



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

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL
REACTIVE BLUE 222**

JOÃO PESSOA

2019

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

TRABALHO FINAL DE CURSO:

Otimização do processo de biossorção de corante têxtil Reactive Blue 222

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do curso de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Professora Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa

João Pessoa

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P475o Pessoa, Maria Eduarda Araújo.

Otimização do processo de biossorção de corante têxtil
Reactive Blue 222 / Maria Eduarda Araújo Pessoa. - João
Pessoa, 2019.
83 f.

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

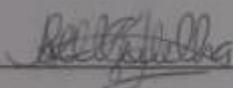
1. biossorventes, otimização, corante, caranguejo uçá.
I. de Sousa, Karla Silvana Menezes Gadelha. II. Título.

UFPB/BC

MARIA EDUARDA ARAÚJO PESSOA

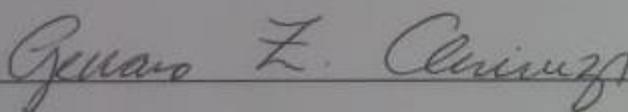
Otimização do processo de biossorção de corante têxtil Reactive Blue 222

Trabalho aprovado em 18 / 03 / 19



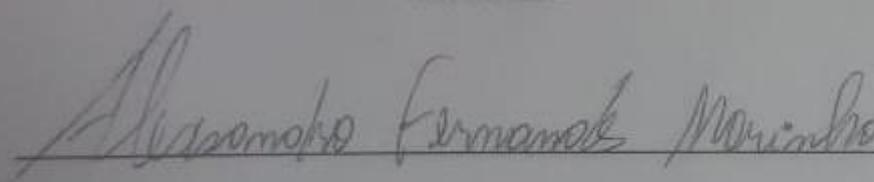
Prof. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa (UFPB/CT/DEQ)

Orientador



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

Examinador



Prof. Dr. Alexandro Fernandes Marinho (FASER/PB)

Examinador (externo)

João Pessoa

2019

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter firme para alcançar os meus propósitos.

Aos meus pais, Rachel Lima C. B. Araújo e Ricardo Antônio D. Pessoa, pelo amor, zelo, incentivo, jamais hesitando em investir na minha educação. Todas as conquistas são nossas!

Aos meus irmãos, Matheus e Maria Gabriella, pela compreensão e estímulo para não desistir.

Aos meus familiares, que sempre confiaram no meu potencial e transmitem muita energia positiva para meu sucesso profissional.

Aos amigos, Cecília, Arthur, Silvia, Thayssa, Vanessa, Hellen, Dany, Yasmin e Gabi por toda torcida e apoio ao longo da vida.

À amiga, Maria Clara, pela amizade, conselhos, ensinamentos e paciência, ao longo de toda essa caminhada juntas. Suas experiências e apoio foram primordiais para a conclusão desse trabalho.

A José Cavalcante de Queiroz Neto, pela dedicação, conselhos e amizade, auxiliando, principalmente, na criação do protótipo do reator.

À minha orientadora, Professora Dr.^a Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa, pelo carinho, orientação e suporte.

Ao Professor Dr. Genaro Zenaide Clericuzi, por aceitar compor a Banca Examinadora e por sua disposição em ajudar.

Ao Técnico do Laboratório de Reatores Químicos, Dr. Alexsandro, supervisor de Estágio, pelo auxílio, pelos conselhos e ensinamentos.

RESUMO

Nos últimos anos, vem crescendo o interesse e a necessidade de aplicar um tratamento adequado para os efluentes gerados, principalmente pelas indústrias. Para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos, diversas técnicas de tratamento de efluentes têm sido desenvolvidas. Dentre elas, a biossorção apresenta-se como uma alternativa econômica e sustentavelmente viável por se tratar de uma técnica simples, de baixo custo, alta eficiência e por minimizar a utilização de produtos químicos. Diante desse cenário, neste trabalho, o pó de crustáceo, a partir das carapaças de caranguejo uçá (*Ucides cordatus*), foi utilizado como um bioadsorvente para a remoção do corante reativo *blue quimifix bf 115%* (Reactive Blue 222), utilizado e cedido pela empresa Matesa Têxtil – JP/PB. Foi feita uma otimização da operação em banho finito para um sistema de Reator de mistura, realizando um *scale-up* de 12 vezes, para a massa de adsorvente e para o volume de solução. O adsorvente foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDX), Adsorção física de N₂ e Ponto de Carga Zero (PCZ). Realizou-se um estudo através de um planejamento fatorial de 2² com 2 pontos centrais, considerando como variáveis a temperatura e o diâmetro de partícula, apresentando, por fim, um percentual de remoção de 76,44% para as condições de 35°C e 42 mesh. Os ensaios isotérmicos, realizados a 25°C, 35°C e 45°C, permitiram a aplicação de diversos modelos, sendo o de Sips o que melhor descreve o comportamento do sistema, nas três temperaturas. As análises termodinâmicas possibilitaram concluir que se trata de um processo não espontâneo, exotérmico e quimiss. Os ensaios cinéticos demonstraram que o equilíbrio ocorre num tempo de 420 min, para as três temperaturas, sendo considerado o modelo de pseudossegunda ordem àquele que melhor se aplica aos dados experimentais. O sistema de Reator de mistura mostrou desempenho satisfatório, tendo importante aplicabilidade nesse tipo de estudo.

Palavras-chave: biossorventes, otimização, corante, caranguejo uçá.

ABSTRACT

In recent years there has been an increase in the interest and need to properly treat wastewater, mainly from industry. To minimize the environmental impact of improper waste disposal, various wastewater treatment techniques have been developed. Among these, biosorption is an economical and sustainable alternative as it is a simple, inexpensive and highly efficient technique and minimizes the use of chemicals. In view of this scenario, in this work, Uçá crab armor crustacean powder (*Ucides cordatus*) was used as the bioadsorbent to remove the reactive blue chemifix with 115% dye (Reactive Blue 222) and supplied by Matesa Textil-JP / PB. The finite bath operation was optimized for a mixed reactor system by scaling the adsorbent mass and solution volume 12-fold. The adsorbent was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). N₂ at 77 ° C and zero load point (PCZ). A study was conducted by a factorial design of 22 with 2 central points, taking into account as variables the temperature and the particle diameter, which finally gave a removal percentage of 76.44% for the conditions of 35 ° C and 35 ° C 42 mesh. The isothermal tests conducted at 25 ° C, 35 ° C and 45 ° C allowed the use of several models, with Sips best describing the behavior of the system at the three temperatures. Thermodynamic analysis suggested that this is a non-spontaneous and exothermic process. The kinetic assays showed that the equilibrium for the three temperatures occurs in a period of 420 minutes and is considered to be the second-order model best suited for the experimental data. The mixed reactor system performed satisfactorily and had important applicability to this type of study.

Keywords: bioadsorbents, optimization, dye, crabs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cadeia Produtiva Têxtil.....	17
Figura 2 – Mecanismo de tingimento de fibra com corante ácido	19
Figura 3 – Classificação tintorial dos corantes têxteis	20
Figura 4 – Estrutura molecular do corante Reactive Blue 222.....	21
Figura 5 – Estrutura da Quitosana	24
Figura 6 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	25
Figura 7 – Classificação para isotermas	26
Figura 8 – Classificação de isotermas pela IUPAC.....	28
Figura 9 – Carapaças do caranguejo-uçá em solução de NaHCO ₃	37
Figura 10 – Carapaças de caranguejo uçá secas.....	38
Figura 11 – Esquema de funcionamento de espectrofotômetro de Transformada de Fourier..	39
Figura 12 – Absorções de grupo funcionais (cm ⁻¹).	39
Figura 13 – Classificação dos materiais adsorventes porosos.....	41
Figura 14 – Sistema de agitação desenvolvido para estudos de adsorção.....	43
Figura 15 – Sistema de operação utilizado.....	44
Figura 16 – Sistema em operação.....	45
Figura 17 – Ponto de carga zero (Pcz) do caranguejo uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	48
Figura 18 – Análise FT-IR do caranguejo uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	49
Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura do caranguejo <i>Ucides cordatus</i> a 42 mesh.	51
Figura 20 – Análise DRX para o caranguejo uçá (<i>Ucides Cordatus</i>).	52
Figura 21 – Isoterma de adsorção do caranguejo uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	53
Figura 22 – Curva de calibração da solução sintética de corante Reactive Blue 222.	54
Figura 23 – Pré e pós tratamento do Planejamento Experimental.....	56
Figura 24 – q_e versus C_e , nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.	58
Figura 25 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 25°C.....	60
Figura 26 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 35°C.....	61
Figura 27 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 45°C.....	61
Figura 28 – $\ln K_{ads}^{m\u00e9dio}$ versus $1/T$	63
Figura 29 – C_e versus t , nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.	67
Figura 30 – q_e versus t , nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.....	67
Figura 31 – $\ln(q_e - q_t)$ versus t , para o modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.....	68
Figura 32 – t/q_t versus t , para o modelo linearizado de pseudossegunda ordem.	69

Figura 33 – q_t versus $t^{0.5}$, para o modelo linearizado de difusão intrapartícula.....	69
Figura 34 – $\ln k_2$ versus $1/T$	71
Figura 35 – $1/q_e$ versus $1/C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Langmuir.	81
Figura 36 - $\log q_e$ versus $\log C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Freundlich.....	82
Figura 37 - q_e versus $\ln C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Temkin.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do corante Reactive Blue 222	21
Tabela 2 – Descrição das isotermas pela classificação da IUPAC.....	28
Tabela 3 – Condições de operação antes e após <i>scale-up</i>	43
Tabela 4 – Planejamento fatorial $2^2 + 2$ pontos centrais	44
Tabela 5 – Descrição do planejamento utilizado experimentalmente	45
Tabela 6 – Análise EDX para caranguejo uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	50
Tabela 7 – Parâmetros da curva de calibração obtidos pela equação da reta	54
Tabela 8 – Resultados do Planejamento Experimental $2^2 + 2$ pontos centrais.....	55
Tabela 9 – Resultados da Isoterma de adsorção a 25°C.....	56
Tabela 10 – Resultados da Isoterma de adsorção a 35°C.....	57
Tabela 11 – Resultados da Isoterma de adsorção a 45°C.....	57
Tabela 12 – Parâmetros para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.	59
Tabela 13 – Constantes da equação polinomial obtida pelo gráfico $\ln K_{ads}^{m\u00e9dio}$ versus $1/T$	63
Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.....	64
Tabela 15 – Dados cinéticos para temperatura de 25°C.....	65
Tabela 16 – Dados cinéticos para temperatura de 35°C.....	65
Tabela 17 – Dados cinéticos para temperatura de 45°C.....	66
Tabela 18 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de pseudoprimeira ordem pela equação da reta.	70
Tabela 19 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de pseudossegunda ordem pela equação da reta.	70
Tabela 20 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de difusão intrapartícula pela equação da reta.	70
Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudossegunda ordem.	71
Tabela 22 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado da equação de Arrhenius.	72
Tabela 23 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 25°C.....	79
Tabela 24 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 35°C.....	79
Tabela 25 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 45°C.....	79
Tabela 26 – Valores encontrados para o K_e nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.....	80

Tabela 27 – Coeficientes da equação da reta e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin linearizados.	83
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	Objetivos	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Motivação ambiental	16
3.2	Indústria têxtil	16
3.3	Corantes	18
3.4	Adsorção	21
3.4.1	Fatores que influenciam a adsorção	22
3.4.2	Bioadsorventes	23
3.4.3	Quitosana	24
3.5	Equilíbrio de Adsorção	24
3.5.1	Isoterma de Adsorção	25
3.5.2	Análise termodinâmica	32
3.6	Cinética de adsorção	33
3.6.1	Modelo de pseudoprimeira ordem	33
3.6.2	Modelo de pseudossegunda ordem	33
3.6.3	Modelo de difusão intrapartícula	34
3.6.4	Equação de Arrhenius	34
3.7	Análise de regressão e funções de erro	35
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
4.1	Preparação e caracterização do material adsorvente	37
4.1.1	Ponto de Carga Zero (PCZ)	38
4.1.2	Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	38
4.1.3	Análise por Difractometria de Raios-X (DRX)	39
4.1.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.1.5	Análise por Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDX)	40

4.1.6	Adsorção física de N ₂	40
4.2	Preparo das soluções sintéticas com o corante	41
4.3	Curva padrão (ou de calibração)	42
4.4	Descrição do Sistema utilizado	42
4.5	Planejamento Experimental	44
4.6	Parâmetros da adsorção	45
4.7	Equilíbrio de Adsorção	46
4.8	Cinética de Adsorção	47
5	RESULTADOS	48
5.1	Preparação e caracterização do material adsorvente	48
5.1.1	Ponto de Carga Zero (PCZ)	48
5.1.2	Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	49
5.1.3	Análise de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDX)	50
5.1.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.1.5	Análise por Difratometria de Raio X (DRX)	52
5.1.6	Adsorção Física de N ₂	52
5.2	Curva padrão (ou de calibração)	53
5.3	Planejamento Experimental	55
5.4	Equilíbrio de Adsorção	56
5.4.1	Isoterma de Adsorção	56
5.4.2	Modelos de Isotermas	58
5.4.3	Parâmetros termodinâmicos	62
5.5	Cinética de Adsorção	64
5.5.1	Modelos Cinéticos	68
5.5.2	Parâmetros da Equação de Arrhenius	71
6	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICES	79
	Apêndice A	79
	Apêndice B	80

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos representa uma das grandes preocupações dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Os processos industriais contribuem significativamente para esse fenômeno, surgindo, assim, a necessidade de implantar medidas capazes de sanar esse problema.

Uma rede têxtil completa vai desde a produção das fibras até os desfiles de moda, compreendendo todos os processos industriais – fiação, tecelagem, beneficiamento, confecção, varejo. Diante desse cenário, o Brasil é o detentor da maior cadeia têxtil integrada do Ocidente, de acordo com os dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2017).

Efluentes gerados pela indústria têxtil possuem composição e concentração variadas, a depender do tipo de processo utilizado; mais comumente, sua composição é de sais orgânicos, ácidos e bases e apresentam forte coloração, devido aos corantes empregados. Além do volume excessivo de água utilizado na cadeia produtiva, há também uma alta geração de contaminantes, especialmente devido à presença dos corantes, que apresentam alto grau de toxicidade (FREIRE *et al*, 2018).

O uso expressivo de corantes sintéticos tem gerado grandes volumes de efluentes contaminados por esses compostos orgânicos. A problemática do despejo incorreto de efluentes carregados de corantes nos corpos d'água vai além do aspecto visual, uma vez que também afeta o desenvolvimento da vida aquática. A presença de corantes nas águas dificulta a penetração da luz solar, promovendo um retardamento no processo de fotossíntese. (KUNZ, PERALTA-ZAMORA, MORAES & DURÁN, 2002).

As resoluções de nº 430/2011 e de nº 357/2005 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - dispõem sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gerenciar o lançamento de efluentes em corpos de água. Dentre as condições estabelecidas, pode-se encontrar: pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura, ausência de materiais flutuantes, dentre outras determinações.

Diversos métodos físicos e químicos são utilizados no tratamento de efluentes contaminados com corantes, tais como adsorção, eletroquímica, precipitação química, ozonização, separação por membranas seletivas e processos biológicos, sendo os processos de sorção o mais apropriado e utilizado (FREIRE *et al*, 2018).

Destarte, o presente estudo, ciente das necessidades de implementar métodos e técnicas capazes de minimizar os impactos ambientais com baixo custo, tem como função contribuir para a temática de tratamento de efluentes utilizando a adsorção com materiais biossorbentes para remoção de corantes. Outro importante fator é a logística reversa devido ao reaproveitamento de materiais que, muitas vezes, são inutilizados e descartados como resíduos sólidos, a exemplo do caranguejo uçá.

2 Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar um sistema, formado por um Reator de mistura e banho termostaticado, a fim de otimizar estudo de biossorção anteriormente realizado em banho finito.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar, com aumento de escala de 12 vezes, o sistema do Reator de mistura e banho termostaticado para reproduzir o melhor resultado obtido - em termos do percentual de remoção - em estudo anterior em banho finito.
- Ensaios de adsorção fundamentados em um planejamento fatorial $2^2 + 2$ pontos centrais, verificando a influência do diâmetro de partícula (mesh) e temperatura na porcentagem de remoção do corante pelo bioadsorvente.
- Caracterização do bioadsorvente, através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectrometria de Raios-X por dispersão em Energia (EDX), Ponto de Carga Zero (PCZ) e Método de BET.
- Isotermas e cinética de adsorção, analisadas nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45 °C.
- Determinação dos parâmetros termodinâmicos;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MOTIVAÇÃO AMBIENTAL

Nos últimos tempos, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, influenciados, principalmente, pelo descontrolado crescimento populacional e pelo aumento da atividade industrial; a problemática têm atingido dimensões catastróficas, refletida através de alterações na qualidade do solo, do ar e da água (KUNZ; PERALTA-ZAMORA; MORAES; DURÁN, 2002). Os processos industriais contribuem significativamente e, dentre as várias fontes de contaminação, existem as indústrias têxteis com a sua grande geração de efluentes que contém elevada carga poluente.

Uma forte característica da produção têxtil é o uso elevado de volumes de água resultando na geração de diversos resíduos e compostos tóxicos. Principalmente após as etapas de lavagem e tingimento, os efluentes líquidos resultantes desses processos possuem uma diversidade e complexidade química pela presença de corantes, compostos orgânicos e inorgânicos. 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).

