



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIA CLARA DE SOUZA SOARES

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO CARANGUEJO UÇÁ
(*Ucides cordatus*)**

**JOÃO PESSOA – PARAÍBA
ABRIL DE 2019**

MARIA CLARA DE SOUZA SOARES

BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO CARANGUEJO UÇÁ
(*Ucides cordatus*)

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Graduação em Engenharia Química para a Obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Karla Silvana Menezes Gadelha De Sousa.

JOÃO PESSOA
ABRIL DE 2019

S676b Soares, Maria Clara de Souza.

BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO CARANGUEJO UÇÁ
(*Ucides cordatus*) / Maria Clara de Souza Soares. - João
Pessoa, 2019.

61 f.

Orientação: Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. crustáceos. 2. bioadsorventes. 3. efluentes. 4.
corantes. I. de Sousa, Karla Silvana Menezes Gadelha.
II. Título.

UFPB/BC

MARIA CLARA DE SOUZA SOARES

BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO CARANGUEJO UÇÁ
(*Ucides cordatus*)

Trabalho Final de Curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba, como parte
das exigências do Programa de Graduação em
Engenharia Química para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 25 de abril de 2019.

BANCA EXAMINADORA



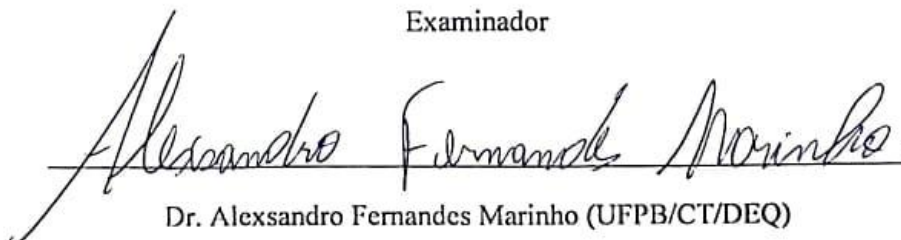
Prof.^a Dr.^a Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa (UFPB/CT/DEQ)

Orientadora



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

Examinador



Dr. Alessandro Fernandes Marinho (UFPB/CT/DEQ)

Examinador Externo

A Deus por nunca ter me desamparado e por permitir concluir este ciclo tão árduo.

Aos meus pais Maria Cristina e Ronaldo, por sempre me incentivar, apoiar e investir nos meus estudos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir alcançar esta vitória.

Aos meus pais, Maria Cristina de Souza Soares e Ronaldo Soares de Sousa, por todo o apoio, amor e amparo durante esses anos difíceis de graduação. Vocês são minha fortaleza! Amo vocês do fundo do meu coração!

Aos meus segundos pais, padrinhos Bernadete e Adelson, pelo apoio e carinho.

Ao meu namorado, pelo incentivo, apoio, compreensão, amor e pela transmissão de paz que muito me ajudou na construção deste trabalho.

A Maria Eduarda, pela amizade, conversas, desabafos, apoio e por sempre me encorajar com aquele “Vai dar certo, Maria!”. Você foi e será sempre uma grande amiga!

A minha Orientadora Karla Silvana, pelos ensinamentos e orientação.

Ao professor Genaro Zenaide Clericuzi, por ter me ajudado desde o início do curso, por todo aprendizado e conselhos dados.

Ao técnico do Laboratório de Reatores Químicos, Alexsandro, por toda a ajuda, pelo ótimo convívio, conselhos e momentos compartilhados.

A equipe do Laboratório de Carvão Ativado, em especial a Débora Evelyn, pela ajuda na utilização da máquina agitadora.

A todos que, de maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a realização e conclusão deste trabalho.

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

Bioadsorventes compostos por pó de crustáceos podem ser utilizados na operação unitária de adsorção com aplicação em tratamento de efluentes industriais. Estes materiais são biodegradáveis, de fácil obtenção, baixo custo, elevado potencial adsorptivo e se apresentam como alternativa frente aos adsorventes mais utilizados como: carvão ativado e sílica-gel, de alto custo. Os efluentes provenientes de indústrias têxteis, se não tratados adequadamente, apresentam-se como risco potencial quando lançados em águas naturais, sendo capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água, tornando o tratamento a solução ecológica mais emergente. O aproveitamento de resíduos do beneficiamento de crustáceos é uma alternativa para minimizar impactos ambientais. Neste trabalho, o pó obtido a partir de carapaças de caranguejo Uçá (*Ucides cordatus*), será utilizado como bioadsorvente na remoção do corante reativo blue quimifix bf 115% (Reactive Blue 222) cedido pela empresa Matesa Têxtil – JP/PB. O processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem, que retira o excesso de corante original não fixado à fibra nas etapas antecedentes e gera um efluente prejudicial ao ecossistema aquático por não permitir a absorção da luz pela flora e fauna. Para obtenção do pó do crustáceo, utilizou-se, aproximadamente, 25 carapaças cozidas de caranguejo, que foram submetidas aos processos de imersão em solução aquosa de bicarbonato de sódio, lavagem, secagem e trituração em moinho de facas. O material adsorvente foi caracterizado por análise granulométrica, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (PCZ). Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, variando o pH (5, 6 e 7) e concentração do efluente sintético (20, 50 e 80 ppm), este tipo de planejamento possibilita um estudo significativo com um mínimo de experimentos, economizando, desta forma, tempo, reagentes e capital. O adsorvente obteve aproximadamente 92% de remoção para o menor nível de concentração e pH. De acordo com a literatura, matérias com estrutura química similar a celulose apresentam boa capacidade de remoção de corantes e este trabalho se apresenta como alternativa para a agregação de valor ao processo de industrialização de resíduos de crustáceos.

Palavras-chave: crustáceos, bioadsorventes, efluentes, corantes.

ABSTRACT

Bioadsorbents composed by crustacean powder can be used in the unitary adsorption operation with application in the treatment of industrial effluents. These materials are biodegradable, easy to obtain, low cost, high adsorptive potential and can be used as an alternative to the most commonly used adsorbents like activated carbon and silica gel, having high cost. Effluents from textile industries, if not adequately treated, present themselves as a potential risk when released into natural waters, being able to reach reservoirs and water treatment plants, making the treatment the most emergent ecological solution. The use of crustacean processing residues is an alternative to minimize environmental impacts. In this work, the powder obtained from Uçá crab shells (*Ucides cordatus*) will be used as a bioadsorbent in the removal of the reactive dye blue quimifix bf 115% (Reactive Blue 222) provided by Matesa Têxtil - JP / PB. The dyeing process involves as a final step a washing stage, that removes the excess of the original dye not attached to the fiber in the previous steps and generates an effluent that is harmful to the aquatic ecosystem because it does not allow the absorption of light by the flora and fauna. To obtain crustacean powder, approximately 25 cooked crab shells were used, which were submitted to immersion in aqueous solution with sodium bicarbonate, washing, drying and grinding in a knife mill. The adsorbent material was characterized by granulometric analysis, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Point of Zero Charge (PZC). A factorial planning 2^2 with three central points was used, varying the pH (5, 6 and 7) and the concentration of the synthetic effluent (20, 50 and 80 ppm); this type of planning allows a significant study with a minimum of experiments, thus saving time, reagents and capital. The adsorbent obtained approximately 92% removal for the lowest level of concentration and pH. According to the literature, materials with a chemical structure similar to cellulose have good dye removal capacity and this work presents itself as an alternative for the aggregation of value to the process of industrialization of crustacean residues.

Key words: crustaceans, bioadsorbents, effluents, dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do corante Reactive Blue 222.	16
Figura 2 – Estrutura da (a) quitina, (b) celulose e (c) quitosana.	17
Figura 3 – Conversão da quitina em quitosana pela desacetilação.....	18
Figura 4 – Caranguejo uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	19
Figura 5 – Carapaças de caranguejo uçá em solução aquosa de bicarbonato de sódio.	26
Figura 6 – Análise Granulométrica Diferencial do Caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	34
Figura 7 – Análise Granulométrica Acumulativa do Caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	35
Figura 8 – Difratoograma de raios-X do caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	36
Figura 9 – Espectro na região do infravermelho do caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	37
Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura do caranguejo <i>Ucides cordatus</i> a 42 mesh.	39
Figura 11 – Ponto de carga zero para o caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	41
Figura 12 – Diagrama de Pareto para os resultados experimentais do planejamento fatorial ..	43
Figura 13 – Superfície de resposta para o planejamento fatorial 22 para a porcentagem de remoção	44
Figura 14 – Isoterma experimental de adsorção do caranguejo <i>Ucides cordatus</i> na remoção do corante Reactive Blue 222.....	45
Figura 15 – Linearização do modelo de Langmuir.....	46
Figura 16 – Linearização do modelo de Freundlich	47
Figura 17 – Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo	49
Figura 18 – Variação da capacidade de adsorção no equilíbrio ao longo do tempo	50
Figura 19 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem	51
Figura 20 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem	52
Figura 21 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de difusão intrapartícula	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores e níveis para o planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais.	31
Tabela 2 – Planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais	31
Tabela 3 – Análise Granulométrica do Caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	33
Tabela 4 – Análise Granulométrica Acumulativa do Caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	35
Tabela 5 – Análise Qualitativa da composição química do caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	38
Tabela 6 – Resultados obtidos para remoção do corante Reactive Blue 222 em efluente sintético com pó de caranguejo <i>Ucides cordatus</i> como adsorvente.....	41
Tabela 7 – Efeito das variáveis independentes frente a porcentagem de remoção.....	42
Tabela 8 – Resultados experimentais para isoterma de adsorção.....	45
Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	47
Tabela 10 – Fator de separação para adsorção	48
Tabela 11 – Resultados experimentais de cinética de adsorção	48
Tabela 12 – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivos	14
1.1.1. Gerais	14
1.1.2. Específicos	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. Motivação Ambiental	15
2.2. Corantes	15
2.3. Bioadsorventes	16
2.4. Caranguejo Uçá (<i>Ucides cordatus</i>)	18
2.5. Adsorção	19
2.5.1. Isotermas de Adsorção	20
2.5.2. Cinética de Adsorção	22
3. METODOLOGIA	24
3.1. Preparação e caracterização do adsorvente	25
3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)	26
3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	27
3.1.3. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)	27
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.1.5. Ponto de carga zero (PCZ)	28
3.2. Preparação do efluente sintético	29
3.3. Curva padrão	29
3.4. Ensaio de banho finito	30
3.5. Planejamento fatorial	30
3.5. Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio	31
3.6. Isoterma de Adsorção	32
3.7. Cinética de Adsorção	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. Caracterização do adsorvente	33
4.1.1. Classificação Granulométrica	33
4.1.2. Difração de raios-X (DRX)	36
4.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	36
4.1.4. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)	37
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39

	12
4.1.6. <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	40
4.2. Planejamento Experimental	41
4.2.1 <i>Cálculo do efeito dos fatores</i>	42
4.2. Estudo de isothermas de adsorção	44
4.2.1. <i>Modelos de isothermas</i>	46
4.3. Estudo da cinética de adsorção	48
4.3.1. <i>Modelos cinéticos</i>	50
5. CONCLUSÕES	55
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
7. REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil produz quantidades de efluentes abundantes, de composição complexa e variada. O tratamento das águas residuais, em especial no processo de remoção de cor, ainda é considerado um problema, pela falta de um método eficaz e ao mesmo tempo, economicamente viável.

A tintura de tecidos iniciou há milhares de anos, apresentando uma grande disponibilidade de corantes no comércio. As mais novas tecnologias no tingimento consistem em várias etapas que são selecionadas de acordo com a natureza da fibra têxtil, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, considerações econômicas, características do material, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, entre outras (GUARATINI & ZANONI, 1999).

A adsorção apresenta grandes vantagens quando comparado a outras técnicas de purificação de efluentes, devido a sua operação em grandes taxas com obtenção de efluentes de qualidade aceitável, baixo custo e produção de substâncias atóxicas. (MORAIS, 2007 apud CECHETTI, *et al.* 2010)

O processo da adsorção ocorre devido à interação físico-química em que partículas de substâncias líquidas ou gasosas são transferidas para face de uma substância sólida, adsorvente. Segundo GOMIDE (1987), quanto maior a superfície externa por unidade de peso do sólido adsorvente, mais representativa será a adsorção, pois a matéria adsorvida se concentra sobre a superfície externa do sólido. Desta forma, os adsorventes são em geral sólidos porosos.

O estudo crescente no tratamento de águas residuais promove diversos processos que se mostram efetivos, tais como: a floculação; adsorção e oxidação. Sendo dada maior importância a implantação de metodologias que acoplam alternativas físico-químicas com processos biológicos. Desta forma, a biossorção se mostra uma excelente opção quando comparada aos métodos tradicionais de adsorção, devido à sua eficiência, utilização de materiais abundantes na natureza e seu baixo custo.

De acordo com o Art.16 da resolução do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente de nº 430/2011, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis. Dentre as quais se encontram: pH entre 5 a 9, temperatura inferior a 40°C, ausência de materiais flutuantes, etc.

