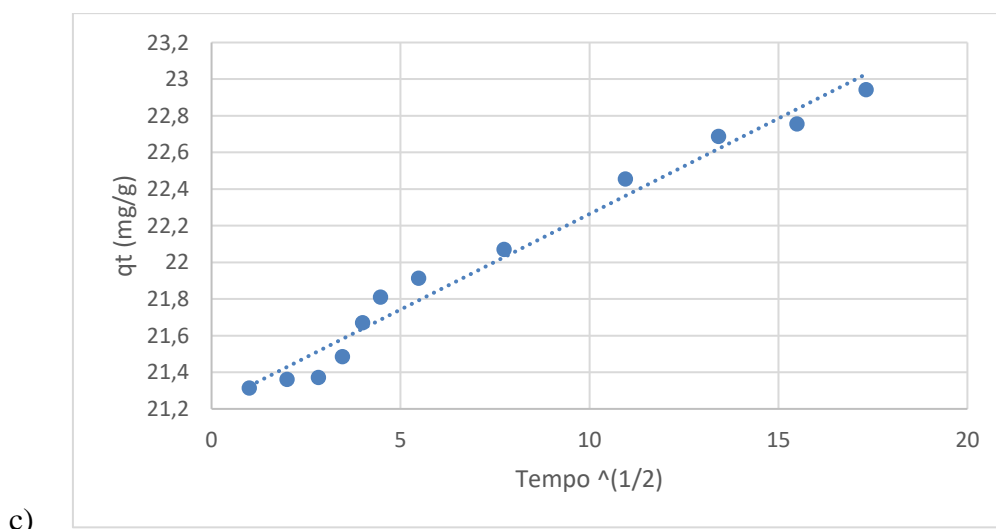
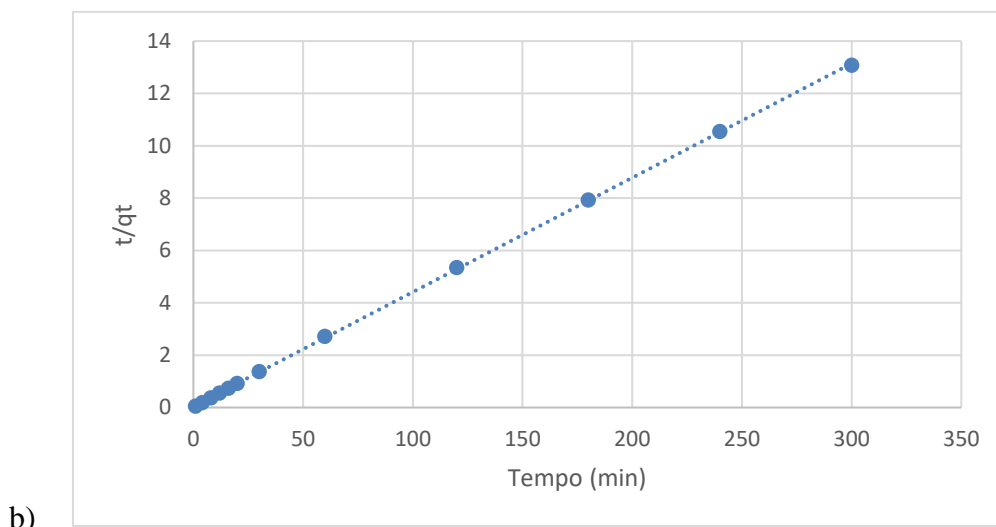
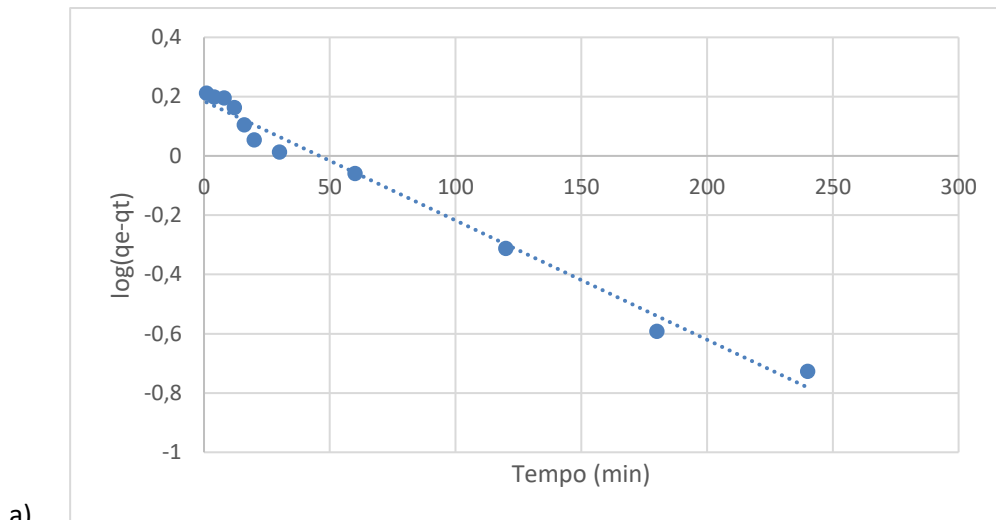
Fonte: AUTORAL, 2017.