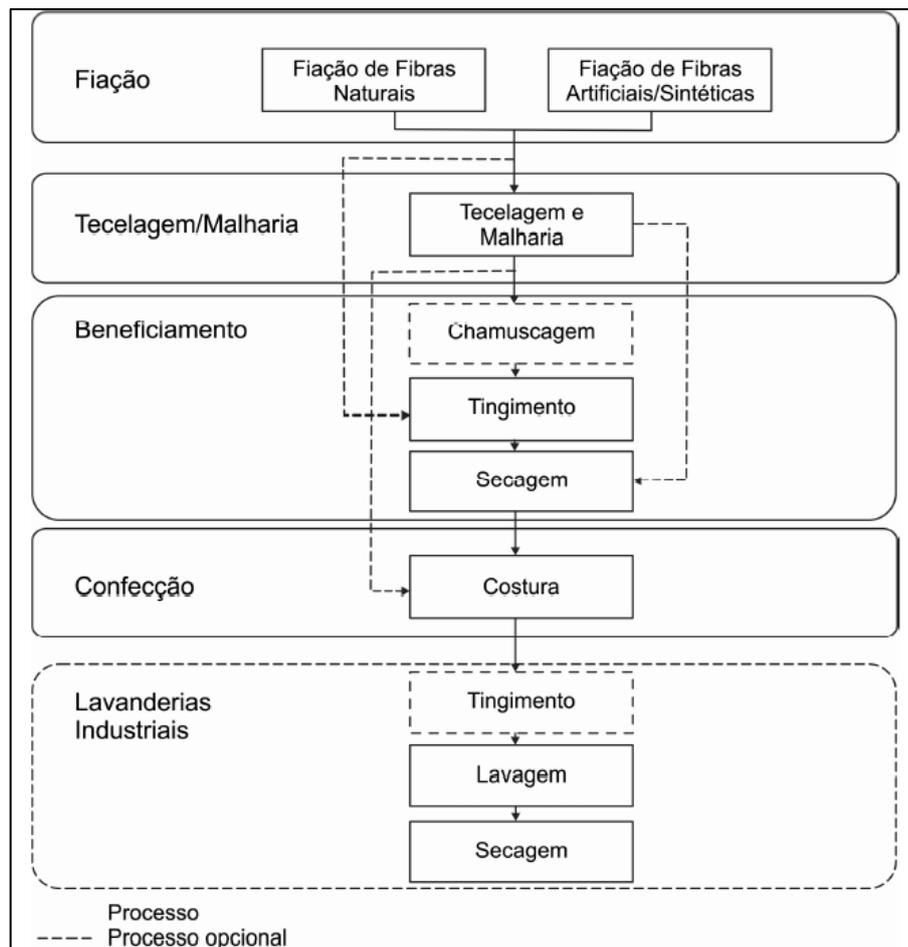
Assim sendo, cresce a necessidade e a preocupação quanto ao uso racional da água nesse setor industrial, sendo foco de muitos estudos a fim de manter a sustentabilidade ambiental e reduzir os custos para a indústria. Além disso, o reaproveitamento de resíduos representa, portanto, uma importante estratégia no que tange a diminuição da extração de recursos naturais e na redução do acúmulo de resíduos em lixos e aterros sanitários, como também representa uma solução alternativa e econômica para o tratamento de efluentes contaminados por corantes (ANTUNES *et al.*, 2018).

3.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional e tem servido de alicerce no desenvolvimento da política industrial, bem como de diversas outras atividades industriais no Brasil, que fornecem insumos direta ou indiretamente a mesma. Caracteriza-se por um setor industrial que utiliza as mais diversas tecnologias, processos e matérias-primas, englobando fibras de origem animal e vegetal, fibras sintéticas, corantes, pigmentos e produtos químicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Uma forma de qualificar o setor têxtil e delimitar uma abordagem temática é dividindo o processo de produção em quatro grupos homogêneos de processos ou etapas produtivas. Dentre eles: fiação, tecelagem ou malharia, beneficiamento e confecção. Há ainda a presença de uma etapa opcional que é das lavanderias industriais (KROEFF; TEIXEIRA, 2012), como está esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Cadeia Produtiva Têxtil



Fonte: CNI, 2010 apud KROEFF; TEIXEIRA, 2012.

A arte de colorir fibras é milenar sendo, a princípio, efetuada com corantes naturais e de forma rudimentar – técnica que persiste até hoje em alguns países do oriente. Atualmente, a disponibilidade e variedade comercial de corantes são enormes. Também há tecnologia de ponta nos equipamentos de beneficiamentos têxteis, com controle de processos sendo efetuados através de softwares, otimizando tempo e garantindo reprodutibilidade (ROSA, 2013).

O beneficiamento merece atenção pela grande quantidade de efluentes líquidos com concentração elevada de corantes que podem causar impactos ao meio ambiente. Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas anteriores (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os processos de tingimento chegam a consumir mais de 100 litros de água por quilo de material processado, considerando-se todas as etapas de beneficiamento, sendo que 80 % deste volume costuma ser descartado como efluente (VAJNHANDL *et al*, 2014 apud RIBEIRO; AGUIAR, 2018).

3.3 CORANTES

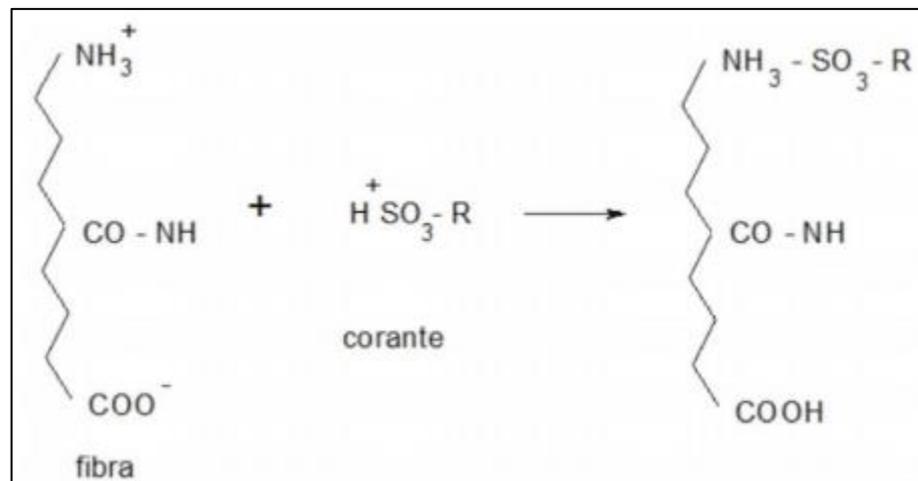
Até metade do século XIX, todos os corantes eram obtidos a partir de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores e de substâncias extraídas de animais. Apesar da indústria de corantes têxteis ser oriunda da Europa desde o século XVI, só em 1856 foi descoberto o primeiro corante sintético, na Inglaterra. (KUNZ; PERALTA-ZAMORA; MORAES; DURÁN, 2002).

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas, somente no Brasil (KUNZ; PERALTA-ZAMORA; MORAES; DURÁN, 2002).

Os corantes são compostos químicos orgânicos capazes de absorver luz visível seletivamente. A sua coloração é devido à absorção da radiação em comprimento de onda na região espectral do visível (SÁ, 2008 apud RAFAEL, 2016).

Em sua estrutura molecular encontram-se dois componentes principais: o grupo funcional, que permite a fixação nas fibras dos tecidos e o grupo cromóforo, responsável pela cor. Geralmente, utiliza-se uma solução aquosa para permitir a fixação da molécula do corante às fibras, que interagem a partir de ligações de quatro tipos: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações de Van der Waals e ligações covalentes (BARBOSA, 2018).

Figura 2 – Mecanismo de tingimento de fibra com corante ácido



Fonte: FREIRE *et al*, 2018.

Os corantes presentes nos efluentes, resultado principalmente das operações de tingimento, quando descartados sem nenhum tratamento, interferem na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água, prejudicando a atividade fotossintética das plantas e a atividade respiratória da fauna desse ecossistema (SILVA *et al*, 2018).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Classificação tintorial dos corantes têxteis

CORANTE	APLICAÇÃO		SOLUBILIDADE EM ÁGUA	MODO DE DISSOLUÇÃO
	PRINCIPAL	SECUNDÁRIA		
Direto	Celulósicas	Nitrogenadas	Solúvel	Água à fervura
Reativo				Água na temperatura de aplicação do corante pelo processo por batelada
À tina		PES e CV	Insolúvel	Dispersão aquosa a 60 °C
Ao enxofre		CV		Dispersão aquosa a 60 °C, preferencialmente com o banho de tingimento
Dispersos	PES e CA	PA		Dispersão aquosa a 60 °C
Ácidos	Nitrogenadas	-	Solúvel	Água à fervura
Básicos	PAC	-		Adição de 0,7 mL de ácido acético para cada grama de corante, seguido de adição de água a fervura
Pigmentos	Todas as fibras		Insolúvel	Dispersão aquosa a frio
Azóicos	Celulósicas	-		Copulação entre um álcool aromático e um sal diazônio, com diluições diferenciada para ambos.

Fonte: SALEM, 2011 apud ROSA, 2013.

A classe de corantes reativos é a atualmente mais produzida e comercializada. Possuem a capacidade de tingir e estampar fibras celulósicas, além de seda, lã e poliamida, em casos específicos. Apresenta boa solidez aos tratamentos úmidos, variedade de disponibilidade e versatilidade na aplicação (ROSA, 2013).

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. A molécula do corante reativo possui na sua estrutura, além do grupo cromóforo, um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico e um grupo reativo que reage quimicamente para formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. A ligação pode ocorrer entre um átomo de carbono da molécula do corante e outro átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre da fibra têxtil. Os principais corantes dessa classe contêm a

função azo e antraquinona, como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, como grupos reativos (KIMURA *et al*, 1999 & GUARATINI; ZANONI, 2000).

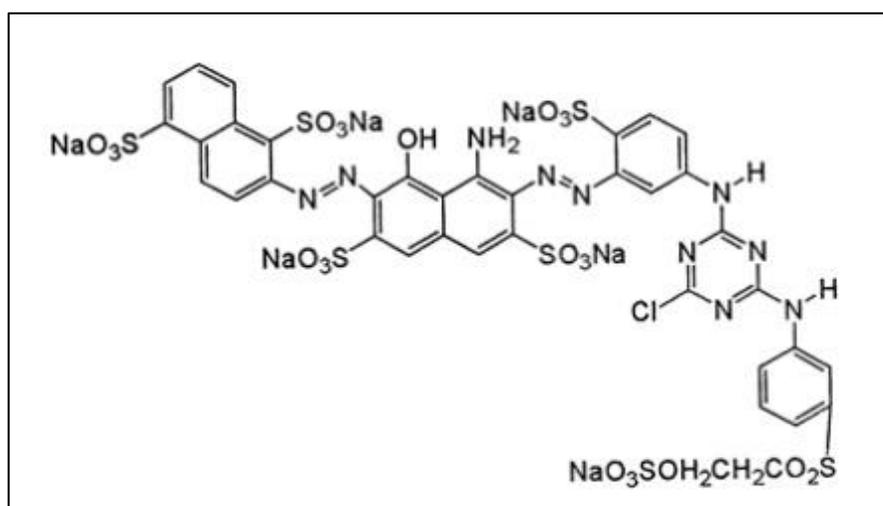
Um exemplo de corante reativo é o Reactive Blue 222, com estrutura apresentada na Figura 4 e propriedades dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do corante Reactive Blue 222

Fórmula molecular	$C_{37}H_{23}ClN_{10}Na_6O_{22}S_7$
Filtro(λ)	614 nm
Número CAS	93051-44-6

Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 4 – Estrutura molecular do corante Reactive Blue 222



Fonte: Chemical Book¹.

3.4 ADSORÇÃO

A contaminação química da água pela presença de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos.

O tratamento de efluentes contendo corantes é geralmente feito através de métodos tradicionais, como a precipitação química e filtração, tratamento eletroquímico, oxidação ou redução, troca iônica ou evaporação. Os elevados custos, a geração secundária de poluentes e a ineficiência na remoção dos diversos tipos de corantes existentes trazem a adsorção como

¹ Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7875805_EN.htm. Acesso: 02 set. 2019.

um método alternativo que vem sendo bastante estudado diante de sua simplicidade, eficiência na remoção e baixo custo, especialmente quando se utiliza biomassa. (HAMEED; KRISHNI; SATA, 2009). A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Essa operação pode ser classificada, de acordo com a natureza das forças envolvidas, em dois tipos: adsorção física química. Na adsorção física (também chamada fisissorção) há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o substrato. A energia liberada quando uma molécula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Valores típicos de entalpias de adsorção para a adsorção de natureza física estão na faixa de até -20 kJ mol^{-1} . Na adsorção química (também chamada quimissorção) as moléculas (ou átomos) se adsorvem à superfície por ligações químicas (usualmente covalentes), havendo compartilhamento de elétrons. A entalpia da adsorção química é muito mais negativa do que a da adsorção física e os valores representativos estão na faixa de -200 kJ mol^{-1} . A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (ATKINS; PAULA; SMITH, 2018).

3.4.1 Fatores que influenciam a adsorção

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção desde a área superficial e as propriedades do adsorvente e do adsorvato até a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante uma vez que a capacidade e a taxa de adsorção são influenciadas pela área superficial específica, porosidade,

volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Outro fator importante e que deve ser considerado é o efeito da temperatura, uma vez que esta influi na constante de velocidade de adsorção, a depender da etapa limitante do processo. Um aumento na temperatura pode gerar um aumento da energia cinética do meio e provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004 apud NASCIMENTO *et al*, 2014).

A influência do pH diz respeito ao grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (NASCIMENTO *et al*, 2014).

3.4.2 Bioadsorventes

A biossorção é uma nova tecnologia que utiliza propriedades sequestrantes de materiais naturais biológicos ou biomassa microbiana residual da indústria (TAVARES *et al.*, 2004 apud PORPINO, 2009), para a remoção de poluentes de ambientes aquáticos.

Materiais sem importância comercial, que seriam normalmente descartados podem ser utilizados como matéria-prima eficiente no tratamento de efluentes industriais, dentre eles macro algas, microalgas, lodos, bactérias, fungos, amido de milho, quitosana, produto residual de fermentações industriais. São formas alternativas e de baixo custo que vêm sendo estudadas em substituição ao carvão ativado, o material mais utilizado comercialmente nas técnicas de adsorção para remoção de corante. Estes materiais tendem a reagir com tipos específicos de corantes, de acordo com sua composição química e interações formadas (FREIRE *et al*, 2018).

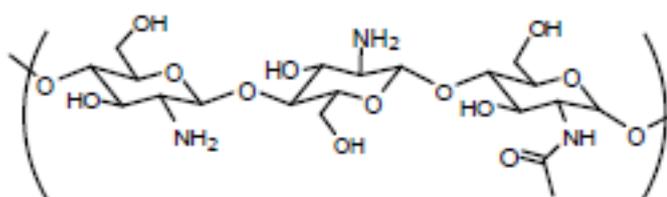
Além da utilização da carne de caranguejo na alimentação humana, pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando o aproveitamento de seus subprodutos, a carapaça ou casquinho, como material adsorvente de poluentes de águas. Por ser um material de baixo custo pode se tornar um bioadsorvente alternativo economicamente viável. A casca de caranguejo é um material altamente resistente, constituído principalmente por carbonato de cálcio e quitina associada à proteína e sais minerais (VIJAYARAGHAVAN *et al*, 2005).

O caranguejo uçá (*Ucides cordatus*) é uma espécie que se destaca como um dos recursos mais explorados no Brasil e seu consumo faz parte da gastronomia e cultura local.

3.4.3 Quitosana

A quitosana (poli- β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose) é um polissacarídeo nitrogenado obtido pela desacetilação da quitina, em meio alcalino, sendo o principal componente presente no exoesqueleto dos artrópodes. Apresenta vantagens quanto as suas propriedades físicas, como estrutura macromolecular, não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo, tendo aplicações em diversos campos (biotecnologia, medicina, cosméticos, indústria alimentar, etc). A presença dos grupos amino e hidroxila em sua molécula permite aplicação também na adsorção, uma vez que estes grupos podem ser modificados quimicamente, a fim de aumentar sua capacidade de sorção e contribuir para possíveis interações entre quitosana e poluentes (FREIRE *et al*, 2018).

Figura 5 – Estrutura da Quitosana



Fonte: ALMEIDA, 2014

Porpino (2009) realizou análises nos espectros infravermelho da casca de caranguejo *Ucides cordatus*, após cozimento e submetida à hidrólise ácida. Foi observado que os espectros que as duas cascas apresentaram eram semelhantes ao da quitosana. Logo, concluiu-se que o cozimento da casca de caranguejo provoca a desacetilação da quitina, transformando-a em quitosana.

3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

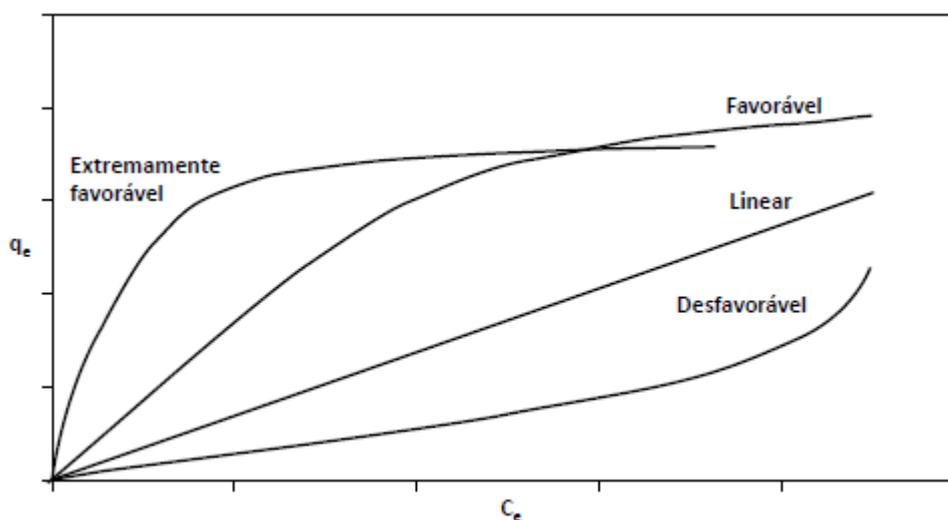
Quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, há igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Em outras palavras, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. No estado de equilíbrio torna-se possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente.