1.1. Objetivos

1.1.1. Gerais

Os objetivos gerais do trabalho consistem em contribuir com informações a respeito de métodos que minimizem os impactos ambientais gerados pelo descarte irregular de efluentes tóxicos, oriundos da indústria têxtil, através da análise da remoção de corantes utilizando como material adsorvente o pó da carapaça do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*) após cozimento, sendo este um material de baixo custo.

1.1.2. Específicos

- Caracterização do pó do caranguejo *Ucides cordatus* pelas análises de Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de carga zero (PCZ);
- Realização de ensaios de adsorção fundamentados em um planejamento fatorial 2², com três pontos centrais, verificando a influência do pH, e da concentração do efluente na porcentagem de remoção do corante utilizado pelo adsorvente;
- Realização de ensaios de Isotermas e Cinética de adsorção.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Motivação Ambiental

A indústria têxtil é uma das mais tradicionais para a economia do Brasil. Apesar de que a fabricação de materiais têxteis acompanhe nossa história desde o início da ocupação pelos portugueses, considera-se que a efetiva introdução desta atividade ocorreu entre a segunda metade do século XIX e as primeiras décadas do século XX (RENAI, 2006 apud CIRILLO, 2007).

A produção têxtil tem como característica o uso de elevados volumes de água e a geração de diversos resíduos e compostos tóxicos. O grande consumo de água presentes nas etapas de lavagem e tingimento fornecem efluentes líquidos com diversidade e complexidade química, destacando-se os corantes, os compostos inorgânicos e orgânicos. A resistência destes compostos aos tratamentos convencionais e os materiais originados da degradação incompleta se convertem em novas moléculas com efeitos nocivos e / ou mutagênicos aos organismos vivos (GAYLARDE *et al.*, 2005 apud PIZATO, 2013)

2.2. Corantes

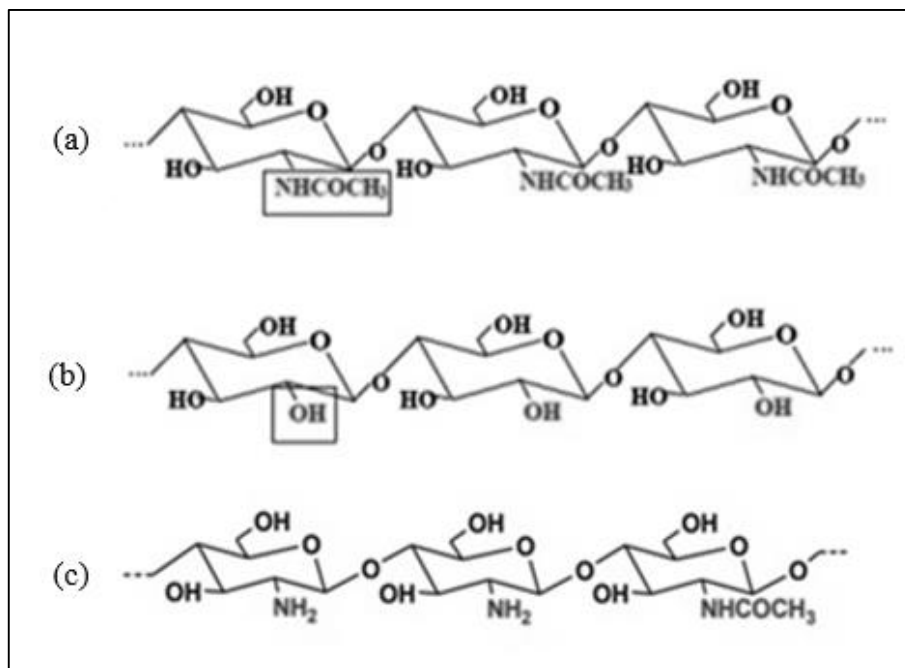
Os principais problemas ambientais relacionados às indústrias têxteis e de tingimento devem-se à utilização de corantes reativos, principalmente os azo-corantes que são de uma grande família de corantes sintéticos, resistentes à degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico. Cerca de 10.000 corantes sintéticos são utilizados extensivamente como insumos industriais, principalmente nas indústrias têxtil e de tinturaria. A facilidade de produção, baixo custo, constância de estrutura e elevada variedade de cores fazem com que a produção e utilização dos **azo-corantes** sejam cada vez mais difundida. Pelos motivos anteriormente citados, os efluentes produzidos por estas atividades industriais costumam ser bastante coloridos e resistentes ao tratamento biológico (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010).

Os corantes reativos são também chamados de corantes aniônicos por apresentarem em sua estrutura a parte elétrica negativa do grupo cromorfo. Tais corantes aniônicos (carregados negativamente) são responsáveis pela tensoatividade, facilitando a capacidade de um produto se misturar a um material inflamável e não detectável quimicamente.

Cochrane *et al.* (2006), estudou três biossorbentes, dentre eles, a carapaça do caranguejo, na remoção de cobre a partir de meios aquosos. Seus resultados foram comparados com a utilização de materiais comerciais como o carvão ativado e a resina de permuta iônica.

A utilização de polímeros sintéticos e naturais é milenar. Porém, na maioria das vezes, esses materiais são derivados de fontes esgotáveis da natureza, como do petróleo. Desta forma, os biopolímeros são excelentes opções tendo em vista que têm apresentado diversas aplicações. Dentre eles, podem-se destacar dois polissacarídeos: a celulose (polímero que sustenta os vegetais) e a quitina (polímero que sustenta os animais). Mas, o grande destaque vem sendo dado a um co-polímero, a quitosana, que vem sendo bastante utilizada nas indústrias e pesquisas. Os três polímeros citados são semelhantes, porém, a quitina e a quitosana apresentam em sua estrutura átomos de nitrogênio que agregam a estes materiais diversas aplicações (CATÃO, 2011 apud SILVA, 2017).

Figura 2 – Estrutura da (a) quitina, (b) celulose e (c) quitosana.

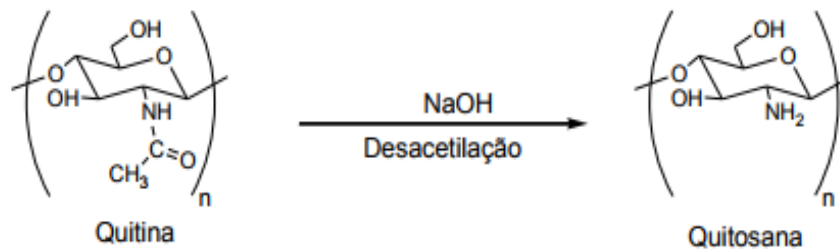


Fonte: JUNIOR, 2003 apud TOLEDO, 2014.

A quitosana, polissacarídeo de cadeia linear, é catiônica (devido ao grupo amino (NH^{3+}) de sua estrutura), hidrofílico, biodegradável, biocompatível e atóxica. Este polímero natural, de estrutura muito semelhante com a da celulose, pode ser obtido através da desacetilação alcalina da quitina (GUIBAL, 2004 apud TOLEDO, 2014).

A quitina comercial é extraída através de cascas de caranguejos e camarões, que apresentam como principais componentes a quitina, sais de cálcio (carbonatos e fosfatos em pequena quantidade), proteínas e lipídeos em pequenas quantidades (LIMA et al., 2006; BATTISTI E CAMPANA FILHO, 2008 apud FONSECA, 2016).

Figura 3 – Conversão da quitina em quitosana pela desacetilação.



Fonte: JUSTI, 2006 apud TOLEDO, 2014.

Alternativamente, PORPINO, 2009 apud ARAUJO, 2017, mostrou através do espectro na região do infravermelho, que ao cozer a carapaça de caranguejos, a desacetilação da quitina ocorre devido à confirmação gráfica do grupo NH_2 presente na quitosana.

Vários estudos vêm sendo realizados a fim de apresentar as características, propriedades, e utilidades da quitosana, que tem demonstrado ser um adsorvente promissor na remoção de corantes e metais.

2.4. Caranguejo Uçá (*Ucides cordatus*)

O *Ucides cordatus*, uma espécie de caranguejo exclusivamente americano e semiterrestre de manguezal, conhecido principalmente como caranguejo uçá, foi registrado a priori no litoral brasileiro. Este crustáceo, pode ser encontrado desde a Flórida nos Estados Unidos até Santa Catarina no Brasil, apresentando desta forma uma imensa distribuição geográfica.

O caranguejo uçá atinge seu grande porte na fase adulta, podendo chegar a medir 100 mm de largura de carapaça e pesar cerca de 350 g. Sua reprodução é sazonal, ocorrendo principalmente no mês de janeiro (PINHEIRO, M. A. A. et al., 2016).

Sua captura está entre os recursos naturais mais extraído de manguezais, sendo neste meio, a maior atividade econômica conduzida em escala comercial no Brasil (VIEIRA et al.,

2004; SAINT-PAUL, 2006 apud CASTILHO-WESTPHAL *et al.*, 2008). Assim, são vastos os subprodutos gerados a partir do aproveitamento deste crustáceo no país, sendo uma fonte de baixo custo para os processos de adsorção.

Figura 4 – Caranguejo uçá (*Ucides cordatus*)



Fonte: Website crab database².

2.5. Adsorção

A base do processo de adsorção, uma das mais importantes operações unitárias, consiste na separação de componentes de uma mistura (solução líquida ou gasosa + sólido) através do fenômeno da transferência de massa. Quando as fases se encontram, o componente líquido se difunde na fase sólida e a força motriz desta difusão existe devido à diferença de concentração entre a solução e o sólido.

Existem duas maneiras pelas quais átomos e moléculas são capazes de se ligar, a adsorção física e a adsorção química. A fisissorção ocorre devido às interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Estas interações liberam energia quando uma partícula é adsorvida fisicamente e esta energia pode ser absorvida como vibrações de rede do adsorvente ou dissipada por movimento térmico. Já na quimissorção, os átomos e moléculas se aderem à superfície externa do material adsorvente, geralmente, através de ligações covalentes ou iônicas (ATKINS & PAULA, 2002).

² Disponível em: <https://www.crabdatabase.info/en/search?q=ucides+cordatus>. Acesso: 15 mar. 2019.

De acordo com FOGLER (1999), são necessárias altas temperaturas para a ocorrência da quimissorção. Já RUTHVEN (1984), indica que a fisissorção ocorre a baixas temperaturas.

2.5.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de matéria adsorvida e a concentração da solução que contém o adsorvato, a temperatura e pressão constantes, podendo ser descritas por vários modelos, por intermédio de relações matemáticas que propõem distintos mecanismos de adsorção.

Dentre os mais citados, estão os modelos de Langmuir e de Freundlich que serão utilizados neste trabalho.

2.5.1.1. Modelo de Langmuir

A equação modelada por Langmuir, apresentada na Equação 1, é umas das mais utilizadas para a representação dos processos de adsorção, que toma os seguintes pressupostos: Número definido de sítios ativos; Sítios ativos com energia equivalente; Moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; Adsorção em monocamada; Cada sítio ativo pode se comportar apenas como uma molécula adsorvida (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A Equação 1 é frequentemente ajustada para a forma linear a fim de determinar os valores dos parâmetros K_L e $q_{m\acute{a}x}$, como apresentada na Equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

A representação gráfica de $\frac{1}{q_e}$ em função de $\frac{1}{C_e}$ fornece uma reta com inclinação $\frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L}$ e interceptação $\frac{1}{q_{m\acute{a}x}}$, podendo assim encontrar os parâmetros para o modelo.

A isoterma de Langmuir pode ainda ser descrita por um indicativo de bastante uso, que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, que é o valor de R_L (fator de separação), podendo ser calculado pelos resultados obtidos para $q_{m\acute{a}x}$ e K_L . Sua representação é dada a seguir na Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Quando a adsorção é favorável, $0 < R_L < 1$, significa que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida. Quando o soluto prefere a fase líquida à sólida, $R_L > 1$, a adsorção é considerada desfavorável. Já nos casos em que $R_L = 1$ significa que a isoterma é linear (ERDOGAN et al., 2005 apud NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

2.5.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich, descrito na Equação 4, foi um dos precursores a relacionar a quantidade de matéria adsorvida com a concentração do material presente em solução. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, com adsorção em multicamadas e superfícies heterogêneas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Sua equação pode ser representada na forma linear ao tomar o logaritmo de cada lado, como segue na Equação 5.

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

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mgL^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot (\text{g}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$).

Logo, o gráfico de q_e versus $\log C_e$, fornecerá uma inclinação de $1/n$ e uma intersecção de $\log K_F$, podendo assim facilmente determinar os parâmetros K_F e $1/n$.

2.5.2. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato em fase fluida com relação ao tempo, seu estudo se apresenta como indispensável na determinação da eficácia da adsorção. A transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase fluida ocorre para o interior da partícula do adsorvente por migrações através de macroporos até as regiões mais internas da partícula.

A cinética de adsorção pode ocorrer segundo a: transferência de massa externa, que equivale a transferência de moléculas do adsorvato na fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula; difusão no poro, que é ocasionada pela difusão de moléculas do adsorvato da fase fluida para o interior dos poros; e difusão na superfície, que equivale a difusão das moléculas de adsorvato totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO, R. F. *et al*, 2014).