A Tabela 19 apresenta o valor para a capacidade de adsorção de 17,86 mg/g para o caranguejo guajá. Esse valor corrobora com o valor expresso na Tabela 17, que foi de 17,94 mg/g para o tempo de contato de 300 minutos. Sendo assim, tem-se que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor representa os ensaios cinéticos para o pó do crustáceo.

4.4.1.2. Modelos de cinética de adsorção para o sisal

Os gráficos foram plotados partindo-se das Equações linearizadas 8, 10 e 11, respectivamente, para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A Figura 26 apresenta os modelos cinéticos citados.

Figura 26 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para o sisal.



Fonte: AUTORAL, 2017.

A Figura 26 demonstra de forma gráfica a linearização dos modelos cinéticos empregados. Contudo, é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem exibe um ordenamento regular dos dados experimentais ao longo da reta.

É possível observar na Tabela 20 que o coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um valor excelente. Esse foi o melhor resultado obtido entre os modelos.

Tabela 20 – Equação da reta e coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem para a fibra vegetal.

Equação da reta	R²
$y = 0,0437x + 0,0447$	0,9999

Fonte: AUTORAL, 2017.

A Tabela 20 exibe a equação da reta para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. É possível determinar os parâmetros desse modelo a partir desta equação. Os resultados estão expressos na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para o sisal

q_e (mg/g)	k (g/mg min)
22,88	0,0427

Fonte: AUTORAL, 2017.

A Tabela 21 exibe o valor para a capacidade de adsorção de 22,88 mg/g para o pó da fibra vegetal nos ensaios de adsorção. Este valor é validado com o apresentado na Tabela 17, que é de 22,94 mg/g para o tempo de contato de 300 minutos. Desta forma, tem-se que o modelo de pseudo-segunda ordem pode melhor representar os ensaios cinéticos para o sisal.

5. CONCLUSÕES

A partir das análises de difração de raios-X (DRX) e da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi possível caracterizar os materiais adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção para remoção de óleo em efluente sintético. A caracterização dos bioadsorventes comprova a similaridade entre as moléculas de quitosana e celulose, princípios ativos do crustáceo e da fibra vegetal em estudo.

O sisal obteve percentual de remoção de aproximadamente 90% e o caranguejo apresentou 70% em média. Os resultados obtidos demonstram que tanto o pó do exoesqueleto do caranguejo guajá, como o sisal tem considerável potencial na remoção de óleo em efluentes sintéticos. O maior percentual de remoção de óleo ocorreu na maior concentração de óleo em água, 500 mg/L, e maior temperatura para ambos os bioadsorventes, 40 °C. Na análise do pH essa remoção foi otimizada com o maior valor para a fibra vegetal, com pH igual a 7, e o menor valor para o crustáceo, com pH igual a 3. Os resultados foram demonstrados através das superfícies de respostas no software Statistica 6.0, de acordo com o planejamento experimental realizado.

A isoterma de Freundlich representa os dados experimentais para ambos os bioadsorventes utilizados. A capacidade adsortiva do sisal foi maior que o caranguejo guajá, mas ambos se comportam de forma positiva para a remoção de óleo em efluente sintético.

Os estudos cinéticos mostram que ambos bioadsorventes foram melhor representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, onde apresentaram uma maior eficiência do adsorvente para a remoção de óleo em efluente sintético.

As biomassas de diferentes classes utilizadas para os ensaios de adsorção têm princípios ativos com moléculas similares e ambas apresentaram o mesmo comportamento nos ensaios para isoterma e cinética, obtendo os mesmos modelos. A fibra vegetal obteve valores maiores para o percentual de remoção e para a capacidade de adsorção de óleo em água, que está relacionada com uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis, em sua superfície sólida, para o processo de adsorção.