3.5.1 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção estuda o equilíbrio existente entre a concentração do adsorvato na fase fluida e no adsorvente, em temperatura específica. O referido estudo torna-se essencial quando se pretende obter informações quanto ao projeto e análise de um processo de separação por adsorção.

Os formatos das isotermas são de formas variadas com importante significado para compreensão do processo. Por exemplo, como se pode observar pela Figura 6, a presença de uma isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já na isoterma favorável, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Para a isoterma irreversível, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Por último, na isoterma desfavorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

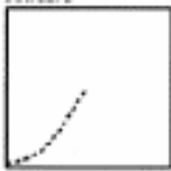
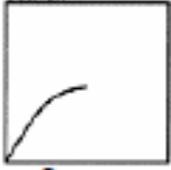
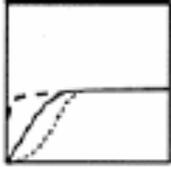
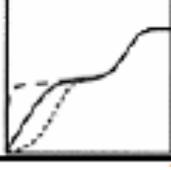
Figura 6 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: MOREIRA, 2008 apud NASCIMENTO *et al*, 2014.

Outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles *et al*(1970) apud Porpino(2009). Nesta classificação, há divisão em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), como mostra a Figura 7. As interpretações para as representações gráficas da Figura 7 estão dispostas no Quadro 1.

Figura 7 – Classificação para isotermas

CLASSE	SUB-GRUPO	q versus C
S	1	<p>Concavo</p> 
L	1	<p>Convexo</p> 
H	1	<p>Convexo</p> 
C	1	<p>Linear</p> 
S,L,H	2	<p>Platô</p> 
S,L,H	3	<p>Inflexão do platô</p> 
S,L,H	4	<p>Platô e inflexão</p> 

Fonte: PINO, 2005.

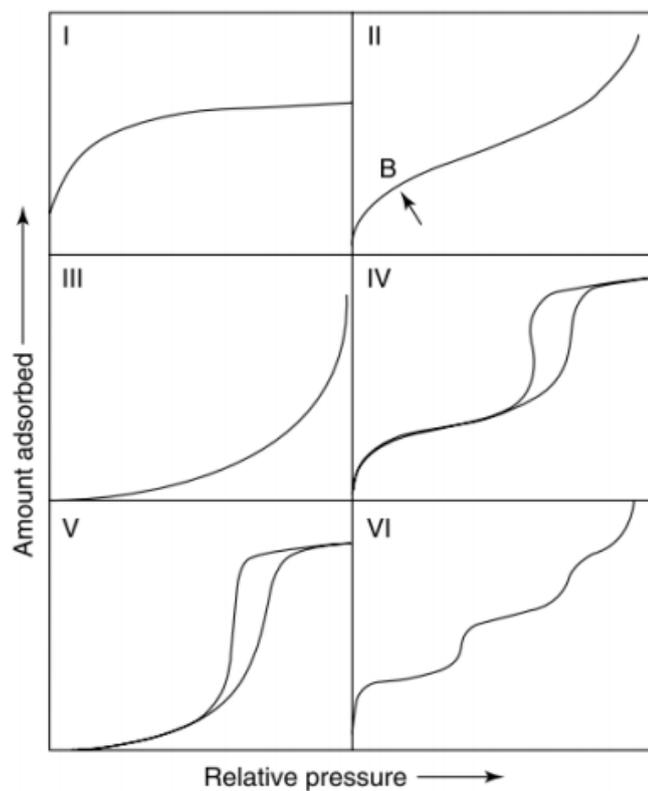
Quadro 1 – Descrição das isotermas, segundo classificação de Giles

CLASSE	Isoterma S (sigmoidal)	Apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, uma vez que as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente.
	Isoterma L (Langmuir)	Possui curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.
	Isoterma H ("high affinity")	Aparece quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.
	Isoterma C ("constant partition")	Possui um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.
SUBGRUPO	Subgrupo 2	Indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.
	Subgrupo 3	Caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão
	Subgrupo 4	Indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido.
	Subgrupo mx	Apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorvato as interações adsorvato- adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorvato –adsorvente.

Fonte: Adaptado de PORPINO, 2009.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas podem ser de seis tipos, a depender do seu formato e das áreas de histerese. A Figura 8 traz uma representação gráfica e a Tabela 2 descreve os tipos e características de cada um.

Figura 8 – Classificação de isotermas pela IUPAC



Fonte: NEIMARK & SING, 2008 apud FERREIRA, 2012.

Tabela 2 – Descrição das isotermas pela classificação da IUPAC

TIPOS	DESCRIÇÃO
I	Característica de materiais microporosos, é reversível (a adsorção e a desorção percorrem os mesmos caminhos).
II	Característica de materiais não porosos ou macroporosos (não há barreiras físicas a adsorção), é reversível com grande interação entre gás e sólido.
III	Característica de materiais pouco porosos e com baixa interação entre gás e sólido.
IV	Característica de materiais mesoporosos, é irreversível, havendo condensação capilar do gás adsorvido, mostrado no início da curva.
V	São irreversíveis, mas diferentemente do tipo IV, a interação entre sólido e gás é baixa e não há condensação.
VI	Múltiplas camadas de gás são adsorvidos em torno da superfície do sólido não poroso e uniforme.

Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2012.

3.5.1.1 Modelo Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Para sua utilização, devem-se considerar as seguintes hipóteses (ATKINS; PAULA; SMITH, 2018):

1. A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica).
3. Não há interações entre as moléculas adsorvidas, de modo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A equação que define esse modelo é:

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

Sendo:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

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

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

Rearranjando a equação (1), a fim de determinar os valores de K_L e $q_{m\acute{a}x}$, obtém-se a forma linearizada:

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

Sob os valores de K_L e $q_{m\acute{a}x}$, um fator muito utilizado para medir o grau de desenvolvimento do processo no modelo de Langmuir é o valor de R_L , conhecido como fator de separação.

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

Uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um fator adimensional, R_L apresentado na equação (3). Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável. A adsorção é considerada favorável se ($0 < R_L < 1$),

desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$). (ERDOGAN *et al*, 2005 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2014).

3.5.1.2 Modelo de Freundlich

Um dos primeiros modelos a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração deste na solução, através de método empírico, foi o proposto por Freundlich. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2014).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

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

A equação (4) pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

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

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

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

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Se $n > 1$, a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se $n = 1$, a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos (ANAIA, 2008).

3.5.1.3 Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin, desconsiderando concentrações extremamente baixas ou elevadas, é uma equação de dois parâmetros que tem como o princípio o calor de adsorção do processo, decrescendo linearmente com o aumento do recobrimento da superfície adsortiva (TEMKIN; PYZEV 1940 *apud* LIU, 2008). A expressão matemática do modelo é determinada pela equação:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (6)$$

Sendo:

q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

R: constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

T: temperatura (K);

b: constante de Temkin em relação ao calor de sorção;

K_T : constante de equilíbrio de ligação (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L);

A equação linear da isoterma de Temkin é expressa pela equação, segundo Cunha, Camargo e Kinjo (1994) apud Borges (2011):

$$q_e = K_T \ln C_e + B \quad (7)$$

B é a constante obtida a partir da expressão $B = RT/b$.

3.5.1.4 Modelo de Sips

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo também denominada de Langmuir-Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação: em baixas concentrações do adsorvato o modelo é efetivamente reduzido para isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry, e em altas concentrações do adsorbato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir (HO; PORTER; MCKAY; 2002 apud OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Matematicamente, a expressão que descreve esse modelo é:

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

Onde:

K_S : constante da isoterma de Sips, com a energia de adsorção (L/mg);

n_s : grau de heterogeneidade do sistema.

$q_{MÁX}$: capacidade máxima de adsorção teórica (mg/g);

O fator de heterogeneidade, n_s , está relacionado com a superfície do adsorvente. Se seu valor estiver entre 0 e 1, a superfície é caracterizada como heterogênea (Freundlich) e se for igual a 1, ela é definida como uma superfície homogênea (Langmuir) (SIPS, 1948 apud HOLANDA, 2010).

3.5.2 Análise termodinâmica

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância. Sua quantificação permite, dentre outras coisas, analisar a espontaneidade da operação e identificar a natureza do processo (quimiossorção ou fisissorção).

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nestes estudos são: constante de equilíbrio (K_{ads}), variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}), variação da entalpia (ΔH_{ads}) e variação da entropia (ΔS_{ads}). Para tanto, são obtidos dados isotérmicos a diferentes temperaturas e os parâmetros podem ser estimados por métodos gráficos. As equações (9), (10), (11) e (12) expressam a relação entre cada um desses parâmetros:

$$\frac{\partial(K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (9)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (11)$$

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

K_{ads} : constante de equilíbrio de adsorção (L/g);

ΔG_{ads} : Energia Livre de Gibbs da adsorção (J/mol);

ΔS_{ads} : Entropia da adsorção (J/K.mol);

ΔH_{ads} : Entalpia da adsorção (J/mol);

A partir do valor estimado para a K_{ads} , e através da equação de Van't Hoff, equação (10), é possível a confecção do gráfico $\ln K_{ads}$ versus T^{-1} , cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} , a partir dos respectivos coeficientes linear e angular. Contudo, em alguns casos, é possível que o de Van't

Hoff não assume um comportamento linear, mas uma equação polinomial de segunda ordem (CESTARI *et al*, 2009; ZUBIETA *et al*, 2008 apud NASCIMENTO *et al*, 2014).

$$\ln K_{ads} = A + B \cdot T^{-1} + CT^{-2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial(K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = B + 2CT^{-1} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (14)$$

Sendo A, B e C coeficientes de regressão polinomial, T a temperatura do sistema adsorvivo (K) e R é a constante dos gases (8,314 J/K.mol).

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

3.6.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A primeira equação cinética a ser elaborada a fim de descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido foi a de Lagergren, baseada na capacidade de carga do sólido. Considerou-se que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (RAFAEL, 2016), como mostra a equação (15):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Após a integração da equação (15) e aplicando-se condições de contorno: $q_t=0$, $t=0$ e quando $q_t=q_e$, $t=t$ encontra-se a equação (16):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (16)$$

Para:

k_1 = constante de velocidade (1/min);

q_e = quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g);

q_t = quantidade de corante no tempo t (mg/g);

3.6.2 Modelo de pseudossegunda ordem

A expressão do modelo de pseudossegunda ordem é dada pela equação (17):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Aplicando a integração nas condições de contorno $q_t=0$, $t=0$ e quando $q_t=q_e$, $t=t$, obtém-se:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (18)$$

Linearizando a equação (18), chega-se a:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

Em que:

k_2 = constante de velocidade (g/mg.min);

q_e = quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g);

q_t = quantidade de corante no tempo t (mg/g);

3.6.3 Modelo de difusão intrapartícula

Na adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto entre ambas as fases pode ser escrita por três etapas relevantes:

- Transporte do soluto pela fase líquida para a superfície externa do adsorvente;
- Difusão do soluto nos sítios do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula);
- Adsorção do soluto dentro dos sítios livres do adsorvente;

A velocidade da adsorção é controlada pela etapa lenta da reação, etapa limitante. Normalmente a difusão intrapartícula será a etapa limitante. O comportamento do modelo de difusão intrapartícula, é usualmente descrito pela teoria proposta por Weber e Morris (1963), como mostra a equação (20):

$$q_t = k_{dp} t^{1/2} + C \quad (20)$$

Onde:

q_t = quantidade de corante no tempo t (mg/g);

k_{dp} = constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2});

3.6.4 Equação de Arrhenius

Segundo a equação de Arrhenius, o aumento da velocidade das reações químicas se dá pelo aumento da temperatura da reação pela seguinte equação:

$$k_n = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (21)$$

Sendo:

k_n : constante de velocidade da reação de ordem n ;

E_a : energia de ativação (J/mol);

R : constante dos gases (8,314 J/mol.K);

T : temperatura (K);

A : fator pré-exponencial;

Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas. Para obter uma equação linearizada da equação de Arrhenius, basta aplicar os logaritmos naturais em ambos os lados da equação (21), obtendo:

$$\ln k_n = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

3.7 ANÁLISE DE REGRESSÃO E FUNÇÕES DE ERRO

Modelos de regressão são amplamente usados em diversas aplicações para descrever a relação entre uma variável resposta y e uma variável explicativa x . O modelo estatístico é linear se a quantidade de interesse, geralmente a média de Y , é função linear dos parâmetros, caso contrário é não linear (ZEVIANI; JÚNIOR; BONATI, 2013). Solucionar problemas de Regressão Não Linear pode ser possível com a utilização de muitas ferramentas, mas também com o uso do Solver.

Nos estudos dos parâmetros da isoterma, o processo de otimização requer uma função de erro capaz de avaliar o ajuste da isoterma aos dados experimentais de equilíbrio. A análise de erros e ajustes dos modelos aos dados obtidos experimentalmente podem ser avaliados pelos (ALMEIDA, 2014):

- Coeficientes de determinação (R^2): uma medida da concordância entre valores observados e preditos.

$$R^2 = \frac{\sum(q_t - q_{ME})^2}{\sum(q_t - q_{ME})^2 + \sum(q_t - q_e)^2} \quad (23)$$

- Qui-quadrado (χ^2): Se os dados do modelo forem próximos aos dados experimentais, χ^2 será um número pequeno e, ao contrário disso, se forem muito diferentes, χ^2 será um número grande. Portanto, quanto menor o valor de χ^2 , melhor o modelo se ajusta aos dados.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_t - q_e)^2}{q_t} \quad (24)$$

- Somatório dos erros quadrados (SEQ), como segue:

$$SEQ = \sum (q_t - q_e)^2 \quad (25)$$

Onde q_t (mg/g), q_e (mg/g) e q_{ME} (mg/g) representam as quantidades adsorvidas teórica, experimental e a média experimental, respectivamente.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Reatores Químicos (LRQ), localizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa – PB. Anteriormente realizado em sistema de banho finito e em menor escala, o estudo de bioadsorção utilizou carapaças de caranguejo para remoção de corante Blue Reactive 222, presente em solução sintética, com auxílio de um sistema composto por sistema de agitação e de banho termostatizado, para o controle de temperatura, resultando num Reator de mistura com controle de temperatura.

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O bioadsorvente foi captado de restaurantes diversos, localizados em João Pessoa-PB, que comercializavam caranguejo e inutilizavam suas carapaças. No total, foram necessárias 170 cabeças, aproximadamente, uma vez que foi realizado um aumento de escala na operação de bioadsorção.

A limpeza da matéria orgânica foi feita em água corrente com posterior imersão das carapaças em solução de NaHCO_3 com a finalidade de facilitar a limpeza, reduzir o odor característico do material e como agente de tamponamento, evitando mudanças no equilíbrio do pH, como mostra a Figura 9. Posteriormente, o material foi lavado, reiteradas vezes, com água quente e seco em estufa, como mostra a Figura 10.

As carapaças secas foram moídas em moinho de facas e em seguida peneiradas utilizando peneiras de 24, 42, 60 mesh e bandeja, com valores definidos para o estudo no planejamento experimental.

Figura 9 – Carapaças do caranguejo-uçá em solução de NaHCO_3 .



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 10 – Carapaças de caranguejo uçá secas.



Fonte: AUTORAL, 2019

4.1.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH^{PCZ}). Através deste parâmetro é possível saber o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH^{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH^{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente (DEOLIN; FAGNANI; ARROYO; de BARROS, 2013).

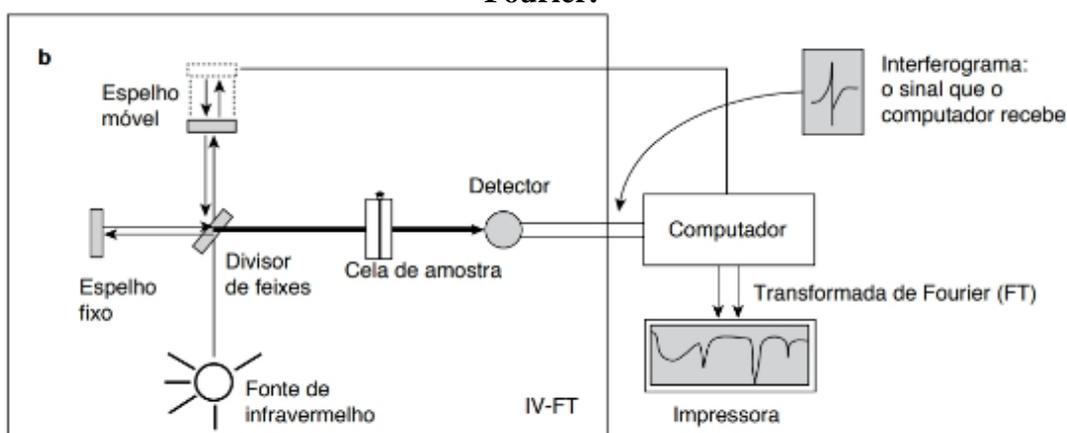
O procedimento experimental foi o mesmo adotado por Deolin, Fagnani, Arroyo & de Barros (2013), que consiste em adicionar em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 12 diferentes condições de pH inicial, ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Após 24 h de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, as soluções são filtradas e o pH final da solução anotado.

4.1.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes são importantes no descobrimento dos mecanismos de adsorção. A análise FT-IR permite identificar as ligações covalentes dos compostos. A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético, situada entre a região do visível e a região de micro-ondas. Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia as moléculas, quando absorvem radiação no

infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol (PAVIA *et al*, 2010).

Figura 11 – Esquema de funcionamento de espectrofotômetro de Transformada de Fourier.



Fonte: PAVIA *et al*, 2010.

Figura 12 – Absorções de grupo funcionais (cm^{-1}).

O — H	3400 cm^{-1}	C \equiv C	2150 cm^{-1}
N — H	3400	C = O	1715
C — H	3000	C = C	1650
C \equiv N	2250	C — O	1100

Fonte: PAVIA *et al*, 2010.