Com o objetivo de analisar os mecanismos de adsorção e as etapas controladoras do processo, modelos cinéticos são utilizados para testar os dados experimentais. Existem na literatura, diversos modelos cinéticos lineares que são utilizados para determinar o mecanismo controlador do processo, sendo os mais utilizados os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, que serão testados nos dados experimentais.

2.5.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren, 1898, pioneira entre as equações desenvolvidas para taxa de adsorção em superfícies sólidas em num sistema de adsorção sólido/líquido, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, se baseia na capacidade de adsorção do sólido (HO e MCKAY, 1998). Sua representação é dada pela Equação 6.

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (6)$$

Onde:

X: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1})

x: Capacidade de adsorção no equilíbrio num tempo t (mg.g^{-1})

k: Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

t: tempo de reação (min)

A Equação 6 foi integrada de $t=0$ a $t=t$ e de $x=0$ a $x=x$, como seguem na Equação 7 e Equação 8.

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = kt \quad (7)$$

$$x = X(1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Assim, a Equação 7 pode ser expressa pela sua forma linear representada na Equação 9.

$$\log(X-x) = \log(X) - \frac{k}{2,303}t \quad (9)$$

Sendo esta, mais utilizada na seguinte forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303}t \quad (10)$$

2.5.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, representado pela Equação 11, também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida. Mas, diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo relata o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato, enquanto que o de pseudo-primeira ordem geralmente é aplicável apenas a tempos acima dos 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (ANDIA, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Onde:

k: Constante de taxa de adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_e : Concentração no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t : Concentração em um tempo t (mg.g^{-1})

Para ajustar o modelo aos dados experimentais é necessário linearizar a Equação 12.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Onde:

h : taxa de sorção inicial

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min);

q_e : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) no equilíbrio;

t : tempo de reação (min)

Quando a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, o gráfico que correlaciona os valores de $\frac{t}{q_t}$ em função de t , apresenta uma relação linear de coeficiente angular e linear correspondente a $\frac{1}{q_e}$ e $\frac{1}{k q_e^2}$, respectivamente, e k pode ser obtido pelo coeficiente linear da reta.

2.5.2.3. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) ou difusão intrapartícula, indica que a etapa limitante da adsorção pode estar ligada ao mecanismo de difusão intrapartícula, onde a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k) pode ser facilmente obtido pela Equação 13.

$$q_t = k t^{0,5} + C \quad (13)$$

Onde:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min);

k : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg/g.min}^{0,5}$);

C : constante relacionada a resistência à difusão (mg/g);

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado nos Laboratórios de Fenômenos de Transportes, Reatores Químicos, Bioengenharia e Carvão Ativado do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba - Campos I.

Para a realização deste projeto, foi utilizado o caranguejo da espécie *Ucides cordatus* (Uçá); crustáceo que é frequentemente consumidos em abundância na região, favorecendo, o acúmulo de suas carapaças, que formam subprodutos ricos que são descartados.

O material bioadsorvente utilizado foi cedido pelo proprietário do Golfinho bar e restaurante, localizado no bairro do Bessa – João Pessoa/PB.

3.1. Preparação e caracterização do adsorvente

As carapaças coletadas para estudo foram inicialmente deixadas de molho em solução de bicarbonato de sódio, com a finalidade de facilitar a limpeza, reduzir o odor característico do material e preservar o pH. Em seguida as mesmas foram lavadas em água corrente, secadas e quebradas com o auxílio de gral com pistilo de porcelana.

Figura 5 – Carapaças de caranguejo uçá em solução aquosa de bicarbonato de sódio.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Utilizando um moinho de facas, os resíduos do crustáceo foram moídos e em seguida peneirados através de uma mesa vibratória de peneiras entre 24 e 200 mesh. Com isto, pode-se determinar a aproximação do diâmetro das partículas pela média dos diâmetros das peneiras.

Os resultados da análise granulométrica de uma determinada amostra são apresentados em tabela, e representados graficamente na forma diferencial ou na forma acumulativa dos incrementos: retidos (grossos) ou que passam (finos).

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X permite a análise de um material sólido a nível atômico por meio do espalhamento da radiação eletromagnética, resultante da interação entre os elétrons dos átomos do material e o feixe de raios-X incidente. Sua principal aplicação está em identificar compostos cristalinos, orgânicos ou inorgânicos. Isto é possível, pois os átomos dos sólidos (cristais) se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

A incidência de um feixe de raios X em um cristal provoca a interação do mesmo com os átomos presentes, dando origem ao fenômeno de difração. Segundo a Lei de Bragg (Equação A), a difração de raios X ocorre estabelecendo a relação entre o ângulo de difração e a distância

entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

As medidas foram realizadas em um equipamento Bruker, modelo D2 Phaser, 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 5 e 90° , passo de $0,020^\circ$ e tempo de 0,6 segundos.

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

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) pode ser utilizada na identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Neste processo, mede-se a fração da energia transmitida ou absorvida com relação à incidente em um comprimento de onda ou número de onda específico (SMITH, 1979 apud EVORA, M.C. *et al.*, 2002).

Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de pesquisa infravermelho por transformada de Fourier de modelo IR Prestige-21 e marca Shimadzu, no modo Transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , com acumulações de 20 varreduras e comprimento de onda na faixa de 4500 a 500 cm^{-1} .

3.1.3. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)

Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX ou EDS) é um método semi-quantitativo utilizado para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra, permitindo a identificação da composição química global de um sólido em pó.

As pastilhas realizadas para análise, foram sustentadas em ácido bórico e os elementos analisados foram do Na ao U no equipamento EDX 8000 da marca Shimadzu.

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste procedimento, a superfície da amostra é varrida por um feixe colimado de elétrons que se espalham gerando um sinal que é amplificado, usado para modular o brilho de um tubo de raios catódicos que é varrido simultaneamente ao feixe de elétrons. Assim, a imagem gerada é de ponto a ponto e de alta profundidade de campo.

As micrografias de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo LEO 1430, na tensão de 15 kV e com difração de elétrons retroespalhados, do Laboratório de Solidificação Rápida do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba; o adsorvente utilizado foi depositado em um porta amostra com fita adesiva de grafite e recobertas com um filme de ouro para não sofrerem descargas durante a análise.

3.1.5. Ponto de carga zero (PCZ)

Materiais adsorventes podem ser caracterizados com o ponto de carga zero. Conhecer este parâmetro é de extrema importância no processo da adsorção, pois o pH da solução pode ser um fator decisivo no processo.

O PCZ indica em qual valor de pH o material adsorvente apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, logo, o número de cargas positivas se iguala ao de cargas negativas.

Com isto, se o pH da solução for menor do que o PCZ do adsorvente, este material se encontrará carregado positivamente em sua superfície, favorecendo a adsorção de ânions. Analogamente, se o pH da solução for maior que o PCZ do material, a superfície do mesmo se encontrará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

Sabendo que o corante utilizado é de natureza aniônica, o PCZ foi realizado para determinar a faixa de pH utilizada no planejamento experimental. Assim, com as soluções efluentes sintéticas abaixo do PCZ do adsorvente, a adsorção de ânions é favorecida, pois a superfície do material se encontra carregada positivamente nesta condição.

Para realizar esta caracterização, seguiu-se a metodologia de DEOLIN *et al.*, 2013.

3.2. Preparação do efluente sintético

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa, chamada de “solução mãe”, de 100 partes por milhão (ppm) ou de 100 mg.L^{-1} do corante Reactive Blue 222. A partir desta, por diluição, foram preparadas soluções de 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15 e 10 ppm para a construção da curva de calibração e para a realização dos ensaios de isoterma de adsorção. As soluções de 20, 50 e 80 ppm foram preparadas em maior quantidade devido ao seu constante uso no planejamento fatorial.

3.3. Curva padrão

Para analisar o quanto os adsorventes foram capazes de remover a cor do efluente, foi utilizado o método espectrofotométrico que estuda a interação da luz com a matéria e a partir desse princípio permite a realização de diversas análises. Cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda.

Com isto, através do espectrofotômetro, pode-se medir a absorvância de cada ensaio, medida esta que poderá quantificar a cor presente nas soluções. Mas, para definir a quantidade de cor removida, foi feito um procedimento padrão - a curva de calibração, que corresponde à relação gráfica entre os valores das concentrações com os da absorvância, objetivando verificar a linearidade da relação entre as variáveis dependentes e independentes.

A curva de calibração foi feita com onze pontos diferentes de concentrações do efluente com seus respectivos valores de absorvância (sem a utilização do adsorvente). As concentrações utilizadas foram as anteriormente citadas. O espectrofotômetro apresenta três cubetas nas quais foram lavadas três vezes com água destilada e ambientadas duas vezes com a própria solução a ser analisada.

Para realização deste trabalho, foram realizadas duas curvas de calibração. Uma para análise das soluções utilizadas no planejamento experimental e outra nos ensaios de isoterma e cinética de adsorção.

O cálculo da concentração final dos ensaios pode ser realizado pela equação da reta obtida com a curva de calibração como segue na Equação 15. Sabendo que a equação da reta apresenta a seguinte forma: $y = ax + b$, e que o gráfico obtido pela curva de calibração, Concentração (ppm) versus Absorvância nos fornece uma reta e sua equação, então y

corresponderá a Absorbância, x a concentração, e a e b o coeficiente angular da reta e inclinação da reta, respectivamente. Assim, temos que:

$$\text{Concentração final (ppm)} = \frac{\text{Absorbância final} - b}{a} \quad (15)$$

3.4. Ensaio de banho finito

Para a realização dos ensaios de adsorção foram utilizados os efluentes sintéticos, variando sua concentração e pH, juntamente com o pó do caranguejo, na seguinte proporção: 25 mL de solução efluente sintética para 0,50 g de adsorvente.

As concentrações de 20 e 80 ppm foram ajustadas para os pH próximos de 5 e 7 e a concentração do ponto central, de 50 ppm, foi ajustada para o pH 6.

Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) 1M e hidróxido de sódio (NaOH) 1M, com o auxílio de um pHmetro.

Os ensaios de adsorção foram realizados a temperatura ambiente em uma incubadora com agitação constante de aproximadamente 200 rpm por 5 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel filtro comum para posterior leitura da absorbância.

Testes iniciais foram realizados para que pudesse ser observado qualquer interferência da matriz nas mesmas condições de operação que serão utilizadas no Planejamento Fatorial. Para isto, foi utilizado 0,50 g de adsorvente em 25 mL de água em erlenmeyers que foram inseridos numa incubadora que manteve a agitação constante durante 5 horas, a temperatura ambiente.

3.5. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta importante quando se utilizam muitas variáveis devido à possibilidade de um estudo completo com um mínimo de experimentos, economizando, desta forma, tempo e capital. Com base nisto, avaliaremos a influência das variáveis concentração de corante, e pH, utilizando como material adsorvente o pó dos crustáceos obtidos.

Os níveis e fatores utilizados serão mostrados na Tabela 1 e a distribuição dos ensaios do planejamento fatorial na Tabela 2.

Tabela 1 – Fatores e níveis para o planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração do corante (ppm)	20	50	80
pH	5	6	7

Fonte: AUTORAL, 2019.

Os níveis de pH foram escolhidos de acordo com o resultado obtido na caracterização de ponto de carga zero e também pela faixa de pH permitida para de liberação de efluentes do CONAMA.

Tabela 2 – Planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais

Ensaio	Concentração (ppm)	pH
1	20	5
2	80	5
3	20	7
4	80	7
5	50	6
6	50	6
7	50	6

Fonte: AUTORAL, 2019.

3.5. Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio

O percentual de Remoção (%Rem) foi calculado através da Equação 16, que consegue quantificar a remoção da cor, em g.L⁻¹, em comparação com sua solução inicial sem a presença do adsorvente. E a capacidade de adsorção no equilíbrio foi calculada através da Equação 17.

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (16)$$

Onde:

C₀: Concentração inicial (ppm)

C : Concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_0 - C_{eq}) \quad (17)$$

Onde:

V: Volume do efluente sintético (L)

m: Massa do adsorvente (g)

C_{eq}: Concentração de equilíbrio (mg/L)

3.6. Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isoterma de adsorção, em temperatura ambiente, foram realizados em triplicada, utilizando-se 0,50 g de adsorvente, 25 mL de efluente sintético ajustado para o pH 5, com concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito na seção Ensaio de banho finito.

3.7. Cinética de Adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em triplicada, utilizando-se 0,50 g de adsorvente, 25 mL de efluente sintético, ajustado para o pH 5, na concentração que maior apresentou capacidade adsorptiva em mg.g⁻¹ dos resultados dos ensaios de isoterma. Para o estudo da cinética de remoção, os ensaios variaram nos seguintes intervalos de tempo: 2, 4, 8, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 minutos, para que se pudesse obter a curva de concentração versus tempo de remoção, em busca do equilíbrio de adsorção. Para este estudo, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito na seção 3.4. Ensaio de banho finito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do adsorvente

Para caracterizar o material adsorvente as seguintes análises foram realizadas: Classificação Granulométrica, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

4.1.1. Classificação Granulométrica

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise granulométrica por peneiramento do adsorvente e a Figura 6 sua representação gráfica na forma diferencial.