As biomassas utilizadas para remoção de óleo em efluentes sintéticos oferecem às indústrias petroquímicas uma nova opção para o tratamento de seus efluentes industriais. Estes materiais existem em abundância no Brasil, possuem um baixo custo, além de serem biodegradáveis e não oferecerem risco de contaminação ao meio ambiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar o estudo desse Trabalho Final de Curso utilizando um reator tubular recheado com sisal, para avaliar a remoção de óleo e a capacidade de adsorção em efluentes oriundos de lava-jatos de automóveis da região.

Realizar o estudo granulométrico do pó do sisal e do exoesqueleto do caranguejo guajá para os ensaios de adsorção.

Variar a massa de adsorvente no planejamento experimental para os ensaios de adsorção, afim de avaliar a remoção de óleo em soluções com menores valores de concentração de óleo em água.

Aumentar o tempo de contato para os ensaios de adsorção.

7. REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. The efficiency of vermiculite as Natural sorbent for heavy metals. Application to contaminated soil. *Water Air Pollut*, v.181, p.149-160, 2007.

AHMADUN, Fakhru'l-Razi; PENDASHTEH, Alireza; ABDULLAH, Luqman Chuah; BIAK Dayang Radiah Awang, MADAENI, Sayed Siavash; ABIDIN, Zurina Zainal. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 530–551, 2009.

AL-SUBU, M. M.; The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*), cinchona (*Eucalyptus longifolia*) and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions, *Advances in Environmental Research*, p. 1-9, 2001.

ATKINS, P.W. *Físico-química*. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v.2, p 427.

BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; Meneghetti, E.; DA SILVA, M.G.C.; BEPPU, M.M. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1155–1163, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002

BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curve. *Soil Sci*. v. 29, n. 447, 1978.

BENNET, G. F. The removal of oil from wastewater by flotation: A review, *CRC*, v.18, n.3, p. 443-474, 1988.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. The Exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. *Journal of the American*

Chemical Society, v. 69, p. 2818-2829, 1947. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01203a064>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F.M.; ARGUELLAS-MONAL, W.; DESBRIÈRES, J. e RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer.*, 42, 35-69, 2001.

CHOCIAI, M. B. Pré-tratamento fosfórico e fitobiomassa residual e bioconversão de pentoses. Curitiba: UFPR, 1987. 234f. Tese de doutorado, 1987.

COELHO, P.A. e COELHO-FILHO, P.A. 1993. Nota sobre a família Carpiliidae no Brasil (Crustacea, Decapoda, Brachyura). *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco*, 22, 259-270. [Datado 1991/1993, publicado 1993].

COELHO, T. L., Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina, Florianópolis, Curso de Pós – graduação em Química, 2006. Dissertação de Mestrado, 73p.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2., n.2, p.50-54, 1997.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito. In X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, SP, 2014.

DEMIRBAS, A. A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, p. 220, 2008.

DRAGAN, Ecaterina Stela; DINU, Maria Valentina, TIMPU, Daniel. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu²⁺. *Bioresource Technology*, v.101, p. 812–817, 2010.

EMBRAPA, website. Disponível e: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/8841447/extrato-do-sisal-e-testado-como-inseticida-contr-o-aedes-aegypti>>

Acessado em: 05 de maio de 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: Chemistry, ultrast ructure, reactions. Walter de Gruyter, 2Ed., USA, p. 66-100, 1989.

FERREIRA, Maria Cristina Campos dos Santos. Modelos de regressão: uma aplicação em medicina dentária. Dissertação. Universidade Aberta, p 85- 91, 2013

FRANZ, G. e BLASCHECK, W. Cellulose. In: Methods In Plant Biochemistry. v. 2, p.291-322, Academic. Press, 1990.

FUTALAN, Cybelle Morales; KAN, Chi-Chuan; DALIDA, Maria Lourdes; HSIEN, Kuo-Jung; PASCUA, Chelo; WAN, Meng-Wei. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. Carbohydrate Polymers,v. 83, p. 697–704, 2011.

GREEN, J.; TRETT, M. W., The fate and effects of oil in freshwater, Elsevier S cience Publishers LTD, “Published in association with the British Petroleum Company, England, 338p., 1989.

GUINOT, D. 1967. Les Crabes Comestibles de L’Indo-Pacifique. Systema Fondation Singer-Polignac, Paris.

GULNAZ, O., SAYGIDEGER, S., KUSVURAN, E. (2005). Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study, Journal of Hazardous Materials, B120, 193–200. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.01.003.

HARTER, R. Applicability of adsorption models to the study of copper behavior in clayey soils. Soil Sci. Soc. Am. J. v. 48, n. 749, 1984.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources, Conservation and Recycling, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344998000536>>. Acesso em: 2 mar. 2017.