Sendo assim, utilizou-se 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} .

4.1.3 Análise por Difractometria de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos fornecendo a estrutura deste, uma análise qualitativa e quantitativa e o tamanho de partícula. Os Raios-X interagem com os elétrons dos compostos que constituem a amostra devido ao fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética coerente, gerada

pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material (NASCIMENTO *et al*, 2014).

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°/min, com ângulo 2θ percorrido entre 5 e 90°, passo de 0,020° e tempo de 0,6 segundos.

4.1.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É necessário analisar a influência que as características morfológicas do material exercem em relação à sua capacidade de remover o corante presente em solução. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identifica os compostos presentes em uma amostra sólida. É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007 apud NASCIMENTO *et al*, 2014).

As análises foram realizadas através de 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 (LSR) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.1.5 Análise por Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDX)

É um método de análise que permite identificar os elementos químicos presentes em vários tipos de amostra bem como determinar suas concentrações com grande precisão. Isto é possível através da aplicação de Raios-X nas superfícies da amostra e a posterior análise dos fluorescentes Raios-X emitidos. É uma técnica não destrutiva de análise (DIAMANTINO; NICOLAU, 2009).

O procedimento consistiu em sustentar as pastilhas em ácido bórico e analisar os elementos, do Na ao U, no equipamento EDX 8000 da marca Shimadzu.

4.1.6 Adsorção física de N_2

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas, sendo a determinação da área superficial específica uma das medidas mais importantes. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por

Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento tem o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material (SILVA *et al*, 2018).

É possível obter informação textural de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como extensão da área superficial específica (área superficial por unidade de volume), tamanhos de poros e sua distribuição, a partir da medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material. Este processo é realizado pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou um gás inerte) sobre a superfície e usualmente analisado pela técnica BET. As isotermas são curvas de volume de nitrogênio adsorvido (medido em cm^3/g) versus pressão relativa p/p_0 , onde p é a pressão de vapor do nitrogênio e p_0 é a pressão de saturação de N_2 adsorvível e que foi registrada continuamente durante a adsorção/dessorção (HERNÁNDEZ, 2003 & SING, 1985 apud CALPA, 2011).

Figura 13 – Classificação dos materiais adsorventes porosos.

Tipo de material	Faixa de diâmetro de poros	Exemplos
Microporoso	Menor que 2 nm	Zeólitas comerciais: 3A (KA), 4A (NaA), 13X (NaX), ZSM
Mesoporoso	Entre 2 e 50 nm	Sílicas comerciais MCM-41 e SBA-15
Macroporoso	Acima de 50 nm	Materiais cerâmicos em geral

Fonte: CALPA, 2011.

Para execução da análise, utilizou-se um microporosímetro modelo ASAP 2020, da Micromeritics, com temperatura de Degas de 105°C e utilizando N_2 como gás adsorvato.

4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS COM O CORANTE

As soluções aquosas foram feitas com o corante Reactive Blue 222, cedido pela empresa Matesa Têxtil – JP/PB. Os ajustes de pH efetuaram-se em phmetro da marca LUCADERMA, modelo LUCA-210. Foi preparada uma solução-mãe de 100 mg/L e as

diluições para obter variadas concentrações, necessárias para execução do estudo, foram realizadas.

4.3 CURVA PADRÃO (OU DE CALIBRAÇÃO)

O método espectrofotométrico foi escolhido a fim de determinar a concentração final da solução, avaliando o percentual de remoção de corante da mesma. O método espectrofotométrico estuda a interação da luz com a matéria e baseia-se na medida quantitativa da absorção da luz pelas soluções, sendo a concentração da solução proporcional à quantidade de luz absorvida. Assim, através do espectrofotômetro, a absorbância de cada ensaio foi medida e se estabeleceu uma curva- padrão (ou de calibração), em comprimento de onda de 614nm. Esse comprimento de onda foi escolhido levando em consideração a capacidade que cada composto tem de absorver ou transmitir a luz. A curva de calibração foi feita com onze pontos diferentes de concentrações do efluente (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15 e 10 ppm) com seus respectivos valores de absorbância (sem a utilização do adsorvente), estabelecendo-se assim uma relação linear entre a medida de absorbância e a concentração da solução. O gráfico obtido de absorbância versus concentração fornece uma equação da reta ($y=ax+b$), sendo possível obter a concentração final da solução através de uma equação com o formato da equação (26).

$$C_{final} = \frac{Absorbância_{final} - b}{a} \quad (26)$$

Onde:

a = coeficiente angular da reta;

b = coeficiente linear da reta;

4.4 DESCRIÇÃO DO SISTEMA UTILIZADO

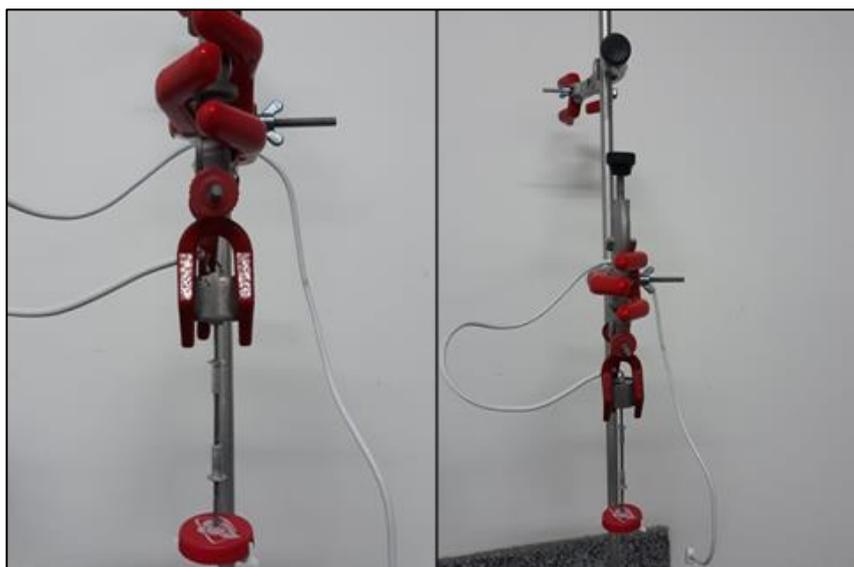
A fim de otimizar o estudo de bioadsorção, anteriormente realizado em banho finito, tornou-se necessário desenvolver um sistema de agitação com controle de temperatura capaz de operar nas novas condições de processo, que consideravam um aumento de escala de 12 vezes, descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de operação antes e após *scale-up*.

Variáveis de operação	Banho finito	Sistema de agitação (aumento de escala)
Volume de Solução (mL)	25	300
Massa de adsorvente (g)	0,5	6
Concentração (mg/L)	20	20
pH	5	5

Fonte: AUTORAL, 2019.

Para tanto, o sistema utilizado para execução dos experimentos foi desenvolvido e compõe-se de um aparato de agitação contínua, sustentado por garra e suporte, e béquer imerso em banho termostaticado, modelo SL-154/10, da marca Solab, para controle de temperatura. As Figura 14 e Figura 15 ilustram a disposição dos materiais utilizados.

Figura 14 – Sistema de agitação desenvolvido para estudos de adsorção.

Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 15 – Sistema de operação utilizado.



Fonte: AUTORAL, 2019.

O sistema de agitação funcionava por meio de uma conexão da fonte à tomada, sendo seu funcionamento interrompido após a desconexão da mesma. O agitador foi feito com auxílio de uma tampinha de garrafa e material plástico, que permitia uma agitação praticamente homogênea e constante da solução.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi elaborado um planejamento fatorial de $2^2 + 2$ pontos centrais, a fim de minimizar a quantidade de experimentos realizados, totalizando 6 ensaios. Como segue na Tabela 4, as variáveis escolhidas foram mesh e temperatura, para um concentração de 20 mg/L e pH de 5.

Tabela 4 – Planejamento fatorial $2^2 + 2$ pontos centrais

Fatores		Níveis	
		+	-
Mesh	60	42	24
Temperatura	45	35	25

Fonte: AUTORAL, 2019

Os ensaios foram realizados, cada um, durante 5h, com as condições descritas na Tabela 5. A massa de adsorvente utilizada foi de 6g para um volume de solução sintética de 300mL, corroborando o *scale-up* de 12 vezes.

Tabela 5 – Descrição do planejamento utilizado experimentalmente

Ensaio	MESH	Temperatura (°C)
1	24	25
2	60	25
3	24	45
4	60	45
5	42	35
6	42	35

Fonte: AUTORAL, 2019

Figura 16 – Sistema em operação.



Fonte: AUTORAL, 2019.

4.6 PARÂMETROS DA ADSORÇÃO

Para avaliar a quantidade de corante adsorvido da solução, o método espectrofotométrico pode ser utilizado, aferindo medidas após tempo determinado para que a

operação aconteça. Assim, a porcentagem de remoção (%Rem) de cada ensaio foi realizada através da equação (27) que consegue avaliar o quanto os ensaios foram capazes de adsorver/remover, em g/L, em comparação com sua solução sem a presença do adsorvente.

$$\%Rem = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad (27)$$

Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Para obter valores de q_e , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos:

$$q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (28)$$

q_e : capacidade de adsorção (mg/g);

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g);

4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Para o processo, um volume de 300mL e uma massa de 6g de adsorvente foram utilizadas, com controle de temperatura através do banho termostatizado. As temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C foram escolhidas para o estudo em questão. O mesh de 42 foi utilizado diante de seu maior percentual de remoção, obtido na fase do planejamento experimental. Os ensaios foram realizados em duplicata e algumas concentrações específicas foram escolhidas de forma a obter os melhores resultados diante dos recursos disponíveis. O tempo de contato foi de 5h para cada ensaio.

Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de

adsorção do adsorvente (q_e , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e .

4.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Diferentemente dos ensaios para obtenção das isotermas, o estudo cinético se deu a partir da escolha da concentração com maior capacidade de adsorção (q_e), sendo esta de 100ppm, com massa de adsorvente (6g) e volume de solução (300mL). Pequenas amostras foram retiradas nos tempos de 2, 4, 8, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min, sendo filtradas e medidas no espectrofotômetro. A fim de não comprometer o volume final da solução, dois ensaios foram realizados simultaneamente. O valor final da absorbância foi anotado para posterior aplicação dos modelos.

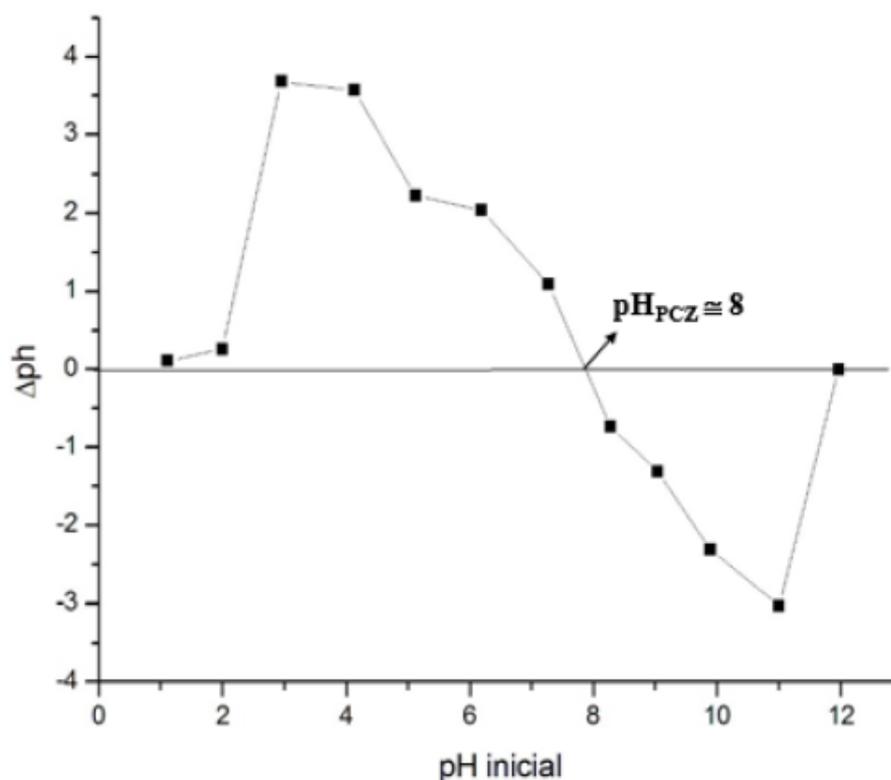
5 RESULTADOS

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

5.1.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A Figura 17 representa graficamente os resultados obtidos para a determinação do ponto de carga zero do material em estudo, o biossorvente caranguejo-uçá. O ponto de carga zero permite identificar o valor de pH para o qual as cargas na superfície do material em estudo são eletricamente nulas. Quando o pH da solução é menor do que o pH^{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH^{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. (DEOLIN; FAGNANI; ARROYO; de BARROS, 2013)

Figura 17 – Ponto de carga zero (Pcz) do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*).



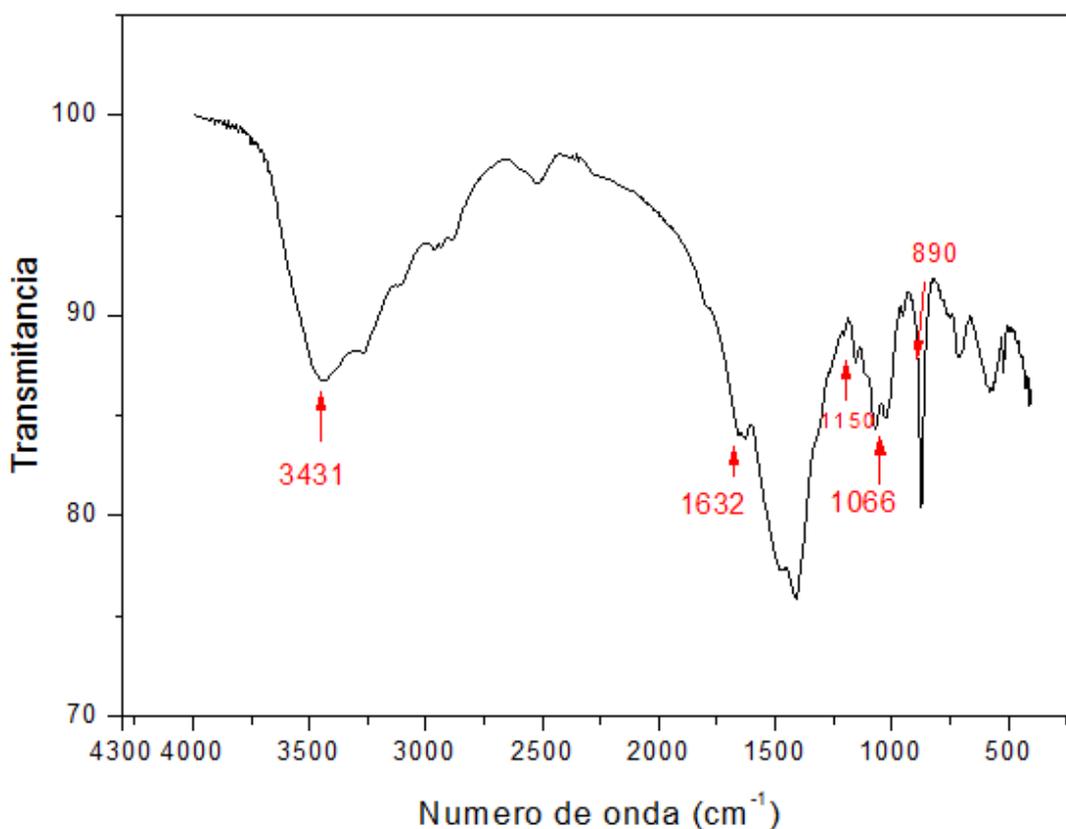
Fonte: AUTORAL, 2019.

É possível inferir que esse ponto ocorre em torno do pH 8, sendo escolhido para o estudo um valor inferior a este, por favorecer a adsorção do corante aniônico, Reactive Blue 222, na superfície de adsorvente carregada positivamente.

5.1.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 18 encontra-se a representação gráfica para a análise FTIR. A análise FT-IR permite identificar as ligações covalentes dos compostos, com valores característicos presentes na Figura 12.

Figura 18 – Análise FT-IR do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*).



Fonte: AUTORAL, 2019.

É possível perceber algumas bandas características e que merecem destaque. A faixa de comprimento de onda de 3600cm^{-1} até 3000cm^{-1} indica a presença dos grupos amino e hidroxila na estrutura da amostra. A presença de ligações CO é confirmada através da deformação axial existente no intervalo de $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$. Na região de deformação axial de CH, correspondente ao intervalo $(3000\text{-}2880)\text{cm}^{-1}$, o espectro de quitosana apresenta bandas características em 2922cm^{-1} (PORPINO, 2009). As bandas de polissacarídeos, características da quitosana, podem ser vistas na região entre 890 e 1150 cm^{-1} (BRUGNEROTTI *et al*, 2001 & SAIMOTO *et al*, 1996 apud D'ARAÚJO, 2017). O grupo C=O dá origem a uma forte

absorção na região de 1820–1660 cm^{-1} . A ausência do pico nessa região indica uma possível ausência desse grupo (PAVIA *et al.*, 2010).

5.1.3 Análise de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDX)

A Tabela 6 o mostra os resultados para a análise EDX, que permite identificar os elementos químicos presentes em vários tipos de amostra bem como determinar suas concentrações com grande precisão.

Tabela 6 – Análise EDX para caranguejo uçá (*Ucides cordatus*)

Compostos	(%)
CaO	84,3
MgO	8,47
P ₂ O 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

Pode-se observar que, majoritariamente, as carapaças do caranguejo uçá apresentam em sua composição o óxido de cálcio, possivelmente advindo do CaCO₃, formador do exoesqueleto de muitos artrópodes.