As aberturas das malhas das peneiras seguem as tabelas padrões de Tyler.

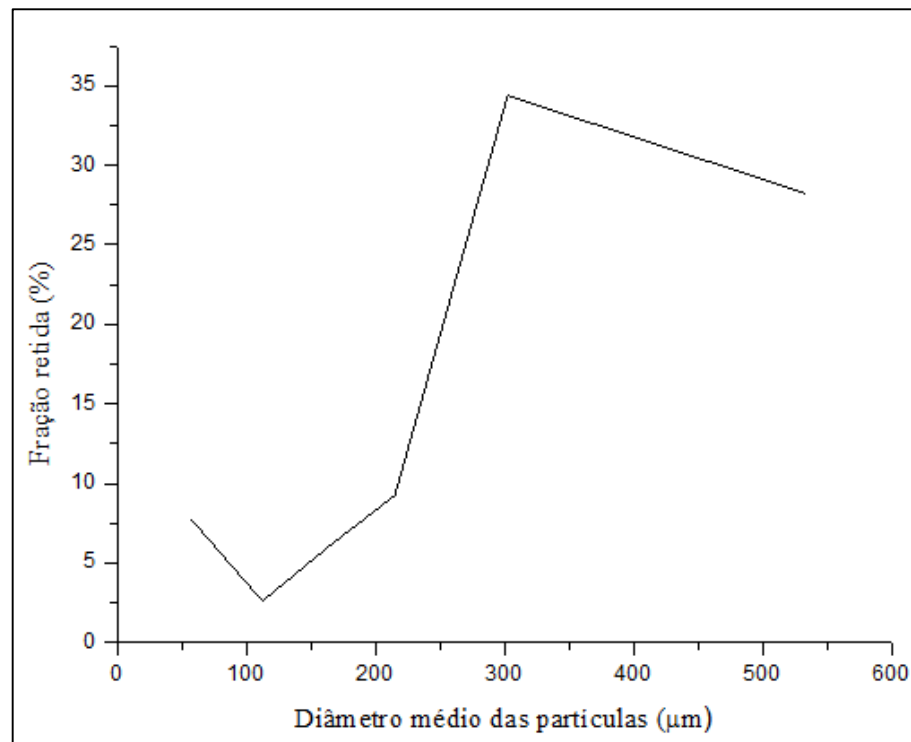
Tabela 3 – Análise Granulométrica do Caranguejo *Ucides cordatus*.

Bandejas (mesh)	Faixa granulométrica (mesh)	Di (mm)	Di médio (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (%)
24		0,710		36,325	28,253
42	-24+42	0,355	0,532	44,198	34,376
60	-42+60	0,250	0,302	11,875	9,236
80	-60+80	0,180	0,215	7,853	6,108
100	-80+100	0,150	0,165	3,345	2,602
200	-100+200	0,075	0,112	10,071	7,833
bandeja	-200	0,037	0,0562	14,903	11,592
Massa total:				128,570	

Di (Diâmetro interno da perneira); Fração retida (%) = (massa retida/massa total) x 100.

Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 6 – Análise Granulométrica Diferencial do Caranguejo
Ucides cordatus.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da Tabela 3 e Figura 6, foi possível observar que a maior quantidade de partículas ficaram retidas em bandejas com diâmetro médio de 0,300 mm. Sendo assim, devido a pequena quantidade de material fornecida, foi utilizado para o trabalho a maior quantidade de massa retida, sendo esta, na peneira de 42 mesh. Tabela 4 apresenta os dados necessários para a obtenção gráfica na forma acumulativa exibida na Figura 7.

Tabela 4 – Análise Granulométrica Acumulativa do Caranguejo *Ucides cordatus*.

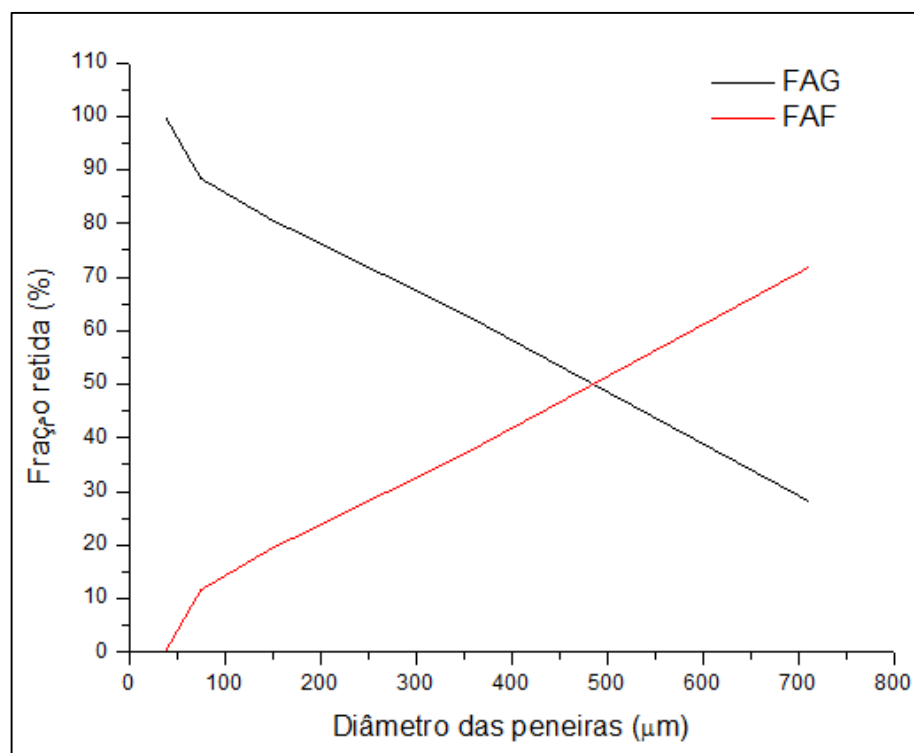
<i>Ucides cordatus</i>			
Bandejas (mesh)	Di (mm)	FAG(%)	FAF(%)
24	0,710	28,25	71,75
42	0,355	62,63	37,37
60	0,250	71,87	28,13
80	0,180	77,97	22,03
100	0,150	80,57	19,42
200	0,075	88,41	11,59
-200	0,037	100	0

FAG (Fração Acumulada de Grossos (retido));

FAF (Fração Acumulada de Finos) = 100-FAG.

Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 7 – Análise Granulométrica Acumulativa do Caranguejo *Ucides cordatus*.

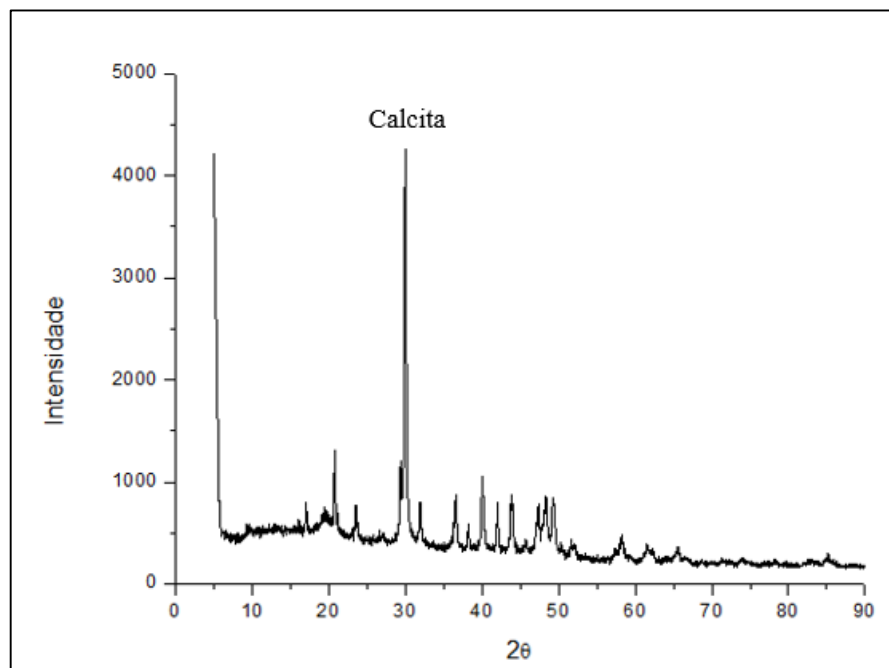


Fonte: AUTORAL, 2019.

4.1.2. Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 8, observa-se o resultado da análise por difração de raios-X do pó do caranguejo *Ucides cordatus*, sugerindo que o material apresenta em maior quantidade o cálcio, provenientes da calcita (CaCO_3), devido ao elevado pico característico observado no difratograma. É possível identificar a presença de material cristalino caracterizado pela presença de vários picos estreitos e intensos, em que o forte ruído de fundo indica a presença de cálcio amorfo; esta característica pode ser atribuída a presença de compostos inorgânicos presentes na estrutura do caranguejo, como sais de cálcio, e carbonato de cálcio amorfo que estão estabelecidos na matriz quitina-proteína (ROER E DILLAMAN, 1984; DILLAMAN *et al.* 2005; CHEN *et al.* 2008).

Figura 8 – Difratograma de raios-X do caranguejo *Ucides cordatus*.

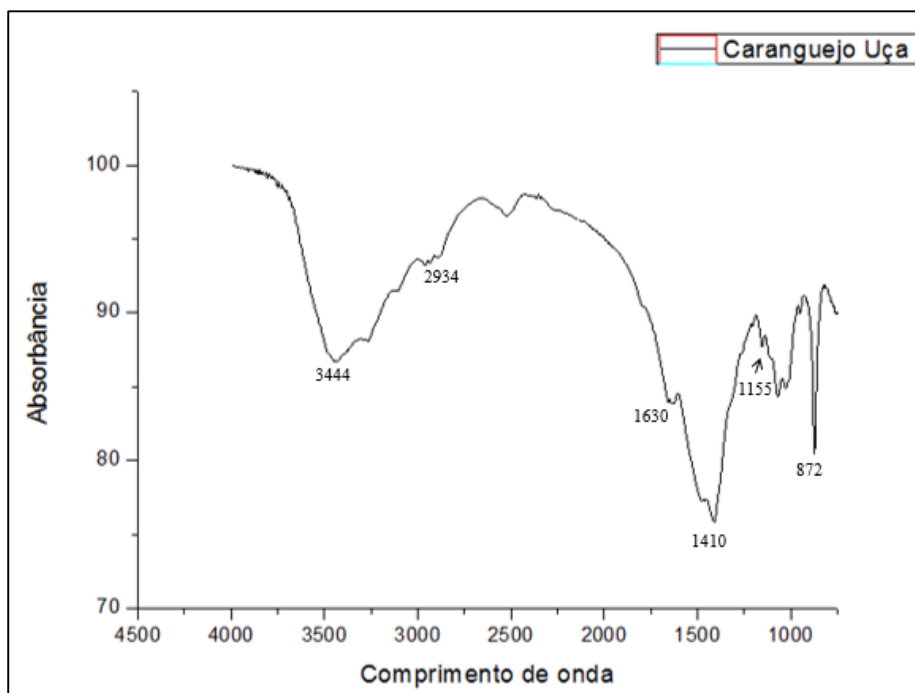


Fonte: AUTORAL, 2019.

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

O espectro na região do infravermelho pode ser observado na Figura 9 para o pó do caranguejo *Ucides cordatus*.

Figura 9 – Espectro na região do infravermelho do caranguejo *Ucides cordatus*.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da Figura 9, é possível observar um largo pico de absorção na região de 3444 cm^{-1} correspondente ao estiramento axial do grupo OH oriundo dos grupos hidroxila, presentes na estrutura química da quitina e quitosana. A banda de 2934 cm^{-1} indica o estiramento assimétrico do grupo CH_2 . A presença da quitosana na composição do caranguejo em estudo pode ser sugerida devido a identificação de uma amina primária, NH_2 , propriedade estrutural da quitosana, observada pelo pico característico da deformação angular na banda de 1630 cm^{-1} . Também observa-se a deformação axial de $-\text{CN}$ presente no pico expressivo na banda de 1410 cm^{-1} e bandas de polissacarídeos na região de 872 a 1155 cm^{-1} , característica da quitosana, polímero natural de alta cadeia molecular (PAVIA *et al.*, 2010).

4.1.4. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)

Na Tabela 5, observa-se a composição química elementar qualitativa do pó do caranguejo *Ucides cordatus*, realizada por espectroscopia dispersiva de raios-X, confirmando a alta concentração de cálcio, provenientes da calcita (CaCO_3), como apresentado nos resultados de DRX, além de outros elementos listados em menor quantidade.

É sabido que a presença de magnésio favorece a formação de aragonita, ao invés de calcita. Assim, sugere-se que o MgO presente na carapaça do caranguejo, constituída apenas de

calcita, pode ser atribuído a presença de carbonato de cálcio amorfo servindo como intermediário (RAZ *et al.*, 2000).

Os teores de P_2O_5 , sugere a presença de fosfato de cálcio e/ou magnésio em fase amorfa, frequentemente observados como biominerais em vertebrados e invertebrados (WEINER e DOVER, 2003).