HO, Y.S. and MCKAY, G. 1998. "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat". Chem. Eng. J. 70: 114-124.

IPT. Celulose e Pape I. Tecnologia da Fabricação de Pasta Celulósica , v.1, 2a. Edição, São Paulo, 1988.

JANEGITZ, Bruno Campos; LOURENÇÃO, Bruna Cláudia; LUPETTI, Karina Omuro; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. Química Nova, v.30, n.4, p.879-884 2007.

LIMA, G.; CONCEIÇÃO, M.; SILVA, F.; LIMA, E.; CONRADO, L.; LEÃO, D. Characterization of acid hydrolysis of sisal. Applied Energy, v. 102, p. 4, 2013.

KURNIAWAN, T. A. et. al. Improving Environment through The Use of Solid Waste as Low-Cost Materials for Heavy Metal Removal from Contaminated Wastewater . Sci. Total Environ. 366, p. 409, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.

MORRISON, R. e BOYD, R. Química Orgânica. Fundação Kaloustre Gulbekian, 7a. Ed., Lisboa, 1981.

NASCIMENTO et. al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Universidade Federal do Ceará – UFC. Fortaleza, 2014.

NGAH, W. S. W., Liang, K. H., Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. Ind. Eng. Chem. Res., USA: American Chemical Society, vol. 38, 1411-1414, 1999.

NORDVIK, A. B. The technology window -of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations . Spill Science & Technology Bulletin v. 2, n.1, p.17 – 46, 1995.

NUNES, DENISE G.; LEÓN, ALEXIS T.; RUBIO, J. Inovação na remoção de contaminantes em adsorventes e reator não convencionais, 25 -10-2002.

PAULINO, Alexandre T.; GUILHERME, Marcos R.; REIS, Adriano V.; TAMBOURGI, Elias B.; NOZAKI, Jorge; MUNIZ, Edvani, C. Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 139 –147, 2007.

PEQUEGNAT, L.H.; Ray, J.P. 1974. Crustaceans and other arthropods. In: Bright, T.J., Pequegnat, L.H. (Eds.), Biota of the West Flower Garden Bank. Gulf Publishing, 132 Houston, TX, pp. 231-288.

POPURI, S. R.; VIJAYA, Y.; BODDU, V. M. ; ABBURI, K., Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. Bioresource Technology. 100: 194 - 199, 2009.

PORPINO, Karina Karla Pacheco. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus*. Dissertação de Mestrado. UFPB, 2009.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 4 fev. 2017.

ROSA, J. J., Rubio J. The FF (flocculation –flotation) process Minerals Engineering. 2004. In Press.

ROSA, J. J.; RUBIO, J. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - Processo FF. In: XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água – Fonte da Vida.

SAIMOTO, H.; SASHIWA, H.; MATSUURA, H e SHIGEMASA, Y. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 237, 1996.

SANTOS, Érica Marques da Silva. Modificação e caracterização da quitosana para o uso como suporte em processos biotecnológicos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2009. p 23.

SARKANEN, K. V. & LUDWIG, C. H. *Lignins*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971. p 919.

SETTI, L., MAZZIERI, S. & PIFFERI, P.G. Enhanced degradation of heavy oil in an aqueous system by a *Pseudomonas* sp. in the presence of natural and synthetic sorbents. *Bioresource Technology*, v. 67, n. 2, p. 191-199, 1999.

SILVA, Anne Priscila de Oliveira. Estudo comparativo de adsorção de íons Cu^{2+} e óleo em efluente sintético sobre materiais híbridos à base de argilominerais e quitosana. Tese de Doutorado, UFRN, 2015.

SRINIVASA, A. V. and WILHELM, W. E. A procedure for optimizing tactical response in oil spill clean up operations. *European Journal of Operational Research* v. 102, p. 554 – 574, 1997.

TIMMEL, T. E. Wood hemicelluloses: Part I *Adv. Carbohydrate. Chem.* v.19: n.247-302, 1964.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: <<http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

WEI, Q.F., MATHER, R.R., FOTHERINGHAM, A.F. & YANG, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil -spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, n.6, p.780-783, 2003.

WETZER, R.; Martin, J.W. & Trautwein, S.E. 2003. Phylogenetic relationships within the coral crab genus *Carpilius* (Brachyura, Xanthoidea, Carpiliidae) and of the Carpiliidae to other

xanthoid crab families based on molecular sequence data. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 27(3): 410-421

WILSON, J. R. Organization of forage plants tissues. Cap. 1, p. 1 -32 (1993).

ZHOU, L.; WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II) and Ni(II) ions by thiorea – modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 995–1002, 2009.