5.1.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

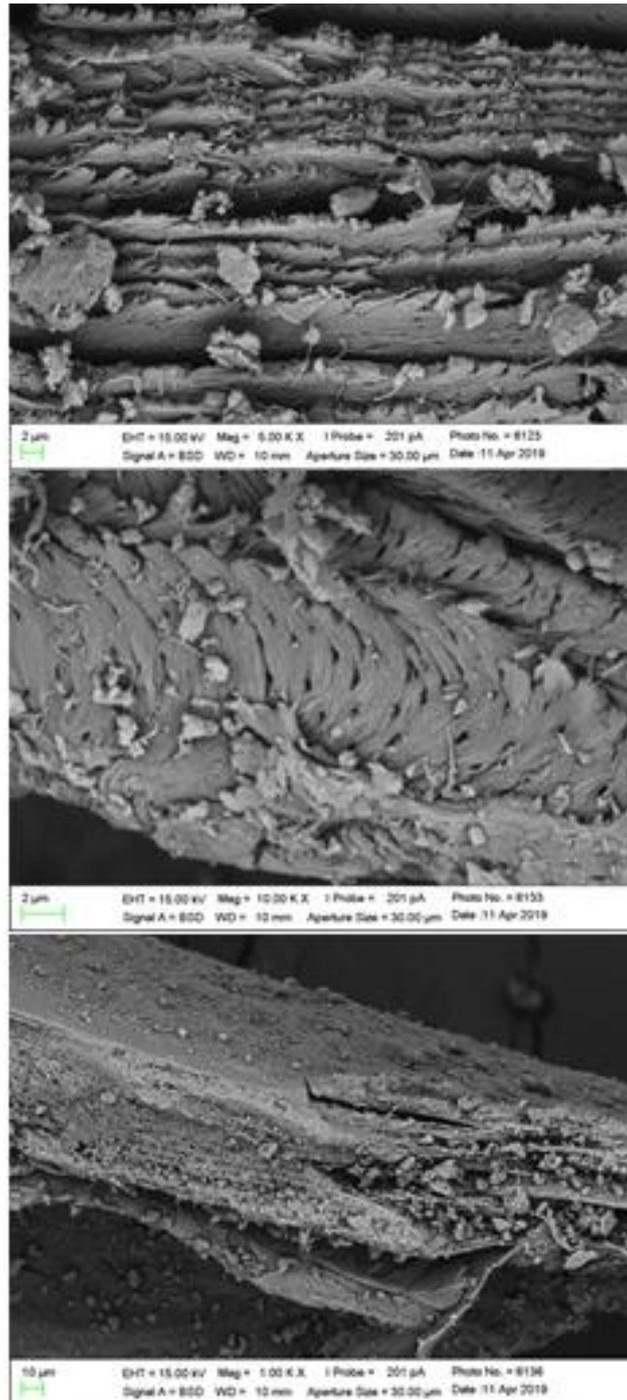
A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite obter informações sobre a morfologia através da observação e análise de características microestruturais de superfícies sólidas.

Nos artrópodes, o exoesqueleto é constituído por duas camadas:

- procutícula: conhecida como quitina flexível, constitui a parte interna, composta de proteínas e quitina, 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 apud SOARES, 2018).

- epicutícula: também chamada de quitina rígida, é uma camada externa formada por um complexo de proteínas e lípidos, fornecendo proteção e impermeabilização à procutícula.

Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura do caranguejo *Ucides cordatus* a 42 mesh.



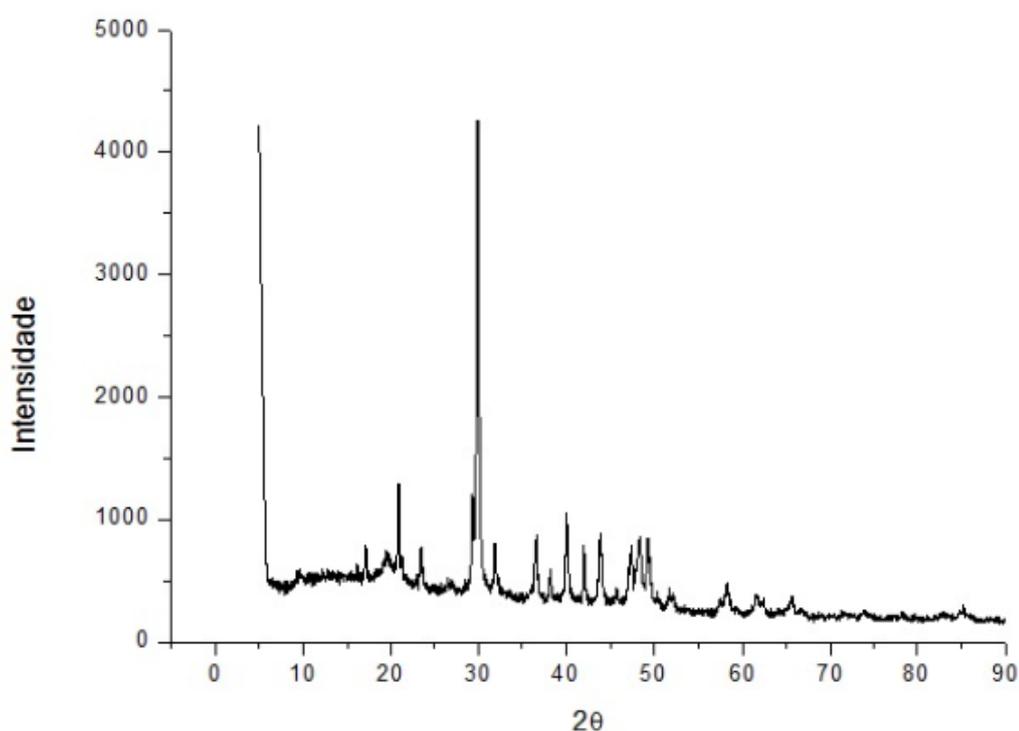
Fonte: AUTORAL, 2019.

Através das imagens de MEV da Figura 19, foi possível observar a presença de sucessivas camadas fibrosas paralelas, bem como de canais (poros), atravessando estas lamelas, que podem favorecer a difusão intrapartícula.

5.1.5 Análise por Difratoimetria de Raio X (DRX)

Os bioadsorventes podem estar na forma amorfa ou cristalina, sendo este último atribuído a materiais que apresentam repetição angular no espaço tridimensional, com ordenamento estrutural. A Figura 20 exibe o resultado para a amostra de caranguejo-uçá submetida à caracterização por Difratoimetria de Raio X (DRX).

Figura 20 – Análise DRX para o caranguejo uçá (*Ucides Cordatus*).



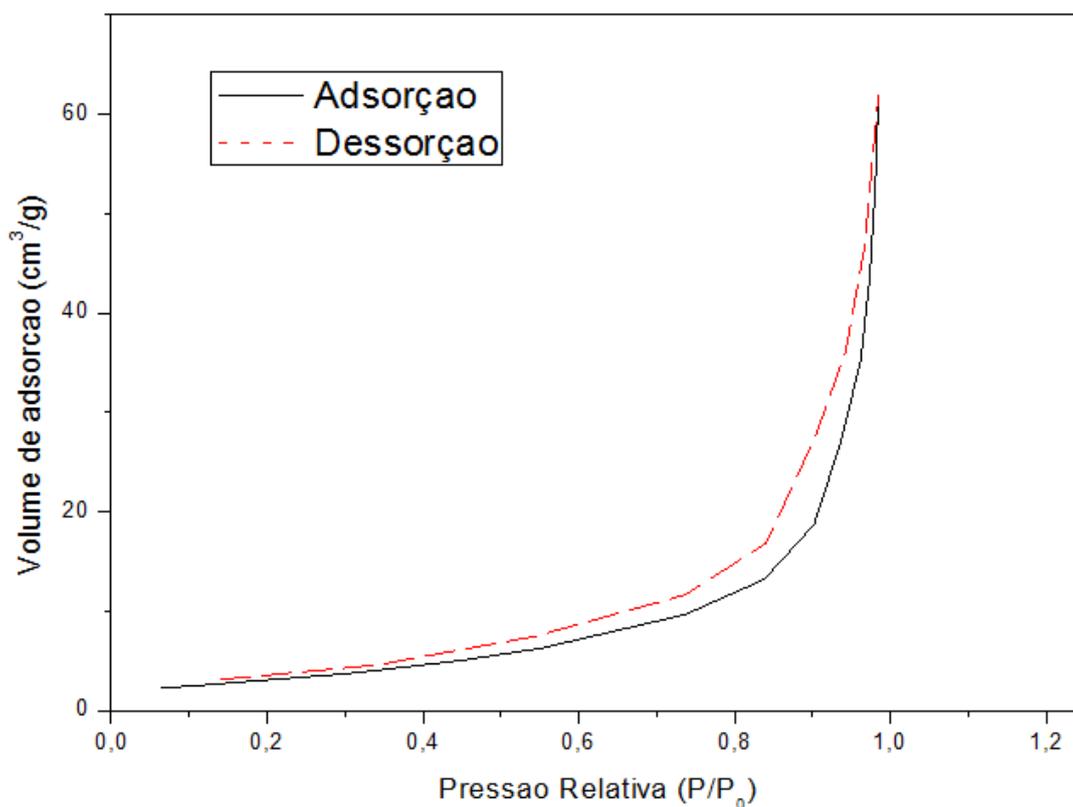
Fonte: AUTORAL, 2019.

Os diversos picos estreitos e intensos caracterizam a presença de material cristalino, atribuídos a compostos inorgânicos, como derivados de cálcio, presentes na carapaça do caranguejo (SILVA, 2015).

5.1.6 Adsorção Física de N₂

A Figura 21 apresenta a isoterma de adsorção de N₂, consistindo em um método de adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e servindo como base para medição de área superficial específica de um material através do BET (SILVA *et al*, 2018). A análise utilizou partículas com mesh de 42, aproximadamente.

Figura 21 – Isoterma de adsorção do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*).



Fonte: AUTORAL, 2019.

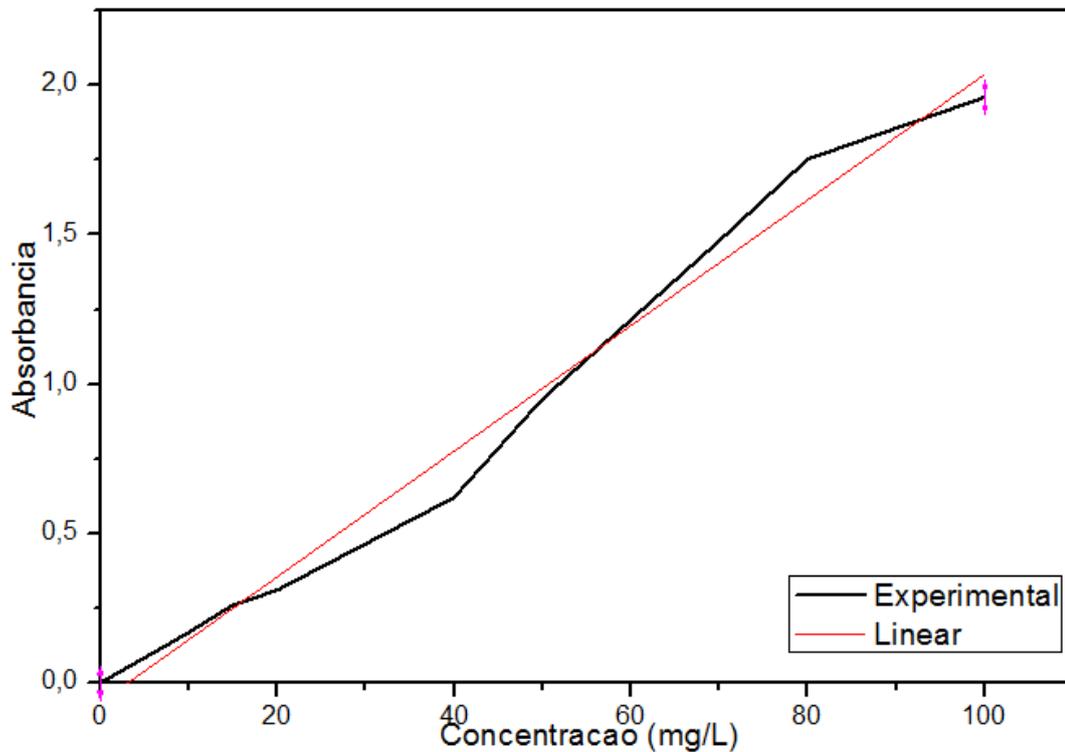
Através da análise foi possível obter uma área superficial BET de 11,4908 m²/g. O diâmetro médio dos poros é de aproximadamente 29,8 nm, classificando-o como mesoporos, de acordo com os valores estabelecidos na Figura 13.

Pela classificação de Brenauer, adotada pela IUPAC, a isoterma obtida é do tipo III, indicando que o bioadsorvente é pouco poroso e que há baixa interação entre o gás e o sólido.

5.2 CURVA PADRÃO (OU DE CALIBRAÇÃO)

O método espectrofotométrico estuda a interação da luz com a matéria e se baseia na medida quantitativa da absorção da luz pelas soluções, sendo a concentração da solução proporcional à quantidade de luz absorvida e essa relação expressa através da curva de calibração. Ao plotar os dados experimentais de absorbância versus concentração foi obtido o gráfico presente na Figura 22.

Figura 22 – Curva de calibração da solução sintética de corante Reactive Blue 222.



Fonte: AUTORAL, 2019.

A análise de Regressão linear permite obter uma equação para a reta, com os valores para coeficiente linear e angular que constam na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros da curva de calibração obtidos pela equação da reta

Coeficiente linear (b)	Coeficiente angular (a)	R ²
-0,0938	0,0214	0,98155

Fonte: AUTORAL, 2019

A equação obtida para a reta tem a forma:

$$\mathbf{Absorbância = 0,0214 \cdot Concentração - 0,0938} \quad (29)$$

Com o objetivo de determinar a concentração, isolando esse termo na equação (29), tem-se:

$$\mathbf{Concentração = \frac{Absorbância + 0,0938}{0,0214}} \quad (30)$$

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental foi feito com o intuito de, partindo das condições do melhor resultado dos ensaios em banho finito, em termos do percentual de remoção de corante, otimizar o estudo realizado no sistema de agitação, avaliando a influência de outros fatores, como o caso do diâmetro de partícula e da temperatura. Um planejamento de 2^2 com 2 pontos centrais foi escolhido a fim de minimizar o número de ensaios, uma vez que o *scale-up* foi realizado. Os ensaios realizados no planejamento fatorial, de 2^2 com 2 pontos centrais, e seus respectivos resultados de absorvância, concentração (calculado a partir da equação (30) da curva de calibração) e o percentual de remoção (calculado pela equação (27)) estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados do Planejamento Experimental $2^2 + 2$ pontos centrais

Ensaio	MESH	Temperatura (°C)	Absorvância	C_i (ppm)	C_f (ppm)	% Remoção
1	24	25	0,162	20	12,0875	39,5625
2	60	25	0,095	20	7,9	60,5
3	24	45	0,16	20	11,9625	40,1875
4	60	45	0,108	20	8,7125	56,4375
5	42	35	0,044	20	4,7125	76,4375
6	42	35	0,081	20	7,025	64,875

Fonte: AUTORAL, 2019

É possível perceber que, nas condições médias de temperatura e mesh (ensaios 5 e 6), o percentual de remoção foi maior e, conseqüentemente, são as condições ótimas do processo. Tanto para a temperatura menor quanto para a maior, percebe-se que o percentual de remoção para o mesh de 60 apresenta melhor resultado do que o do mesh de 24, possivelmente explicado pela maior superfície de contato, presente nas partículas retidas na peneira de 60 mesh. O planejamento fatorial é uma ferramenta importante para essa linha de estudo, pois permite avaliar, sob a ótica de diferentes variáveis (ou fatores), formas de otimizar o percentual de remoção de corantes em efluentes sintéticos, utilizando um mínimo de experimentos. A Figura 23 mostra os aspectos anteriores e posteriores ao tratamento por biossorção. É possível perceber a diferença de coloração para cada ensaio realizado em relação à solução sem tratamento.

Figura 23 – Pré e pós tratamento do Planejamento Experimental



Fonte: AUTORAL, 2019.

5.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

5.4.1 Isoterma de Adsorção

O estudo da influência da temperatura para o processo de adsorção foi analisado para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. Os valores de q_e , C_e e de percentual de remoção foram determinados pelas equações (28), (30), (27), respectivamente. Os resultados obtidos para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C dispõem-se nas tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 – Resultados da Isoterma de adsorção a 25°C.

T = 25°C			
Concentração (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	% Remoção
16	0,400700935	7,985981308	50,08761682
28	0,964485981	8,710280374	68,89185581
40	1,504906542	9,901869159	75,2453271
52	2,053504673	10,92990654	78,98094896
76	2,530086523	25,39252336	66,58878505
88	2,930007477	29,10747664	66,92332201
100	3,279792198	34,13084112	65,86915888

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 10 – Resultados da Isoterma de adsorção a 35°C.

T = 35°C			
Concentração (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	% Remoção
16	0,456775701	6,864485981	57,09696262
28	1,028200393	7,401869159	73,564753
40	1,419671663	11,67757009	70,80607477
52	1,943268035	13,10280374	74,8023005
64	2,426748976	15,18224299	76,27774533
88	3,420276815	19,36448598	77,99490229
100	4,001593736	19,43457944	80,56542056

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 11 – Resultados da Isoterma de adsorção a 45°C.