Tabela 5 – Análise Qualitativa da composição química do caranguejo *Ucides cordatus*

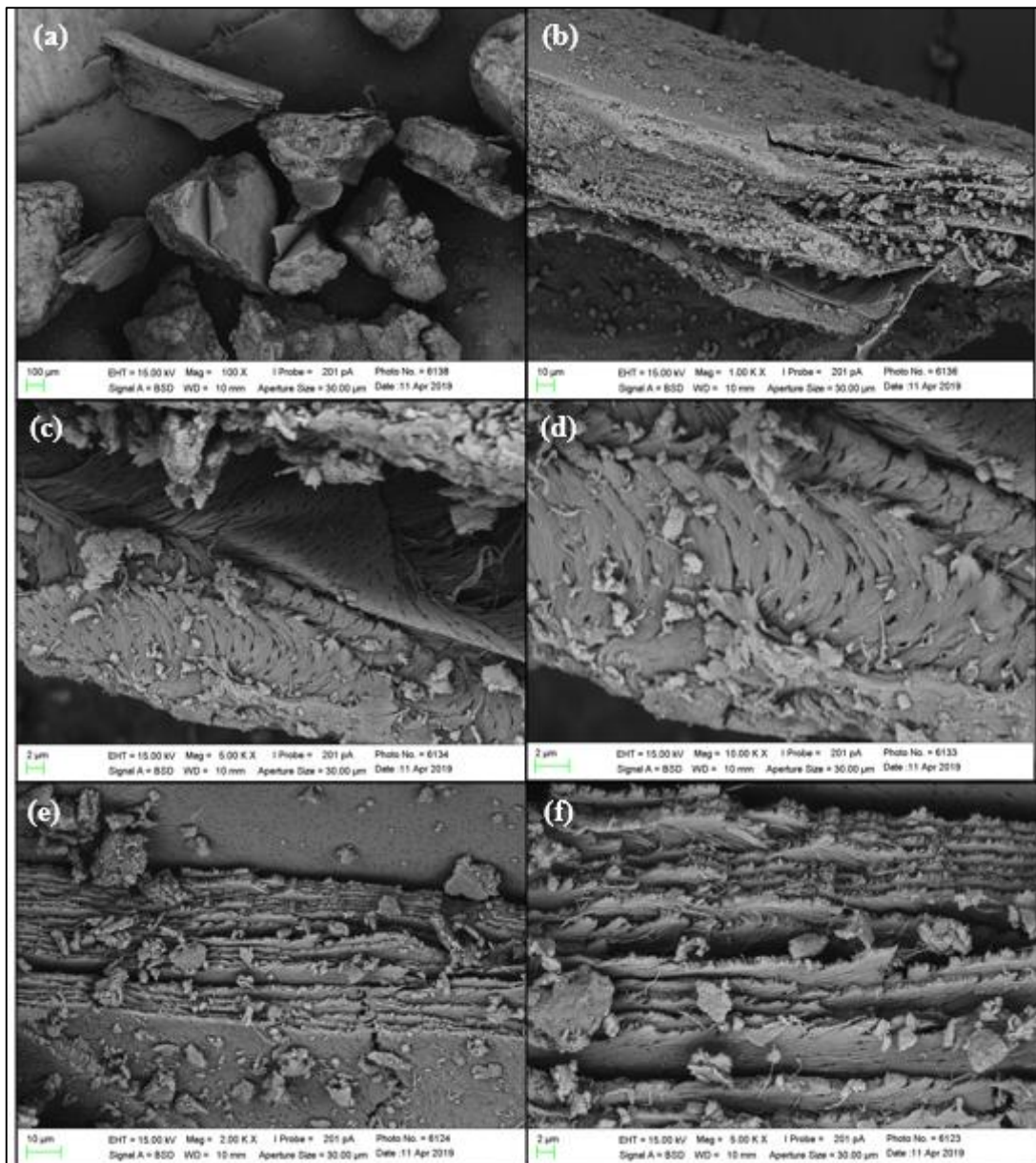
Componente químico (%)	
CaO	84,30%
MgO	8,47%
P_2O_5	4,02%
SO ₃	1,51%
SrO	1,45%
Fe ₂ O ₃	0,16%
TiO ₂	0,09%
CuO	0,02%
Br	0,02%

Fonte: AUTORAL, 2019.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 10, é possível observar as imagens da microscopia de superfície do pó do caranguejo *Ucides cordatus*.

Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura do caranguejo *Ucides cordatus* a 42 mesh.



Fonte: AUTORAL, 2019.

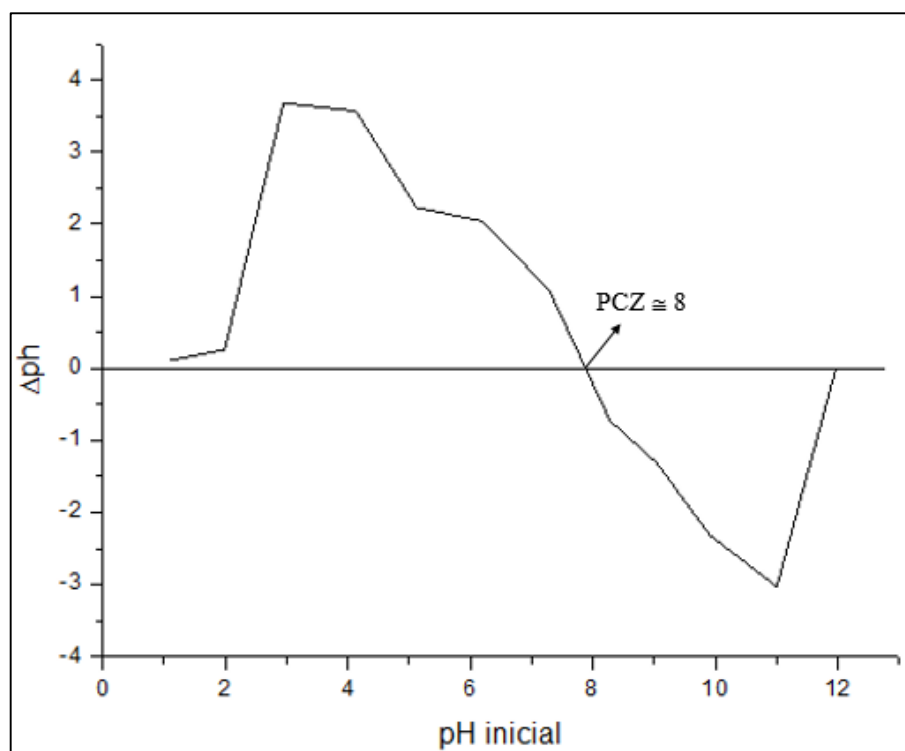
Através da microscopia, foi possível observar o exoesqueleto ou cutícula do caranguejo em estudo, de partículas com superfície externa aparentemente lisa, a epicutícula (quitina rígida), composta por um complexo de proteínas e lipídios, servindo como barreira de impermeabilização. A procutícula, superfícies internas (quitina flexível), é compreendida por duas partes: a exocutícula (mais externa) e endocutícula (mais interna), formadas por uma matriz de quitina e proteínas, onde há a disposição de calcita e carbonato de cálcio amorfo, dispostas em lamelas paralelas entre si (ROER E DILLAMAN, 1984; DILLAMAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2008).

Na procutícula, Figura 10 (e) e (f), foi possível observar sucessivas camadas fibrosas paralelas e uma série de canais (poros), Figura 10 (c) e (d), atravessando estas lamelas, que podem favorecer a difusão intrapartícula.

4.1.6. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ do caranguejo *Ucides cordatus*, apresentado na Figura 11, foi de aproximadamente 8. Por isto, utilizou-se uma faixa de pH abaixo deste valor, para que a adsorção do corante aniônico seja favorecida, tendo em vista que a superfície do adsorvente estará carregada positivamente.

Figura 11 – Ponto de carga zero para o caranguejo *Ucides cordatus*



Fonte: AUTORAL, 2019.

4.2. Planejamento Experimental

Os resultados para o percentual de remoção, calculado através da Equação 16, conforme o planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais realizado em triplicata, utilizando o pó do caranguejo *Ucides cordatus* como adsorvente, serão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos para remoção do corante Reactive Blue 222 em efluente sintético com pó de caranguejo *Ucides cordatus* como adsorvente

Ensaio <i>n</i> = 3	Concentração final (ppm)	% Remoção	Desvio padrão
1	1,58	92,11	0,74
2	23,32	70,85	1,88
3	1,91	90,44	1,53
4	25,42	68,22	0,74
5	14,25	71,51	2,49
6	14,50	71,00	0,73
7	16,44	67,12	1,43

n: número de repetições de cada ensaio

Fonte: AUTORAL, 2019.

Através dos resultados médios obtidos pela realização da triplicata dos ensaios de adsorção do planejamento experimental, foi possível observar que o ensaio 1 obteve o melhor resultado de percentual de remoção, 92,11%. As condições para cada ensaio estão descritas na Tabela 2.

Os resultados referentes à interferência da matriz na leitura final da solução em espectrofotômetro se mostraram desprezíveis, assim, para este trabalho, considera-se que a matriz não apresenta interferência no processo de adsorção.

4.2.1 Cálculo do efeito dos fatores

Utilizando o Software Statistica versão 7.0, foi possível realizar uma análise estatística a fim de avaliar os efeitos das variáveis sobre as respostas.

Frente aos resultados do percentual de remoção, o efeito das variáveis independentes, concentração inicial do efluente e pH, foram avaliadas como segue na Tabela 7, por meio de uma análise estatística com 90% de confiança.

Tabela 7 – Efeito das variáveis independentes frente a porcentagem de remoção

Fator	Efeito	Erro padrão	t(3)	p	-90% de confiança	+90% de confiança
Média	75,8922	3,098172	24,49579	0,000149	68,6010	83,18328
(1) Conc.inicial(ppm)	-21,7402	8,196992	-2,65222	0,076848	-41,0307	-2,44970
(2) pH	-2,1446	8,196992	-0,26163	0,810539	-21,4351	17,14589
1 by 2	-0,4779	8,196992	-0,05831	0,957171	-19,7684	18,81256

Fonte: AUTORAL, 2019.

Para estatística de teste, pode-se encontrar um determinado Valor P, conforme os seguintes critérios de decisão para 90% de confiança:

Quando $p \leq 0,10$, existe significância do efeito principal, interação e curvatura com um nível de 10% de probabilidade.

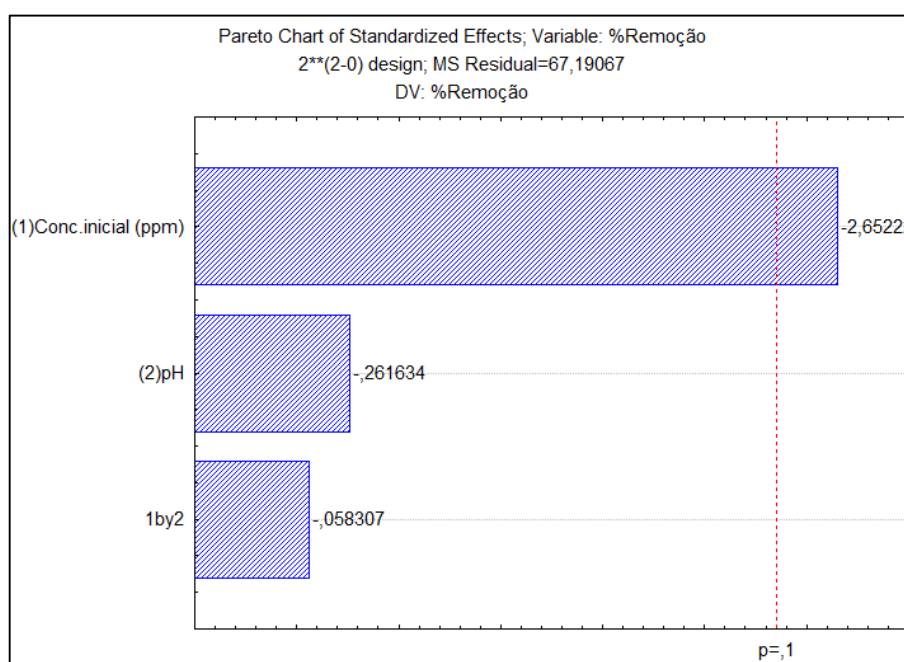
Quando $p \geq 0,10$, não existe significância do efeito principal, interação e curvatura com um nível de 10% de probabilidade.

Desta forma, observa-se na Tabela 7 que a concentração inicial do efluente sintético foi estatisticamente significativa para a remoção do corante Reactive Blue 222 tendo como o

caranguejo *Ucides cordatus* a 42 mesh como adsorvente, apresentando um valor p de 0,076848 com um intervalo de 90% de confiança.

A Figura 12 apresenta o diagrama de Pareto, confirmando os resultados expostos para o cálculo dos efeitos apresentados na Tabela 7, em que apenas a concentração inicial do efluente sintético se mostrou significativo para o intervalo de 90% de confiança.

Figura 12 – Diagrama de Pareto para os resultados experimentais do planejamento fatorial

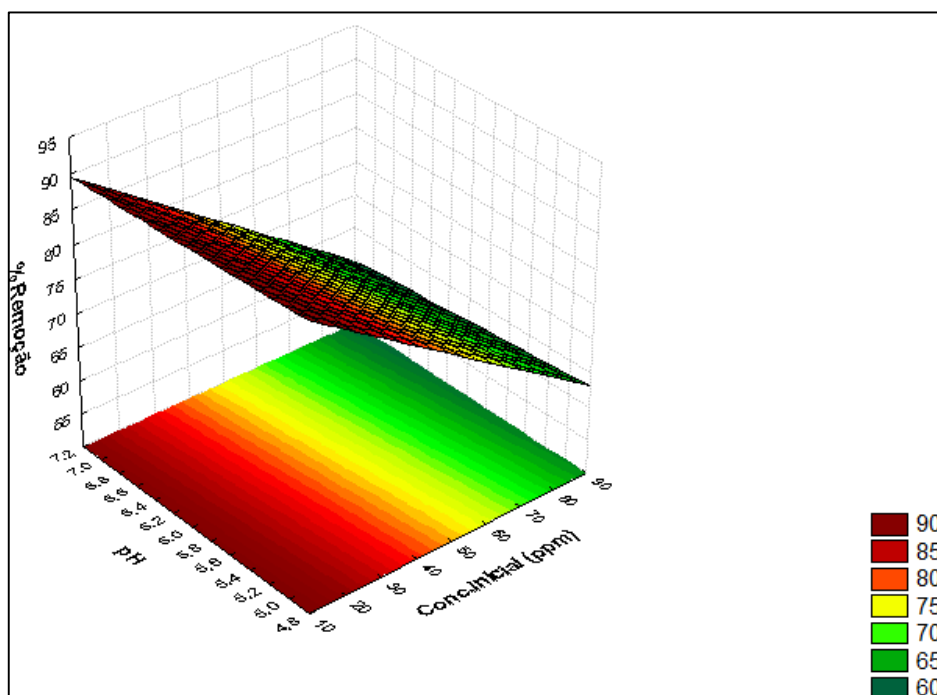


Fonte: AUTORAL, 2019.

Através do gráfico de Pareto, também observa-se que o pH e a interação entre concentração inicial do efluente sintético e pH não apresentaram influência significativa no processo. O valor do efeito principal concentração inicial foi negativo, assim, o maior valor para porcentagem de remoção é obtido para o menor nível de concentração inicial.

A Figura 13 apresenta a superfície de resposta gerada com o objetivo de otimizar os ensaios de adsorção, exibindo as melhores condições de operação das variáveis independentes, proporcionando uma visualização tridimensional das variáveis concentração inicial do efluente sintético e pH, sobre a porcentagem de remoção do corante Reactive Blue 222.

Figura 13 – Superfície de resposta para o planejamento fatorial 22 para a porcentagem de remoção



Fonte: AUTORAL, 2019.

Na Figura 13, observa-se mais uma vez que o pH não apresenta influência no processo, enquanto que quanto menor a concentração inicial, maior o percentual de remoção.

4.2. Estudo de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando a melhor condição experimental obtida no planejamento fatorial. Os modelos aplicados indicarão a relação com que o adsorvente efetivamente irá adsorver o soluto.

As quantidades adsorvidas foram calculadas através da Equação 17 e seus resultados estão expressos na Tabela 8.

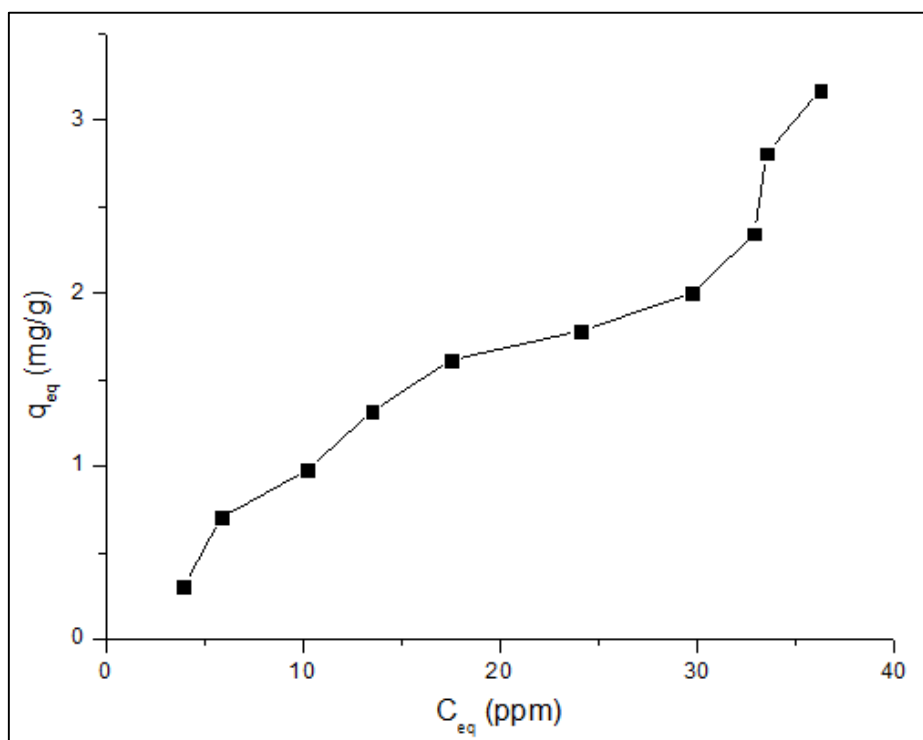
Tabela 8 – Resultados experimentais para isoterma de adsorção

Ensaio	C ₀ (ppm)	C _{eq} (ppm)	%Rem	q _{eq} (mg/g)	Desvio padrão
1	10	3,95	60,46	0,301	0,005
2	20	5,85	70,75	0,702	0,027
3	30	10,27	65,78	0,980	0,033
4	40	13,52	66,21	1,316	0,002
5	50	17,52	64,97	1,613	0,053
6	60	24,12	59,80	1,782	0,009
7	70	29,79	57,45	1,999	0,054
8	80	32,93	58,83	2,343	0,100
9	90	33,54	62,74	2,805	0,005
10	100	36,27	63,73	3,171	0,095

Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da Tabela 8, é possível observar que o décimo ensaio, de concentração inicial de 100 ppm, apresentou a maior capacidade adsorptiva de 3,171 mg/g. Assim, esta concentração inicial será utilizada nos ensaios de cinética. A isoterma experimental encontrada está exibida na Figura 14.

Figura 14 – Isoterma experimental de adsorção do caranguejo *Ucides cordatus* na remoção do corante Reactive Blue 222.



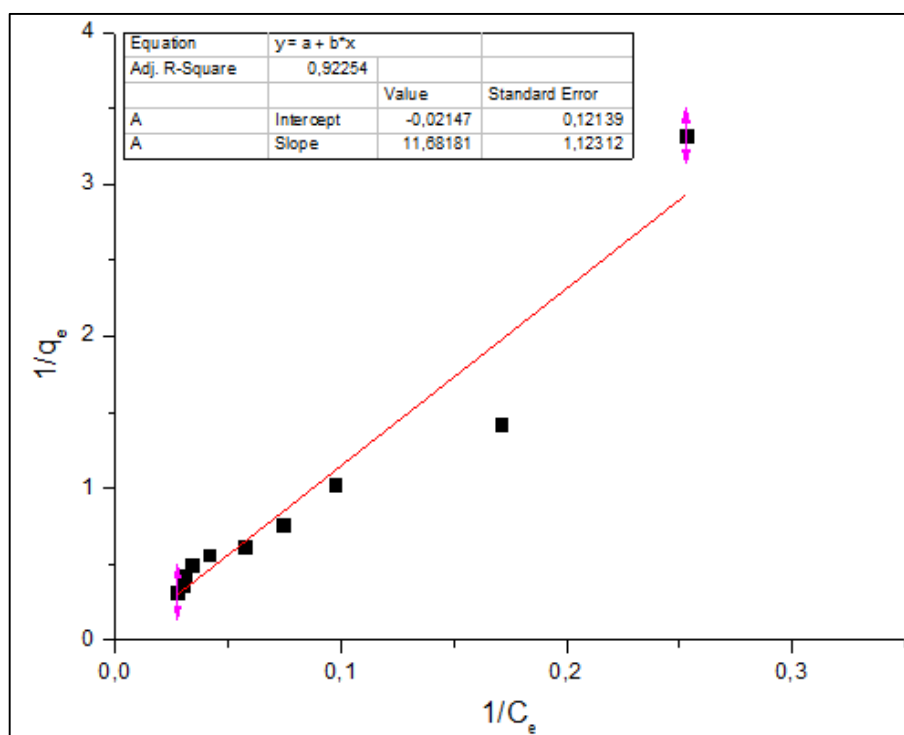
Fonte: AUTORAL, 2019.

A isoterma experimental apresentada na Figura 14, se classifica como S, L, H (Spherical, Langmuir, High affinity) de subgrupo 3 caracterizado por possuir um ponto de inflexão. A isoterma tipo S, tem como característica principal sua inclinação inicial aumentando com a concentração do adsorvato no meio, sugerindo que a maior afinidade com o adsorvente se dá em concentrações altas; a tipo L é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorvato, indicando afinidade relativa com o adsorvente em baixas concentrações e redução da superfície livre do adsorvente; a do tipo H apresenta uma inclinação inicial elevada, seguida por uma região quase horizontal, indicando elevada afinidade com o adsorvente (GILES, *et al.*, 1974 e HINZ, 2001 apud FERREIRA, 2014).

4.2.1. Modelos de isotermas

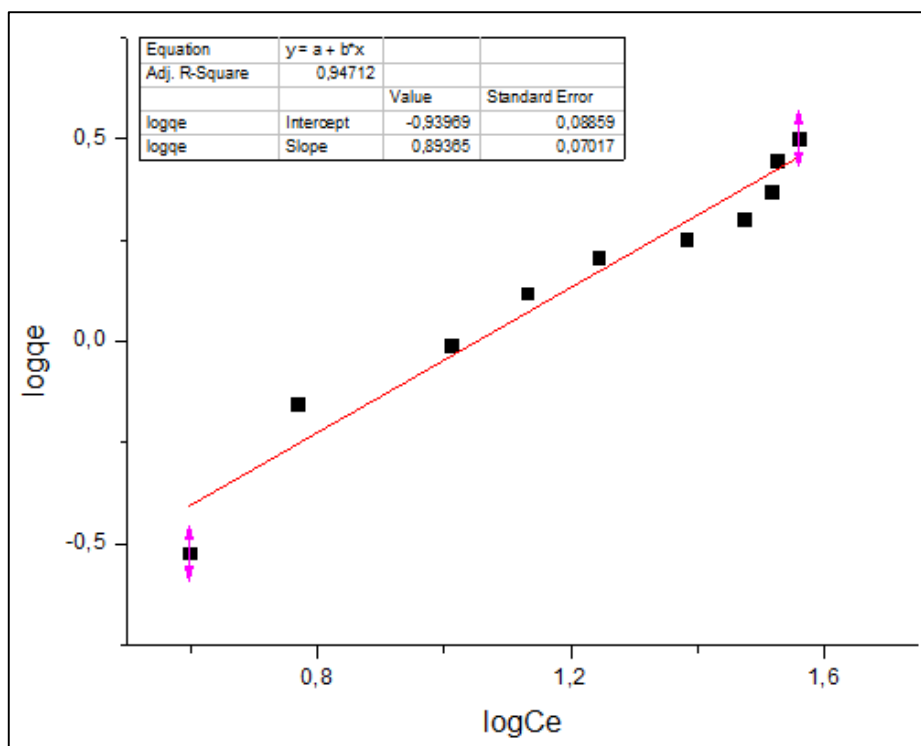
Os gráficos apresentados nas Figuras 15 e 16, foram plotados a partir das Equações 2 e 5, linearizadas para as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Figura 15 – Linearização do modelo de Langmuir



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 16 – Linearização do modelo de Freundlich



Fonte: AUTORAL, 2019.

Foi possível observar que os dados experimentais se distribuíram melhor ao longo da reta para a isoterma de Freundlich (Figura 16). Este resultado também pode ser analisado através dos parâmetros descritos na Tabela 9 obtidos pela regressão linear.

Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Langmuir			Freundlich		
K_L (L/mg)	q_m (mg/L)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
-0,0018	-46,5116	0,9225	0,3907	1,1189	0,9471

Fonte: AUTORAL, 2019.

Ao analisar os parâmetros da Tabela 9, foi possível observar que o modelo de Langmuir não se adequa ao processo devido aos valores negativos atribuídos às suas constantes. Este resultado, também pode ser observado através do fator de separação calculado pela Equação 3, apresentado na Tabela 10, para a concentração inicial do último ensaio.