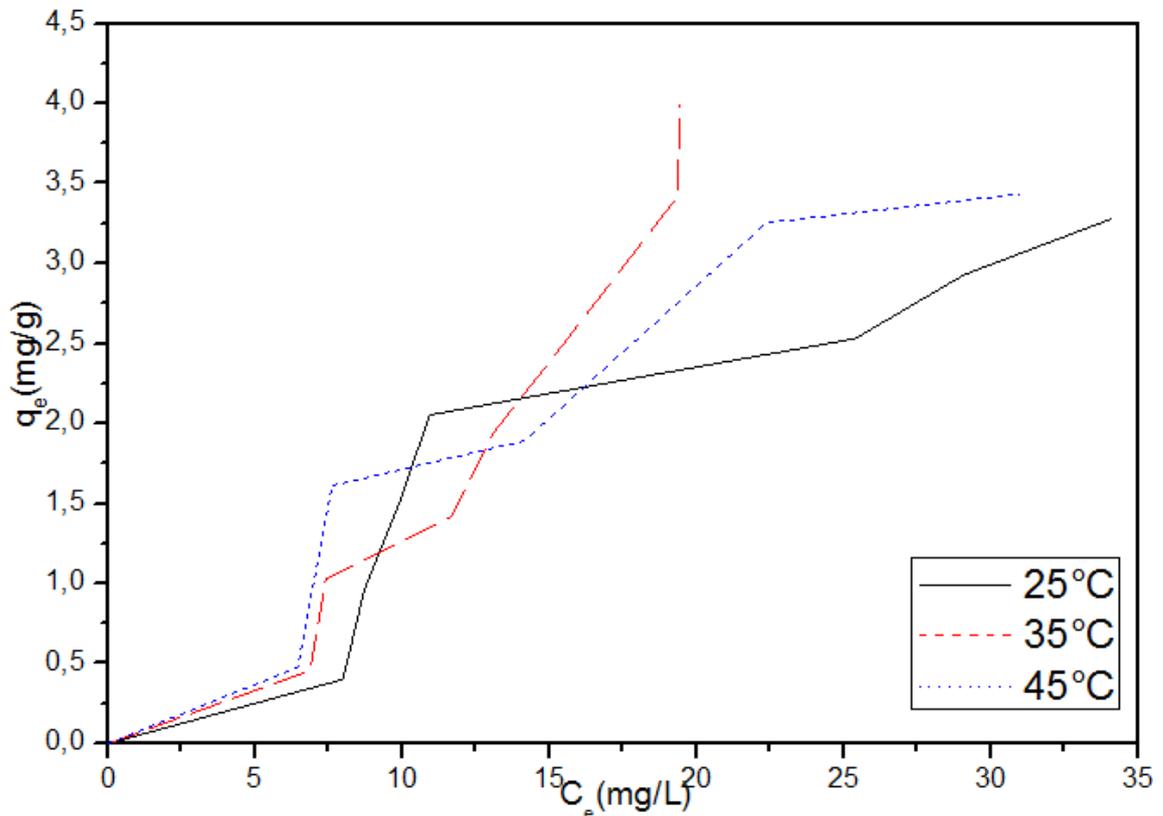
T = 45°C			
Concentração (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	% Remoção
16	0,47621635	6,443925234	59,72546729
40	1,611335844	7,612149533	80,96962617
52	1,89228972	14,15420561	72,78037383
88	3,253958446	22,37850467	74,56988105
100	3,433998233	30,97663551	69,02336449

Fonte: AUTORAL, 2019.

É possível perceber que os ensaios de concentração inicial de 100 ppm apresentaram, para todas as temperaturas, a maior capacidade adsorptiva (q_e). Assim, esta concentração inicial será utilizada nos experimentos de cinética. A temperatura de 35°C demonstra os melhores resultados para capacidade de adsorção e percentual de remoção. As isotermas de 25°C e 45°C indicam que a capacidade de adsorção (q_e) é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

A figura 24 traz a representação gráfica dos resultados isotérmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Figura 24 – q_e versus C_e , nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Analisando a Figura 24, pela classificação de Giles, a curva correspondente a 25°C e 35°C pertencem a classe S, L, H no subgrupo 3, caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão. A isoterma de 45°C se enquadra na classe S, L, H, subgrupo 4, que indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato na superfície do biossorvente. As curvas do tipo sigmoidal (S) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, onde a adsorção inicial é pequena e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. A isoterma de Langmuir (L) possui curvatura inicial voltada para baixo devido a diminuição da disponibilidade de espaço no sítio de adsorção à medida que a concentração do elemento aumenta. Por último, tem-se a curva classificada como de alta afinidade (H), que aparece quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente (PORPINO, 2009).

5.4.2 Modelos de Isotermas

Os modelos de isotermas utilizados para o estudo da influência da temperatura no processo de adsorção foram os de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, representados pelas equações (1), (4), (6) e (8), respectivamente. Para o tratamento dos dados foi utilizado o

método de Regressão Não-Linear, através da ferramenta Solver. Para tanto, a ferramenta Solver do MSOffice foi utilizada e os ajustes dos modelos foram avaliados pelos coeficientes de determinação (R^2), qui-quadrado (χ^2) e o somatório dos erros quadrados (SEQ) das equações (23), (24) e (25). Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 12 e as comparações dos dados teóricos e experimentais, para cada modelo e temperatura, estão graficamente representadas nas Figuras 25, 26 e 27.

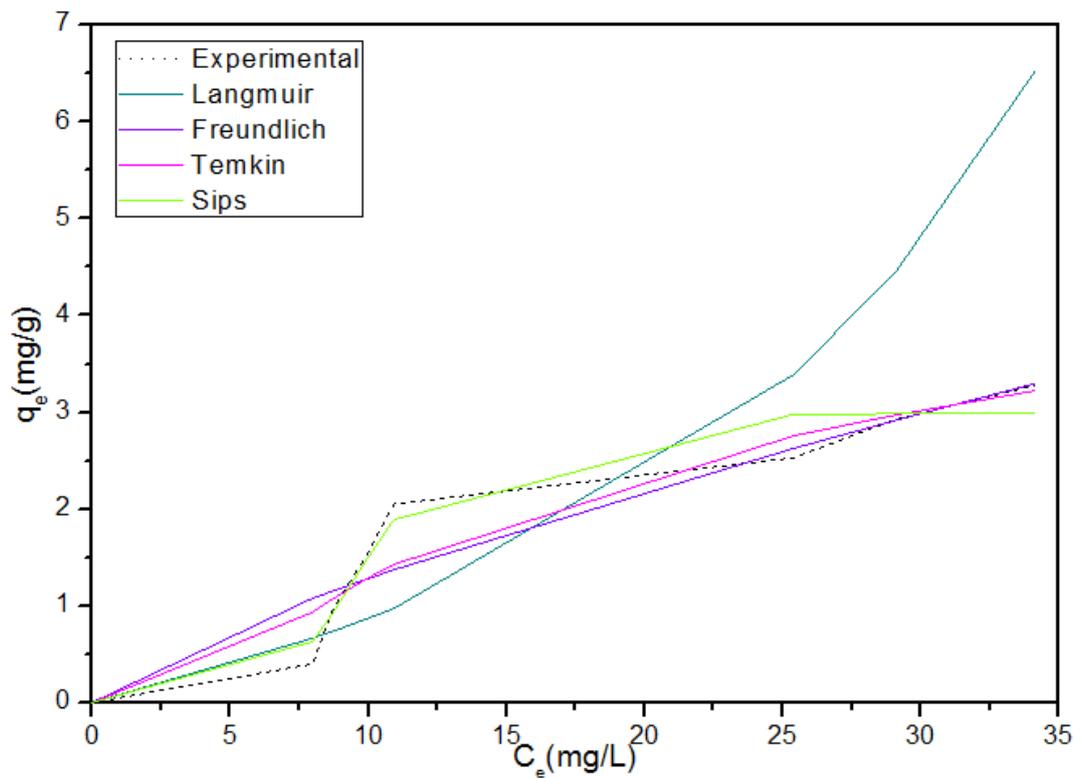
Tabela 12 – Parâmetros para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

MODELOS	PARÂMETROS	TEMPERATURA (°C)		
		25	35	45
Langmuir	K_L (L/mg)	-3,865	-1,6364	-4,427
	$q_{Máx}$ (mg/g)	-0,0184	-0,0388	-0,0197
	R_L	-1,19	-0,3472	-1,031
	R^2	0,6929	0,8630	0,6992
	χ^2	4,2118	0,9525	2,7261
	SQE	15,3058	3,5491	13,0369
Freundlich	K_F (mg/g)	0,218	0,02412	0,2382
	n	1,299	0,589	1,254
	R^2	0,8409	0,9697	0,8746
	χ^2	0,8400	0,2370	0,5349
	SQE	1,0217	0,3048	0,7379
	$q_{Máx}$ (mg/g)	2,991	71,59	4,497
Sips	K_S (L/mg)	1,192E-06	0,000303	0,00959
	n_S	0,1689	0,5712	0,5789
	R^2	0,9437	0,9694	0,9083
	χ^2	0,1981	0,2417	0,4831
	SQE	0,3725	0,3079	0,5641
	$q_{Máx}$ (mg/g)	2,991	71,59	4,497
Temkin	K_T (L/mg)	0,2267	0,8826	0
	B	1,5754	2,8814	0,8592
	R^2	0,8801	0,9027	0,3982
	χ^2	0,6508	0,5921	-
	SQE	0,7966	0,9679	28,78

Fonte: AUTORAL, 2019

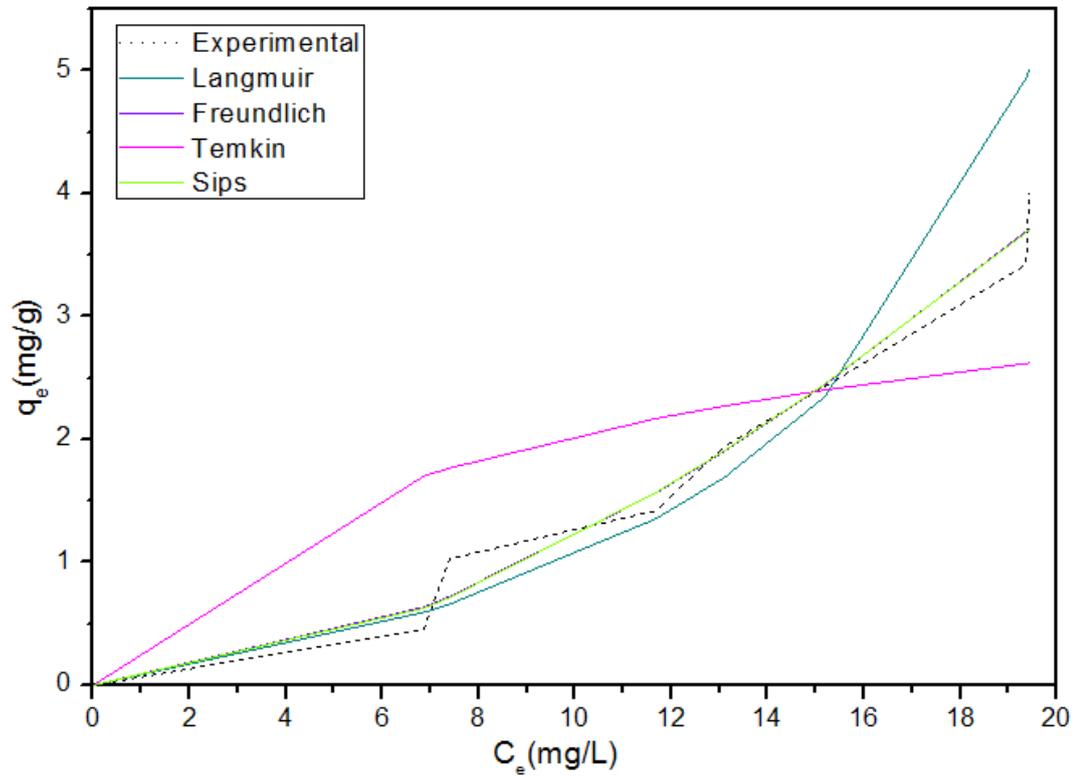
Os parâmetros da equação dos modelos de equilíbrio empregados muitas vezes fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente. Os valores encontrados para o modelo de Temkin, a temperatura de 45°C, não convergiram, apresentando o valor nulo para a constante K_T . Os valores encontrados para plotar os gráficos das figuras 25, 26 e 27, encontram-se dispostos no apêndice A.

Figura 25 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 25°C.



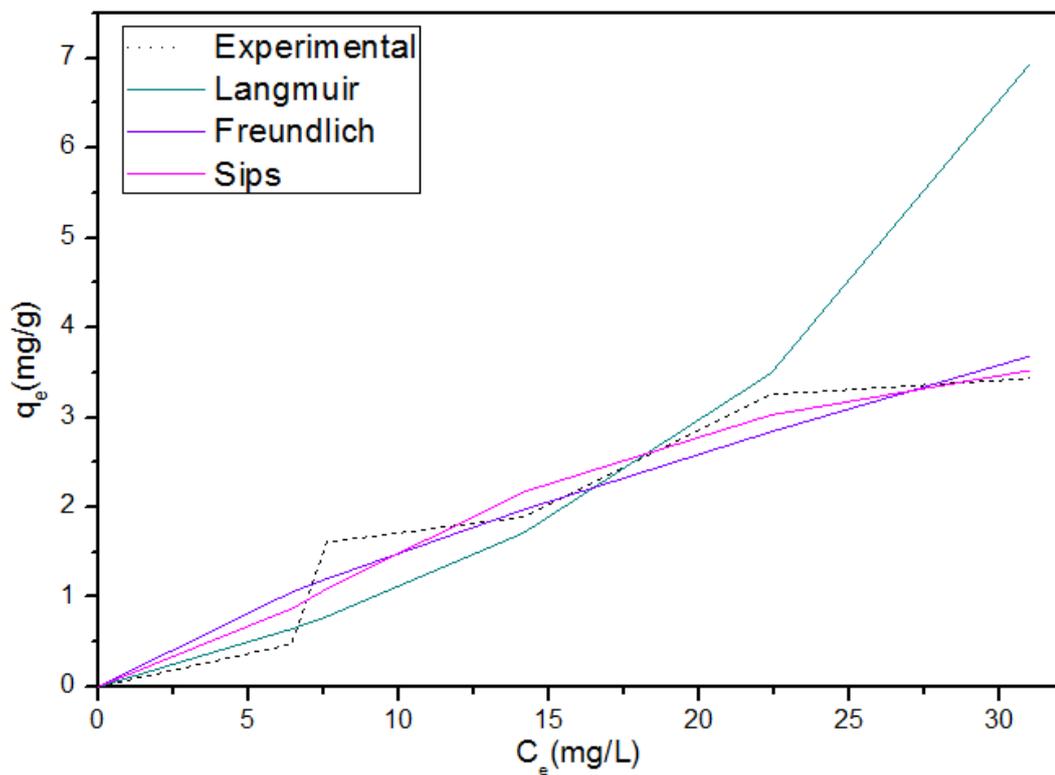
Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 26 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 35°C.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 27 – q_e versus C_e pelo método de Regressão Não Linear a 45°C.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da análise das Figuras 25, 26 e 27, bem como da Tabela 12, os baixos valores de SQE, que indicam pequena dispersão entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo, e os valores de R^2 próximos da unidade, definem que o modelo mais adequado para simular os dados experimentais é o de Sips, em todas as temperaturas. A análise dos fatores de heterogeneidade (n_s), que compreende valores entre 0 e 1, permite caracterizar a superfície do bioissorvente como heterogênea, justificando assim a não adequação do modelo de Langmuir aos dados obtidos, já que também houve obtenção de parâmetros negativos. Isso provavelmente pode ser explicado pelo caráter idealizado de Langmuir, ao assumir que os sítios de adsorção em superfícies sólidas são energeticamente homogêneos e que não há interações laterais entre as moléculas.

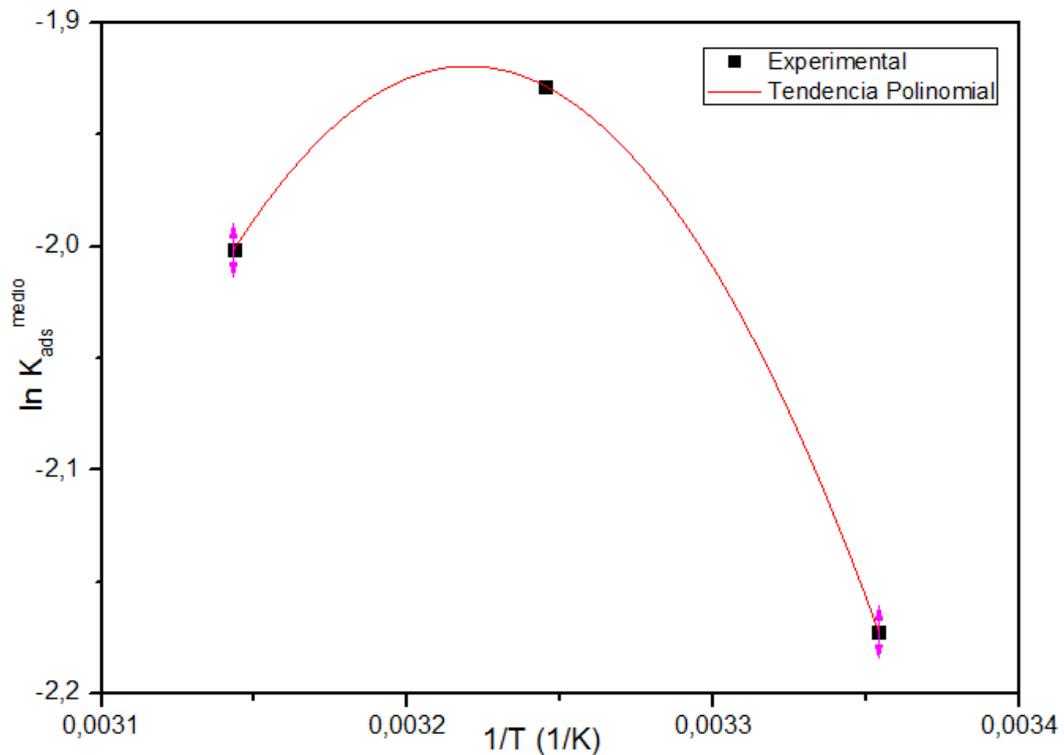
À temperatura de 35°C, o modelo de Freundlich mostra bons resultados, podendo também ser utilizado para representar os dados obtidos experimentalmente. Os valores obtidos no modelo de Sips e no de Freundlich chegam a se confundir graficamente, como mostra a Figura 26.