Tabela 10 – Fator de separação para adsorção

Langmuir		
C_0 (ppm)	K_L (L/mg)	r
100	-0,0018	1,2256

Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da Tabela 10, observa-se que o fator de separação, r , obtido foi maior que 1, caracterizando uma isoterma desfavorável. Sendo assim, o modelo de isoterma de Langmuir foi desprezado e a isoterma que melhor representou o processo de adsorção do corante Reactive Blue 222 com caranguejo *Ucides cordatus* como adsorvente foi o modelo de Freundlich.

4.3. Estudo da cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos podem indicar as melhores condições para o processo em escala industrial. Os dados experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 11. Os resultados para capacidade de adsorção foram calculados pela Equação 17.

Tabela 11 – Resultados experimentais de cinética de adsorção

Ensaio	t (min)	C_{eq} (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)	Desvio padrão
1	2	92,41	7,59	0,38	0,03
2	4	88,19	11,81	0,59	0,05
3	8	85,79	14,21	0,71	0,04
4	15	78,66	21,34	1,06	0,07
5	20	78,04	21,96	1,09	0,03
6	30	72,25	27,75	1,38	0,08
7	45	68,73	31,28	1,55	0,03
8	60	62,44	37,56	1,87	0,05
9	120	47,91	52,09	2,59	0,03
10	180	40,69	59,31	2,95	0,18
11	240	32,76	67,24	3,34	0,06
12	300	29,41	70,59	3,51	0,02
13	360	27,16	72,84	3,62	0,02
14	420	24,94	75,06	3,73	0,01
15	480	24,54	75,46	3,75	0,00

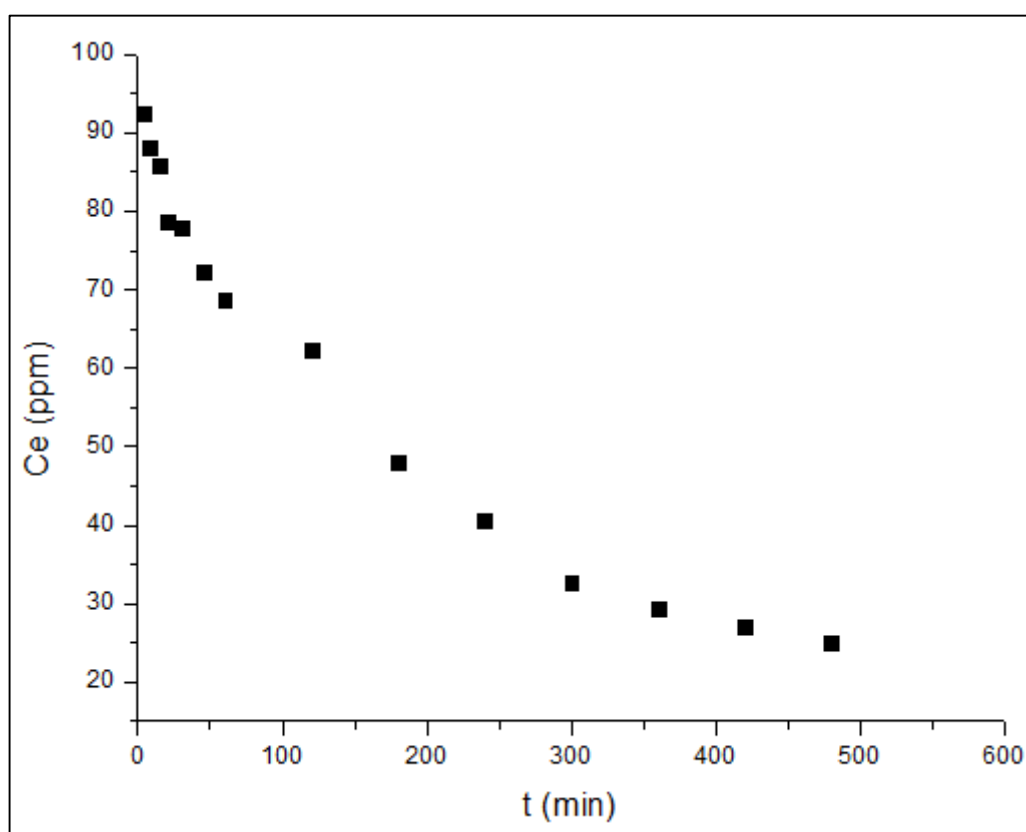
Fonte: AUTORAL, 2019.

A partir da Tabela 11, observa-se que os resultados experimentais para cinética de adsorção estão coerentes, pois houve um decaimento da concentração do corante ao longo do

tempo. Apresentando 24,54 ppm de concentração final e 3,75 de capacidade de adsorção no equilíbrio no último ensaio, com uma remoção de 75,46%.

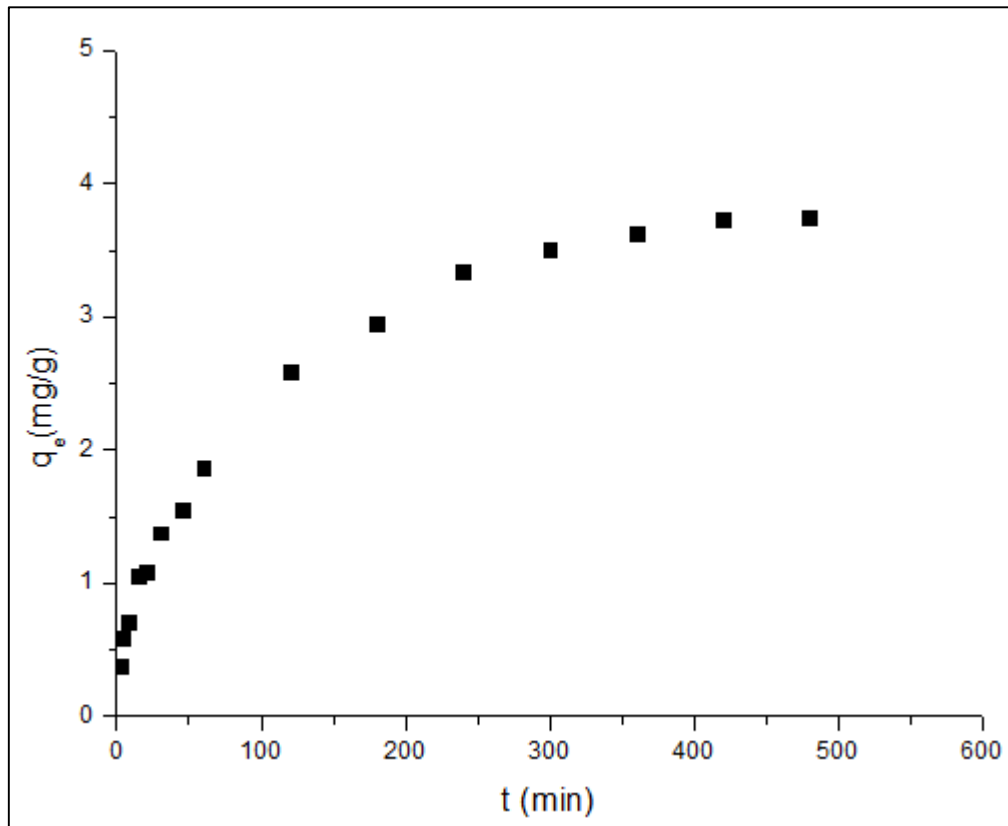
A concentração de equilíbrio no tempo de 480 minutos não variou consideravelmente com relação a concentração de equilíbrio no tempo de 420 minutos. Assim, considera-se que o tempo equilíbrio foi atingido em 420 minutos, onde a concentração do corante permanece, praticamente, constante ao longo do tempo. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 – Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 18 – Variação da capacidade de adsorção no equilíbrio ao longo do tempo

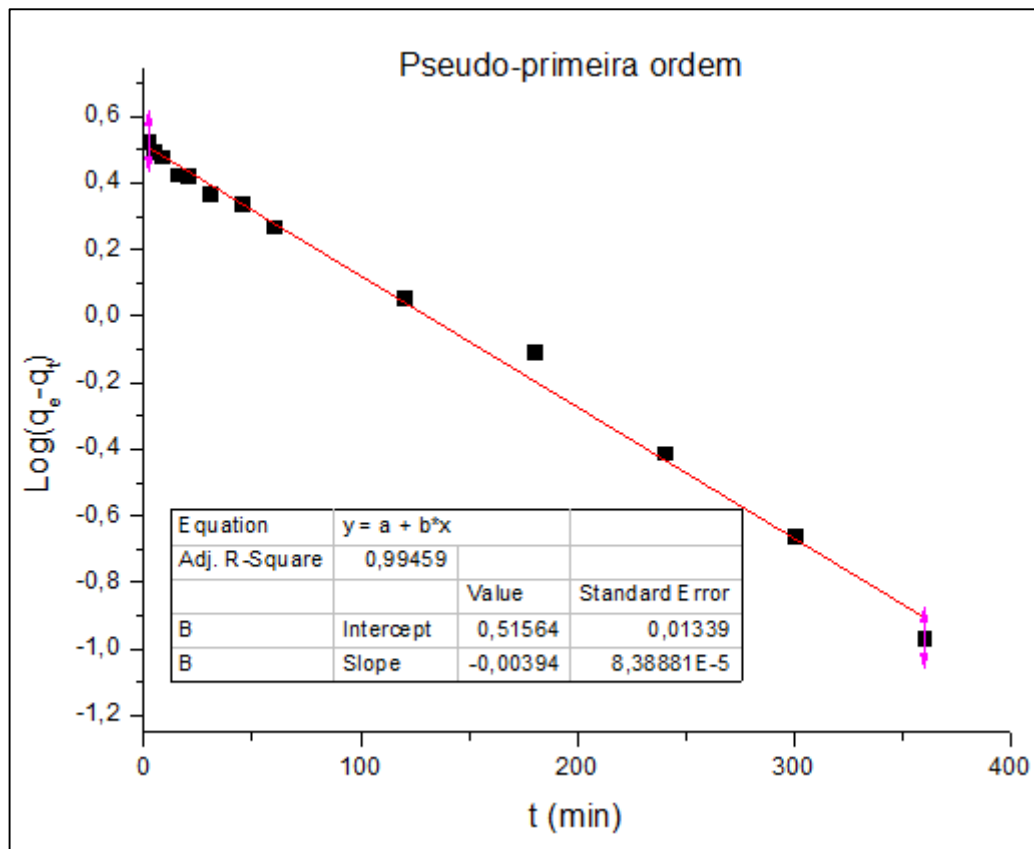


Fonte: AUTORAL, 2019.

4.3.1. Modelos cinéticos

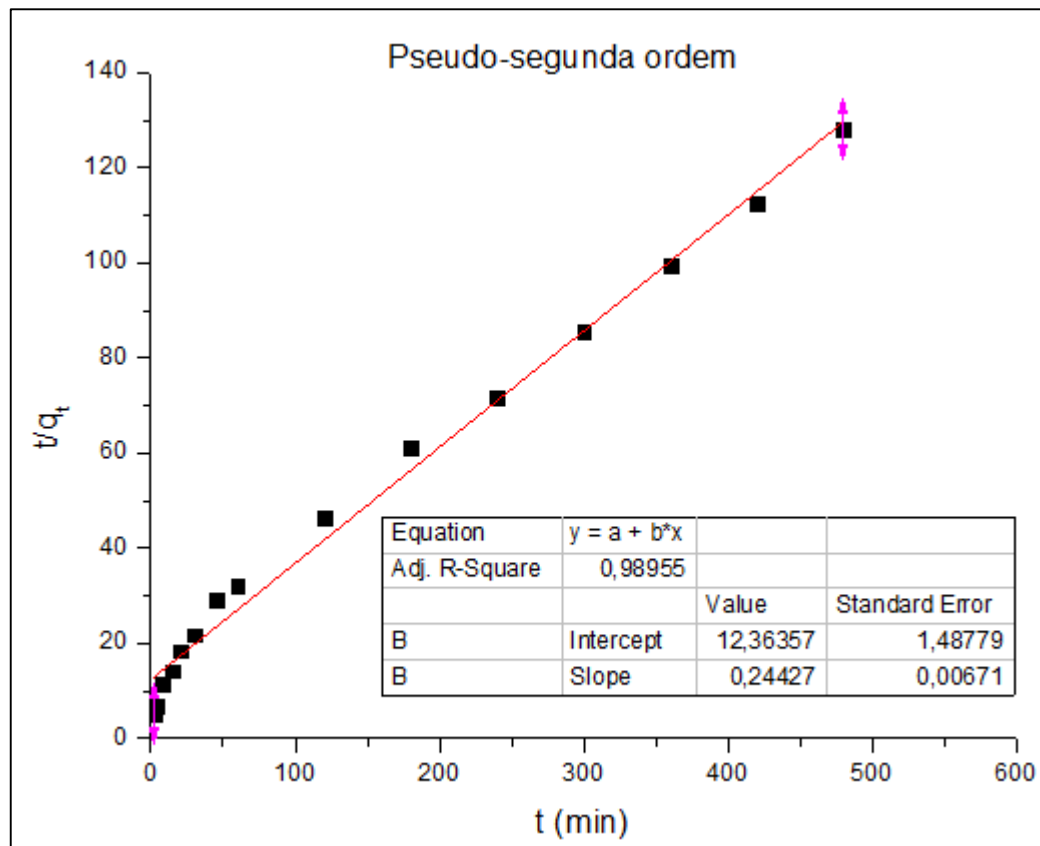
As Figuras 19, 20 e 21 apresentam as representações gráficas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. Os gráficos foram plotados com os dados experimentais apresentados na Tabela 11 segundo as linearizações das Equações 10, 12 e 13.

Figura 19 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem



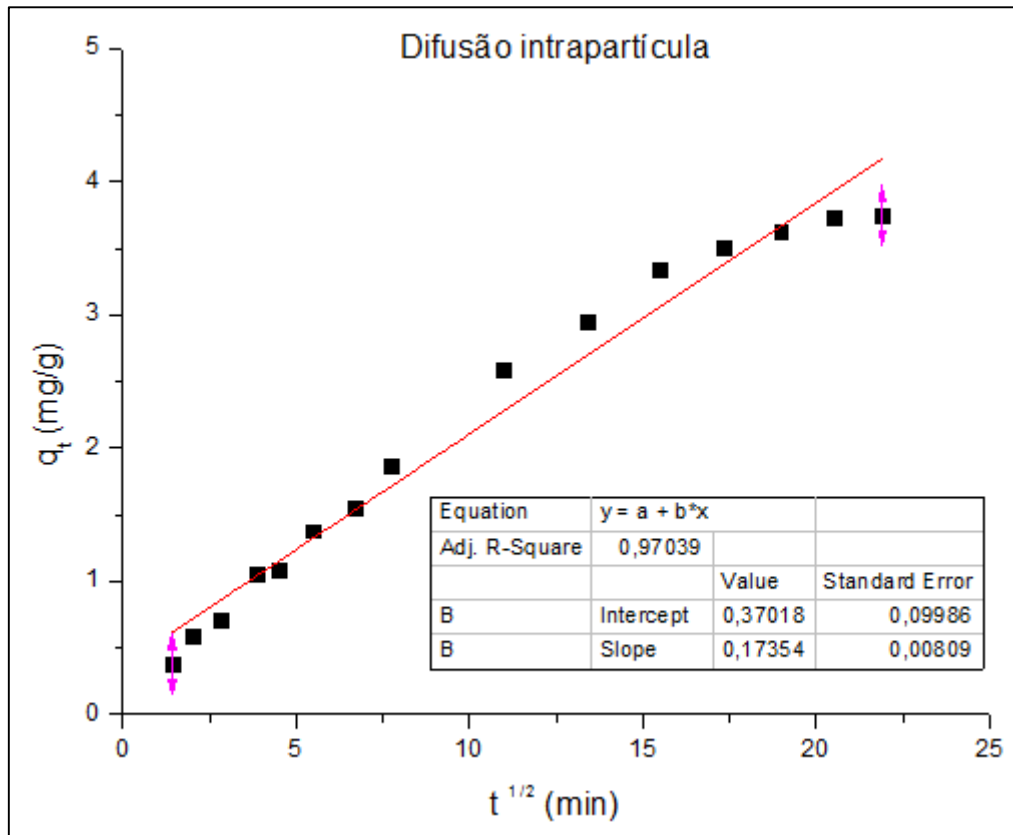
Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 20 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 21 – Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de difusão intrapartícula



Fonte: AUTORAL, 2019.

Os dados experimentais se ajustaram bem as linearizações dos modelos estudados, mas, o melhor resultado foi observado na

Figura 19, para o modelo de pseudo-primeira ordem, que apresentou um ordenamento mais regular ao longo da reta com um R^2 de 0,995.

Com a equação da reta, foi possível determinar os parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem

k (min^{-1})	q_e (mg/g)
0,00907	3,28

Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da Tabela 12, observa-se que o valor para a capacidade de adsorção foi de 3,28 mg/g segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Este valor está coerente com os resultados obtidos, se aproximando com o resultado do ensaio 10 da isoterma de adsorção apresentado na Tabela 8, que operou nas mesmas condições da cinética de adsorção no tempo de 5 horas, com um valor de 3,17 mg/g de capacidade de adsorção. Assim, pode-se considerar que 5 horas de adsorção é suficiente para atingir o equilíbrio do sistema em estudo.

5. CONCLUSÕES

É evidente o impacto econômico, ambiental, social e científico que o estudo realizado com bioadsorventes apresenta. Uma alternativa frente aos métodos de minimização utilizados para com o efeito destruidor que o descarte de efluentes industriais apresenta. O aproveitamento das carapaças do crustáceo em estudo, abundantemente descartadas, como bioadsorvente apresenta-se como uma forma simples, fácil e barata de tratamento de efluentes industriais tóxicos, prejudiciais à fauna e flora. Os resultados mostram-se satisfatórios e os procedimentos utilizados são de fácil operação, trazendo um benefício não somente ambiental mas também social, uma vez que o equilíbrio ecológico é condição *sine qua non* para a sobrevivência da comunidade.

A partir da análise de Difração de raios-X (DRX) foi possível observar uma grande quantidade de cálcio, proveniente da calcita (CaCO_3), confirmadas pela maior percentagem deste componente, em forma de óxido, pela Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX). A presença da quitina e quitosana foram identificadas pela Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR) e a sua estrutura lamelar, característica da matriz quitina-proteína, observada pela Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Assim, o exoesqueleto do caranguejo *Ucides cordatus*, utilizado em forma de pó, com 42 mesh, apresenta-se como um promissor bioadsorvente de baixo custo, devido a presença dos materiais caracterizados (carbonato de cálcio, quitina e quitosana) que compõem a sua matriz, conhecidos na literatura pelos excelentes resultados de capacidade de adsorção.

Os ensaios de adsorção realizados com a matriz do planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, apresentaram ótimos resultados, todos com percentuais de remoção acima de 70%. O melhor resultado foi de 92,11% de remoção, apresentado nas menores condições de concentração inicial do efluente sintético e pH, 20 ppm e 5, respectivamente. Estes resultados foram analisados pelo software Statistica 7.0, mostrando que houve influência significativa, a 90% de confiança, apenas da variação da concentração inicial do efluente sintético; este resultado foi comprovado através do gráfico de Pareto e a superfície de resposta gerada permitiu uma visualização tridimensional do processo estudado.

A isoterma de adsorção, a temperatura ambiente, apresentou a maior capacidade de adsorção de 3,17 mg/g a partir de uma concentração inicial de efluente sintético de 100 ppm. O modelo que melhor representou este processo foi o de Freundlich com valor de R^2 igual a 0,95.

Os ensaios cinéticos apresentaram um tempo de equilíbrio de 420 minutos, com capacidade de adsorção no equilíbrio igual a 3,73 mg/g. A modelagem cinética apresentou um maior ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, com R^2 de 0,995 e capacidade de adsorção de 3,28 mg/g, se aproximando do valor obtido na isoterma de adsorção realizado em 5 horas, concluindo que este tempo é suficiente para atingir o equilíbrio do sistema em estudo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um planejamento experimental variando a granulometria das partículas do caranguejo;
- Realizar análise de área superficial para cada granulometria estudada;
- Observar a influência de outros parâmetros como temperatura, agitação e relação volume/massa de adsorvente;
- Obter a quitosana por tratamento químico a partir das carapaças em estudo e realizar uma análise comparativa de remoção entre estes.
- Realizar uma análise comparativa de remoção entre o pó do caranguejo em estudo com o carbonato de cálcio comercial.

7. REFERÊNCIAS

- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- ALBERS, A.P.F *et al.* **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de raios-X**. The Scientific Electronic Library Online. *Cerâmica* 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.
- ARAUJO, A.J.P. **Utilização de Caranguejo e Sisal como Bioadsorventes na Remoção de Óleo**. 2017. 72f. Monografia – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB.
- ATKINS, P; Paula, J. **Físico-química**, vol 3. 7ª ed. LTC. 2002.
- BARKA, N.; OUZAOUIT, K.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. E. **Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions**. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013, 44, 52–60.
- CASTILHO-WESTPHALL, G. G. *et al.*, **Estado da Arte das Pesquisas com o Caranguejo-Uçá, *Ucides cordatus***. *Archives of Veterinary Science*, v.13, n.2, p. 151-166, Curitiba, Paraná, 2008.
- CECHETTI, R. *et al.*, **Utilização de Adsorventes Alternativos de Baixo Custo Para a Remoção de Corantes Têxteis**, In: Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 2010, Paraná (Anais do II ENDICT), Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, p.2.
- CHEN P.-Y., LIN A.Y.M., MCKITTRICK J., MEYERS M.A. Structure and mechanical properties of crab exoskeletons. *Acta Biomaterialia*, 4: 587–596, 2008.
- CIRILLO, E.M. **A influência de competências de gestão e habilidades na sobrevivência de micro e pequenas empresas – um estudo do apl de confecções de Cerquilha e Tietê**. 2007. 107 f. Dissertação (Programa de Mestrado em Administração e Liderança) - Universidade de Santo Amaro. São Paulo.
- COCHRANE, E. L., LU, S., GIBB, S. W., VILLAESOUSA, I., **A comparison of lowcost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous medie**, *J. Hazardous Materials*, B 137, 198-206, 2006.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Brasília, 2011.
- CUNHA, B.S. **Utilização de Biossorventes Alternativos na Remoção de Corantes Têxteis**. 2014. Monografia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira – Paraná.
- DEOLIN, M. H. S. *et al.*, **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. In: VII EPCC Encontro Internacional de Produção Científica, Paraná, 2013. Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf. Acesso: 26 set. 2017.

DILLAMAN, R.; HEQUEMBOURG, S.; GAY, M. Early Pattern of Calcification in the Dorsal Carapace of the Blue Crab, *Callinectes sapidus*. *Journal of Morphology*, 263: 356–374, 2005.

EVORA, M.C. *et al.* **Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada**. The Scientific Electronic Library Online. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 60-68, 2002.

FERREIRA, R. V. P. **Aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos**. Dissertação (Doutorado em Tecnologia Nuclear). IPEN – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756

FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosana extraídas dos rejeitos da indústria pesqueira da região de Cananéia – SP**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes têxteis**. Scielo. Araraquara – SP, 31 de março de 1999.

HO, Y. S. e MCKAY. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents**. *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, 76, B, November, 1998.

IGNACHEWSKI, F. *et al.* **Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺**. The Scientific Electronic Library Online. *Química Nova*, São Paulo, 2010.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. *et al.* **Adsorption of dyes on activated carbon**. *Materials*, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso: 19 mar. 2019.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 2º ed, Editora UNICAMP, Campinas, SP. 2003.

PAVIA, D. L. *et al.*, **Introdução à Espectroscopia** – Tradução da 4ª edição norte-americana, 2010.

PINHEIRO, M. A. A. *et al.*, **Avaliação do Caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Decapoda: Ucididae)**. Cap.33: p. 441-458. In: Pinheiro, M. & Boss, H. (Org.). Livro

Vermelho dos Crustáceos do Brasil: Avaliação 2010-2014. Porto Alegre, RS, Sociedade Brasileira de Carcinologia – SBC, 466p, 2016.

PIZATO, E. **Avaliação da capacidade de remoção de corante têxtil pelo fungo *Lasiodiplodia Theobromae* MMPI em efluente sintético e industrial.** 2013. 101 f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 9 setembro 2013. Pato Branco - Paraná.

RAZ S., WEINER S., ADDADI L. **Formation of high magnesian calcites via an amorphous precursor phase: possible biological implications.** Adv Mater, 2000: 38–42. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291521-](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291521-4095%28200001%2912%3A1%3C38%3A%3AAID-ADMA38%3E3.0.CO%3B2-I)

4095%28200001%2912%3A1%3C38%3A%3AAID-ADMA38%3E3.0.CO%3B2-I. Acesso: 22 abr. 2019.

ROER, R. e DILLAMAN, R. **The Structure and Calcification of the Crustacean Cuticle.** Amer. Zool., 24: 893-909, 1984. Disponível em: http://www.bio.umass.edu/biology/kunkel/pub/lobster/PDFs/Roer_CutCalc-AmZool1984.pdf. Acesso: 23 fev. de 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANTOS, S.C.R. **Adsorção de Corantes Têxteis em Materiais Naturais e Residuais de Matriz Inorgânica.** 2009. 218 f. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica. Porto, 2009.

SILVA, A.C.O. **Estudo de Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 com quitosana e seus derivados.** 2017. 163f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Alagoas. Maceió.

TOLEDO, T.V. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por adsorção em hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente modificada e sua aplicação no tratamento de efluente de galvanoplastia.** 2014. 160f. Tese (Programa de Pós-Graduação). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

WEBER JR., W.J., MORRIS, J.C. AND SANIT, J. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.** Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers, 89, 31-38. 1963.

WEINER S. AND DOVE P.M. **An Overview of Biomineralization Processes and the Problem of the Vital Effect.** Rev. Mineral, Geochem., 54: 1–29, 2003. Disponível em: <http://eps.mcgill.ca/~jeannep/eps/EPSC644/Weiner%20and%20Dove%20Overview%20Biomineralization.pdf>. Acesso: 22 abr. 2019.