O modelo de Temkin não é aplicável para o sistema utilizado principalmente porque a isoterma de Temkin é muito mais adequada à descrição de processos de adsorção em meio gasoso (KIM, 2004 apud NASCIMENTO *et al.*, 2014), uma vez que muitos fatores que participam da complexidade dos sistemas em meio líquido não são considerados no desenvolvimento do modelo como, por exemplo, o pH, a organização das moléculas na superfície do adsorvente e até mesmo a solubilidade do soluto no meio líquido em questão.

5.4.3 Parâmetros termodinâmicos

Para plotar o gráfico da Figura 28, foi necessário tirar a média aritmética dos valores encontrados para K_{ads} , em cada temperatura. Os valores de K_{ads} foram calculados, ponto a ponto, pela equação (12).

Figura 28 – $\ln K_{ads}^{médio}$ versus $1/T$.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da análise da forma gráfica é possível inferir que os pontos não apresentam uma tendência linear, mas sim polinomial. Nesse caso, para obtenção das variáveis termodinâmicas, os cálculos foram realizados indiretamente a partir da equação polinomial de Van't Hoff, equação (13), com os parâmetros explicitados na Tabela 13. Ao derivar a equação polinomial, obtida graficamente, podemos obter a entalpia através da relação expressa na equação (9).

Tabela 13 – Constantes da equação polinomial obtida pelo gráfico $\ln K_{ads}^{médio}$ versus $1/T$.

A	B	C
-147,6	90490	$-1,41 \cdot 10^7$

Fonte: AUTORAL, 2019.

Assim, é possível obter os seguintes valores para entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, pela Tabela 14:

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Temperatura (°C)	$\ln K_{ads}$	ΔH_{ads} (J/mol)	ΔG_{ads} (J/mol)	ΔS_{ads} (J/mol.K)
25	-2,1726	-752325,63	5385,50	-2541,38
35	-1,9284	-752325,90	4940,38	-2457,46
45	-2,0017	-752326,15	5294,66	-2381,33

Fonte: AUTORAL, 2019.

Os valores para Energia livre de Gibbs positivos ($\Delta G > 0$) indicam que a energia aporta no sistema e o processo é dito endergônico e não espontâneo.

Quando as forças envolvidas no processo forem fracas, do tipo de Van der Waals, a adsorção é dita física ou fisissorção, envolvendo energia de adsorção até -20 kJ/mol. Ao contrário, quando envolver ligações químicas, o processo é designado como quimissorção, ou adsorção química, com energia de adsorção entre -200kJ/mol (ATKINS; PAULA; SMITH, 2018). Como, para todas as temperaturas, têm-se valores entálpicos superiores a -20 kJ/mol, é possível concluir a quimissorção no processo, ocorrendo a formação de monocamadas com interações entre adsorvente e adsorvato específicas e seletivas.

Os valores negativos de ΔH_{ads} mostram que se trata de um processo exotérmico (libera calor para o meio), sendo assim favorecido pela diminuição da temperatura. A diminuição da temperatura diminuiria a energia cinética das moléculas presentes no sistema e, conseqüentemente, seu grau de desordem, justificado pelos valores de entropia. O baixo valor de ΔS_{ads} , muitas vezes significa que não houve nenhuma mudança notável na entropia durante a adsorção e ao contrário disso, um alto valor de ΔS_{ads} reflete o aumento na desordem na interface sólido-solução durante o processo de adsorção. (LIU, 2009 apud ALMEIDA, 2014)

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios cinéticos foram conduzidos considerando uma concentração inicial de 100 mg/L, uma vez que no estudo isotérmico esta foi a concentração com a maior capacidade de adsorção, nas três temperaturas. O mesh utilizado foi de 42 mesh, a um pH de 5, sendo os resultados colhidos ao longo dos 480min de operação. Através do estudo cinético é possível observar o comportamento da concentração da solução sintética, ao longo do tempo, bem como da capacidade de adsorção.

As tabelas 15, 16 e 17 apresentam os resultados obtidos para o estudo cinético nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente.

Tabela 15 – Dados cinéticos para temperatura de 25°C.

ENSAIO	t (min)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	2	73,827103	1,3086449
2	8	63,266355	1,8366822
3	15	59,714953	2,0142523
4	45	49,341121	2,5329439
5	60	43,546729	2,8226636
6	120	29,621495	3,5189252
7	180	28,219626	3,5890187
8	240	25,78972	3,710514
9	300	23,453271	3,8273364
10	360	16,163551	4,1918224
11	420	15,462617	4,2268692
12	480	16,116822	4,1941589

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 16 – Dados cinéticos para temperatura de 35°C.

ENSAIO	t (min)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	2	56,911215	2,15443925
2	6	51,5841121	2,42079439
3	8	52,0514019	2,39742991
4	15	46,4439252	2,67780374
5	23	42,4252336	2,87873832
6	45	39,0607477	3,04696262
7	60	35,5560748	3,22219626
8	120	26,0700935	3,69649533
9	180	23,546729	3,82266355
10	240	19,7616822	4,01191589
11	300	19,2943925	4,03528037
12	360	17,4719626	4,12640187
13	420	13,0327103	4,34836449
14	480	12,5186916	4,37406542

Fonte: AUTORAL, 2019.

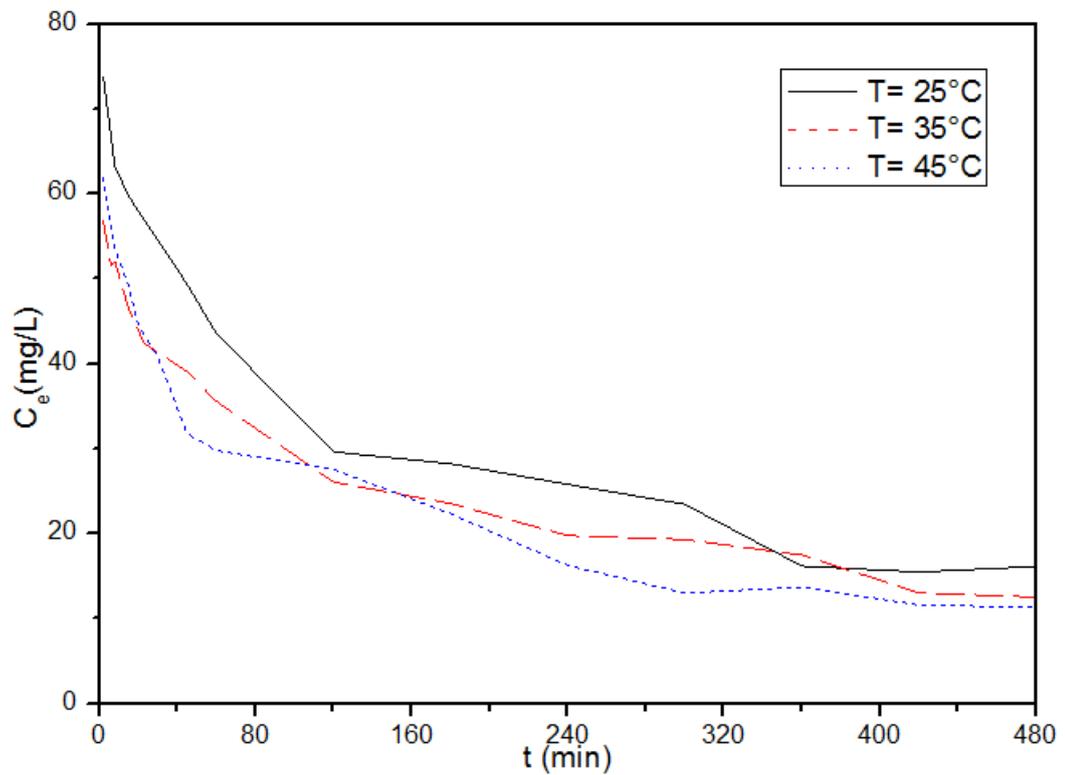
Tabela 17 – Dados cinéticos para temperatura de 45°C.

ENSAIO	t (min)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	2	61,864486	1,9067757
2	4	58,593458	2,0703271
3	8	53,453271	2,3273364
4	15	49,154206	2,5422897
5	20	44,574766	2,7712617
6	30	40,742991	2,9628505
7	45	31,771028	3,4114486
8	60	29,761682	3,5119159
9	120	27,565421	3,621729
10	180	22,331776	3,8834112
11	240	16,257009	4,1871495
12	300	12,985981	4,3507009
13	360	13,686916	4,3156542
14	420	11,584112	4,4207944
15	480	11,303738	4,4348131

Fonte: AUTORAL, 2019.

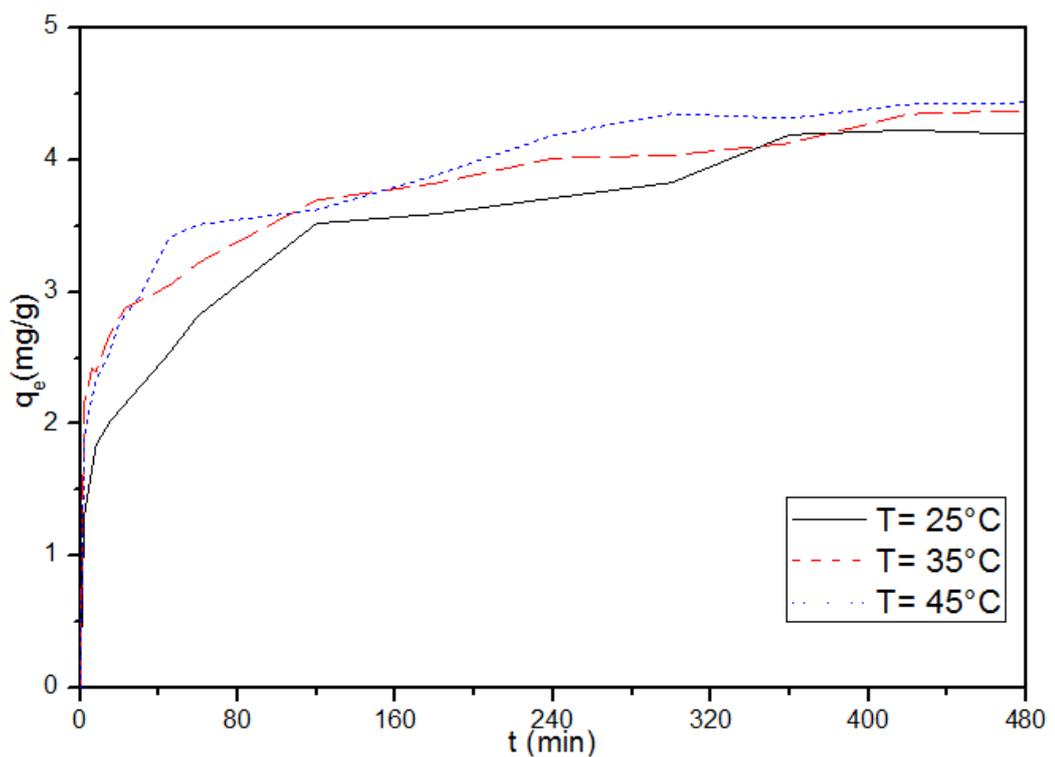
É possível perceber que as concentrações tendem a diminuir ao longo do tempo e que o percentual de remoção tende a aumentar. Pode-se concluir também que, pela constância dos valores, o equilíbrio é alcançado após um intervalo de tempo de 420min (6h), sendo a capacidade de adsorção, para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, aproximadamente iguais a 4,23 mg/g, 4,35mg/g e 4,42mg/g, respectivamente. A capacidade de adsorção e o percentual de remoção tendem a aumentar com o aumento da temperatura, tendo melhores resultados para temperatura de 45°C. A representação gráfica dos valores das tabelas 15, 16 e 17 está representada nas figuras 29 e 30:

Figura 29 – C_e versus t, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 30 – q_e versus t, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.



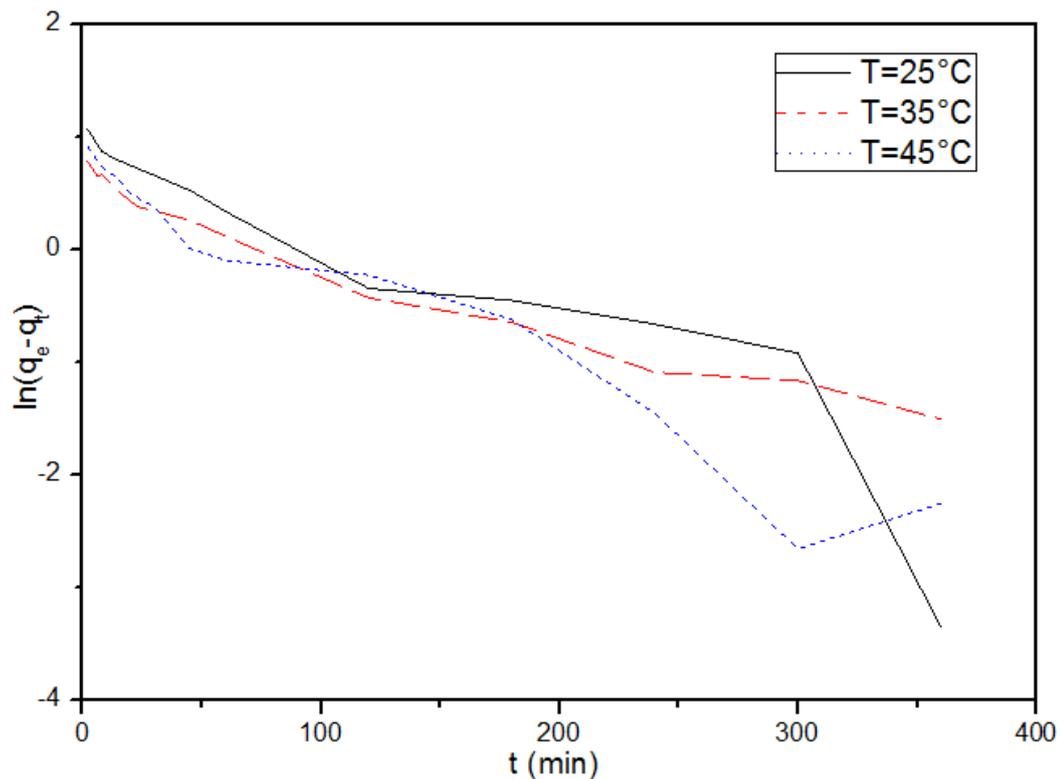
Fonte: AUTORAL, 2019.

Através da análise da Figura 29, é possível perceber dados experimentais coerentes, uma vez que a concentração tende a diminuir à medida que o processo vai ocorrendo, até que seja atingido o equilíbrio, momento no qual as velocidades de adsorção e dessorção se igualam, comprovando que a adsorção efetivamente ocorre e diminui a concentração da solução ao longo do tempo. Assim também pode ser visto na Figura 30, onde a capacidade de adsorção tende a aumentar até que o estágio de equilíbrio é atingido.

5.5.1 Modelos Cinéticos

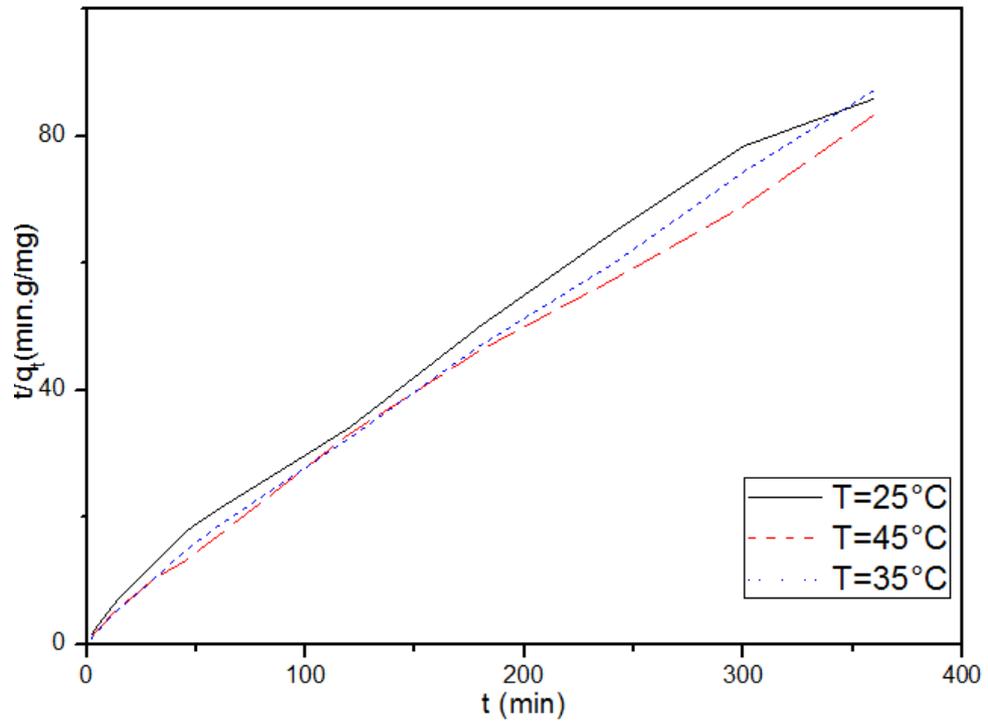
As linearizações dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula foram aplicadas para as diversas temperaturas, resultando nos gráficos das figuras 31, 32 e 33, respectivamente.

Figura 31 – $\ln(q_e - q_t)$ versus t, para o modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.



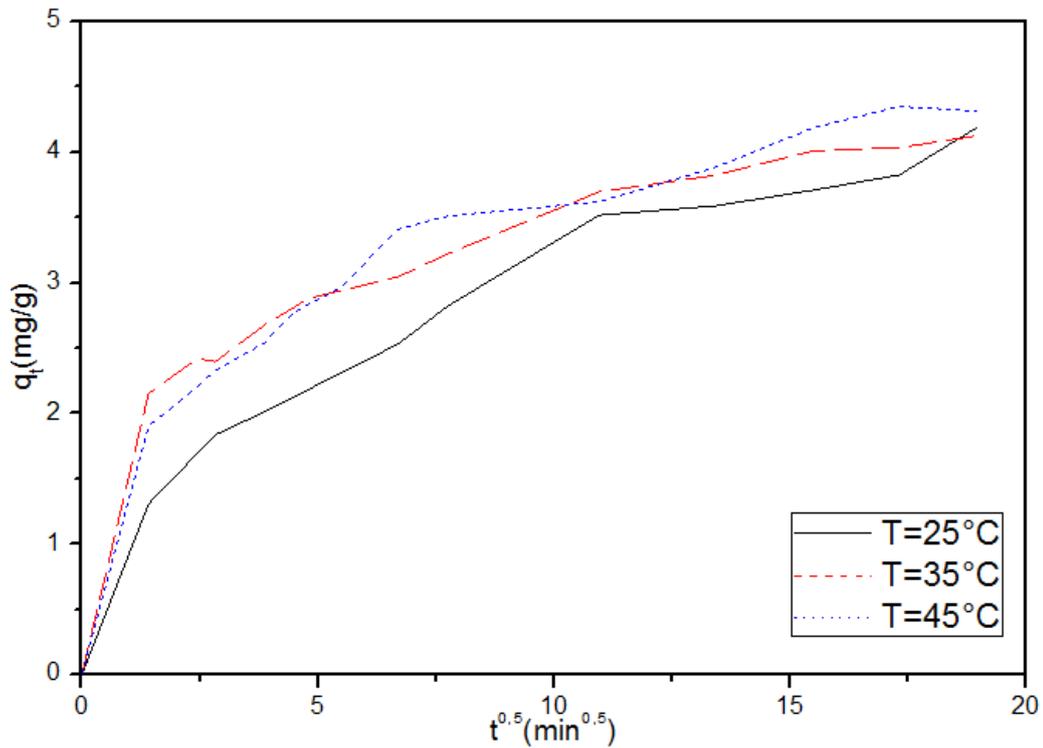
Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 32 – t/q_t versus t , para o modelo linearizado de pseudosegunda ordem.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 33 – q_t versus $t^{0,5}$, para o modelo linearizado de difusão intrapartícula



Fonte: AUTORAL, 2019

Para obtenção dos parâmetros de cada modelo linearizado, utilizou-se Regressão Linear, obtendo uma equação da reta, com coeficientes angular e linear descritos nas tabelas 18, 19 e 20, para cada modelo linearizado e em cada temperatura. Também foi possível obter valores para o coeficiente de determinação (R^2) utilizando a equação (23).

Tabela 18 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de pseudoprimeira ordem pela equação da reta.

Modelo de Pseudoprimeira Ordem			
Temperatura (°C)	Coeficiente linear (b)	Coeficiente angular (a)	R^2
25	1,018	-0,009294	0,8551
35	0,5921	-0,006285	0,9667
45	0,7387	-0,009304	0,948

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 19 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de pseudossegunda ordem pela equação da reta.

Modelo de Pseudossegunda Ordem			
Temperatura (°C)	Coeficiente linear (b)	Coeficiente angular (a)	R^2
25	4,6748	0,238	0,9921
35	2,386	0,2399	0,9982
45	2,6448	0,2274	0,9967

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 20 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado de difusão intrapartícula pela equação da reta.

Modelo de Difusão Intrapartícula			
Temperatura (°C)	Coeficiente linear (b)	Coeficiente angular (a)	R^2
25	1,437	0,1518	0,9494
35	2,2156	0,1123	0,9548
45	2,0744	0,1346	0,919

Fonte: AUTORAL, 2019.

O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida da concordância entre valores observados e preditos, podendo ser conclusivo para a adequação dos valores experimentais ao

modelo linearizado. Assim, é possível perceber que os dados se adequaram à linearização de todos os modelos, sendo melhores descritos pelo modelo de Pseudosegunda Ordem, com R^2 superiores a 0,99. Assim, os parâmetros que definem a cinética do processo serão calculados para o modelo de Pseudosegunda Ordem, ao comparar os valores dos coeficientes obtidos na Tabela 19 e a equação linearizada do modelo, a equação (19). A constante de velocidade (k_2) e a capacidade de adsorção (q_e), para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, estão expostos na Tabela 21:

Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudosegunda ordem.

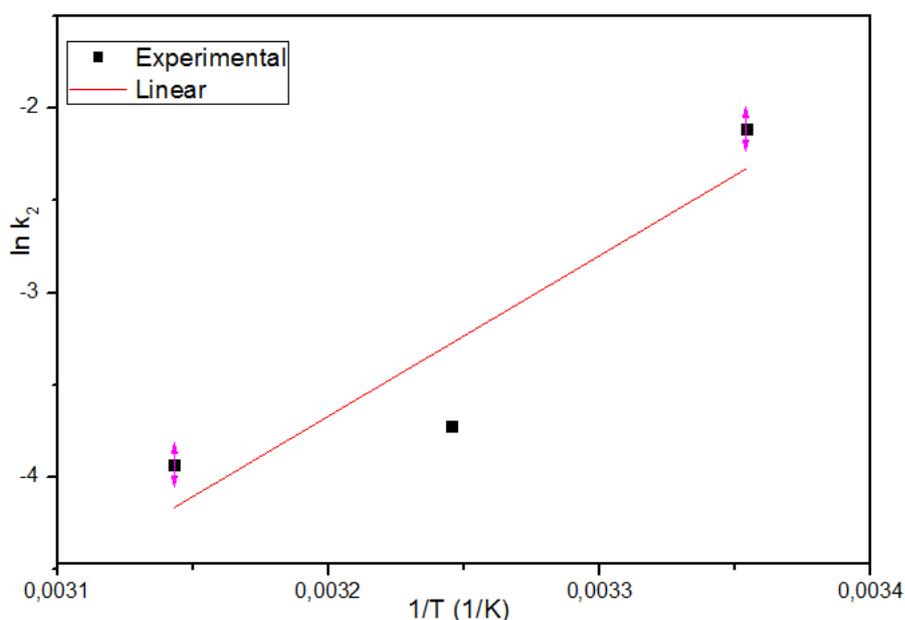
Temperatura (°C)	Parâmetros	
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)
25	0,01212	4,202
35	0,0241	4,168
45	0,01955	4,398

Fonte: AUTORAL, 2019.

5.5.2 Parâmetros da Equação de Arrhenius

Considerando que a reação segue o modelo de Pseudosegunda Ordem e a partir das constantes de velocidade obtidas, em cada temperatura, para essa modelagem, pode-se traçar o gráfico $\ln k_2$ versus $1/T$, presente na Figura 34.

Figura 34 – $\ln k_2$ versus $1/T$



Fonte: AUTORAL, 2019.

Por analogia entre a equação da reta obtida no gráfico da Figura 34 e a equação linearizada de Arrhenius (equação (22)), é possível obter os valores referentes à energia de ativação (E_a) e ao fator pré-exponencial (A). Na Tabela 22, consta os resultados obtidos:

Tabela 22 – Coeficientes obtidos para o modelo linearizado da equação de Arrhenius.

Coeficiente linear (b)	Coeficiente angular (a)	R^2	E_a (J/mol)	A (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
-31,582	8722,2	0,8484	-72510	$1,92 \cdot 10^{-14}$

Fonte: AUTORAL, 2019.

6 CONCLUSÃO

Diante do exposto, é notória a possibilidade de utilizar a biossorção para processos em grande escala através de um sistema agitado, composto pelo Reator de mistura e pelo banho termostatizado, que se mostra eficiente e com alta resistência para estudo de futuras operações.

O ponto de carga zero (Pcz) foi estudo *si ne qua non* para determinação das condições de operação, resultando num pH^{PCZ} de 8. A caracterização do material adsorvente por meio da análise de Difração de raios-X (DRX) e da Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX) comprovaram a presença de grande quantidade de cálcio (em maior porcentagem na sua forma de óxido), proveniente da calcita CaCO_3). A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR) permitiu identificar a presença da quitina e quitosana com sua estrutura lamelar, característica da matriz quitina-proteína, observada pela Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). A análise BET tornou possível determinar o tamanho (29,8nm) e classificar o tipo de poro (mesoporo) do biossorvente, bem como determinar a sua área superficial ($11,4908 \text{ m}^2/\text{g}$), importante parâmetro para os estudos de adsorção.

De acordo com a pesquisa realizada, o caranguejo uçá (*Ucides cordatus*) pode ser aplicado na recuperação de efluentes contaminados com corantes aniônicos, como o caso do corante Reactive Blue 222. Estudos preliminares em banho finito apresentaram um percentual de remoção de 92,11% em seu planejamento experimental podendo-se comparar ao sistema utilizado, com percentual de remoção de até 76,43% em seu planejamento experimental, corroborando a eficiência do sistema agitado para a operação, principalmente quando levando em consideração o *scale-up* de 12 vezes.

O equilíbrio de adsorção ocorre após 420 minutos, sendo o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de isotermas, para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, o modelo de Sips, com valores de n_s inferiores a unidade indicando uma superfície heterogênea do biossorvente. Os parâmetros termodinâmicos mostram o caráter exotérmico - onde o aumento da temperatura não favorece a operação - e não espontâneo do processo, bem como sua classificação como operação de quimiossorção. A cinética segue o modelo de pseudosegunda ordem.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.T.R. **Adsorção de cátions metálicos e oxianions em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana.** Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil. 2014. 125 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, 2014. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4531>. Acesso em: 3 set. 2019.

ANAIA, G. DE C. **Determinação de Íons Metálicos por FI-FAAS após Separação e Concentração em Fase Sólida: Avaliação Crítica de Adsorventes.** 2008. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-19052008-150321/pt-br.php>. Acesso em: 20 ago. 2019.

ANDIA, J.P.M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.** Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira. 2009. 138 f. TESE (Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_1.PDF. Acesso em: 27 jun. 2019.

ANTUNES, E. C. E. S. *et al.* REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO A CASCA DO ABACAXI COMO ADSORVENTE NATURAL. **HOLOS**, [S. l.], ano 34, v. 3, p. 81-97, 30 ago. 2018. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5334>. Acesso em: 19 ago. 2019.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; SMITH, D. **Físico-Química: Fundamentos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521634577/cfi/6/10!/4/10/6@0:0>. Acesso em: 27 ago. 2019.

BARBOSA, G.A.C.D. **DETERMINAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM EFLUENTE TÊXTIL VIA ADSORÇÃO.** Orientador: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi. 2018. 65 f. Trabalho Final de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2018.

BORGES, A.J.da S. **ADSORÇÃO DE ZINCO E COBALTO EM UM LATOSSOLO DOS TABULEIROS COSTEIROS DO RECÔNCAVO BAIANO.** Orientador: Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas. 2011. 120 f. Tese (Doutor em Geologia) - Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/7267>. Acesso em: 3 set. 2019.

BRASIL. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. João Pessoa, 17 mar. 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 27 jun. 2019.

CALPA, L.D.R.S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio**. Orientador: Prof. ROBERTO RIBEIRO DE AVILLEZ. 2011. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=19423@1>. Acesso em: 3 set. 2019.

D'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.

DEDAVID , B. A. ; GOMES, C. I.; MACHADO , G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2019.

DEOLIN, M.H. da S.; FAGNANI, H.M.C.; ARROYO, P.A.; de BARROS, M.A.S.D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2013, Maringá. **Anais Eletrônico [...]**. Maringá: CESUMAR, 2013. http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deol in.pdf. Acesso: 02 set. 2019

DIAMANTINO, A.G.; NICOLAU, R.A. **Raio-X, EDX e MEV como métodos de avaliação do processo e reparação do tecido ósseo: revisão de literatura**. 2009. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2009/anais/arquivos/1246_1400_01.pdf. Acesso em: 01 set. 2019.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2019

FERREIRA, G.D. **Sílicas porosas: métodos de síntese e caracterização**. Orientador: Prof. Dr. Song Won Park. 2012. 44 p. Trabalho Final de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1349295477.pdf>. Acesso em: 3 set. 2019.

FERREIRA, R.C. *et al.* Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, [S. l.], v. 23, n. 1, 2018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1517-70762018000100423&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 3 set. 2019.

FREIRE, L.F.A. *et al.* Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana. **Revista Processos Químicos**, Goiás, v. 12, n. 24, p. 10-17, 2 jul. 2018. Disponível em: http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/458. Acesso em: 19 ago. 2019.

GUARATINI, C. C. I. ; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, [S. l.], 2000. Disponível em: www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf. Acesso em: 11 abr. 2019.

HAMEED, B.; KRISHNI, R.R.; SATA, S.A. **A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions.** Journal of hazardous materials, 305-311, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>. Acesso em: 20 ago. 2019.

HOLANDA, C.A. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 2, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/281234725_Remocao_do_Corante_Textil_Turquesa_de_Remazol_Empregando_Aguape_Eichhornia_crassipes_como_Adsorvente. Acesso em: 3 set. 2019.

HOLANDA, C.A. **AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol.** Orientador: Prof. Cícero Wellington Brito Bezerra. 2010. 107 p. Dissertação (Mestre em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão - UFMA, São Luis, 2010. Disponível em: <http://tedebc.ufma.br:8080/jspui/bitstream/tede/913/1/CARLOS%20ALEXANDRE%20HOLANDA.pdf>. Acesso em: 3 set. 2019.

KIMURA, I. Y. *et al.* **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana.** Polímeros, v. 9, n. 3, p. 7, set. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/0D/po/v9n3/6170.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2019

KROEFF, S.M.T.; TEIXEIRA, F.G. **Contexto industrial têxtil brasileiro e as prospecções para a pesquisa científica.** 2012. 8 f.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.G.; DURÁN, N. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **QUÍMICA NOVA**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 6 jun. 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014. Acesso em: 21 ago. 2019.

LIMA, C.D.M.; DA SILVA, H.r.c.; BERNARD, E. Efetividade do defeso do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus* L.): análise de percepção de consumidores e vendedores. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. 21, p. 1-22, 2018. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/asoc/v21/pt_1809-4422-asoc-21-e00463.pdf. Acesso em: 3 set. 2019.

LIU, Y.; LIU, Y. JR. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 229-242, 2008.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/17229/1/2008_dis_samara%c3%bajo.pdf. Acesso em: 2 set. 2019.

NASCIMENTO, R.F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. ISBN 978-85-7485-186-0. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 27 jun. 2019.

NUNES, E.M. **Proposta de pré-tratamento de água para a utilização em processos de tingimento e lavagem de roupa em escala industrial**. Orientador: Prof. Dra. Maria Ana Pignatelli Marcon Martins. 2018. 36 f. Relatório Técnico-Científico (Bacharel em Química Industrial.) - Universidade do Sul de Santa Catarina - UNISUL, Santa Catarina, 2018. Disponível em: <https://www.riuni.unisul.br/handle>. Acesso em: 19 ago. 2019

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, [S. l.], p. 338-344, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132013000200021&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 3 set. 2019.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução: 5ed. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522123391/pageid/4>. Acesso em: 26 ago. 2019.

PEREIRA, A.R.B. **Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos**. HOLOS, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 165-179, 22 dez. 2010. Disponível em: <https://www.ce.unesp.org.br/holos/issue/view/834>. Acesso em: 21 ago. 2019.

PEREZ-AMENEIRO, M. *et al.* Heterogenous Lignocellulosic Composites as Bio-Based Adsorbents for Wastewater Dye Removal: a Kinetic Comparison. **Water Air and Soil Pollution**, Suíça, p. 133-143, 10 abr. 2015. Disponível em: researchgate.net/publication/275331045_Heterogenous_Lignocellulosic_Composites_as_Bio-Based_Adsorbents_for_Wastewater_Dye_Removal_A_Kinetic_Comparison. Acesso em: 22 maio 2019.

PINO, G.A.H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)**. Orientador: Prof. ROBERTO RIBEIRO DE AVILLEZ. 2005. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) - PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=especifico&nrSeq=7596@1>. Acesso em: 3 set. 2019.

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.

PORPINO, K. K. P. **BIOSSORÇÃO DE FERRO (II) POR CASCA DE CARANGUEJO UCIDES CORDATUS**. Orientador: Profa. Dra. MARIA DA CONCEIÇÃO SILVA BARRETO. 2009. 90 p. DISSERTAÇÃO (Mestre em Química) - Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2009. Disponível em: http://www.quimica.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/dissertacoes/2009/Dissertacao_Karina_K_P_Porcino.pdf/@@download/file/Dissertacao_Karina_K_P_Porcino.pdf. Acesso em: 27 jun. 2019.

RAFAEL, H.M. **BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTEL PRETO REAFIX SUPER 2R COM BAGAÇO DE MALTE**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -

Instituto Politécnico de Bragança, [S. l.], 2016. Disponível em: [repositorio.roca.utfpr.edu.br > jspui > bitstream > PG_COENQ_2016_1_09](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/PG_COENQ_2016_1_09). Acesso em: 9 abr. 2019.

RIBEIRO, G.C.S.H.; de AGUIAR, C.R.L. **Avaliação da adsorção do corante azul reativo ci 222 com adsorvente de resíduo sólido industrial seco e ativado quimicamente com H₂SO₄.** 2018. Disponível em: <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/788/619>. Acesso em: 21 ago. 2019.

ROSA, J.M. **EFLUENTES NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL: REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO VIA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA UV/H₂O₂ NO TINGIMENTO DE TECIDOS 100% ALGODÃO.** Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi. 2013. 285 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2013. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266607>. Acesso em: 21 ago. 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley - Interscience Publication, 1984. Disponível em: <https://www.passeidireto.com/arquivo/24505113/principles-of-adsorption-and-adsorption-processes-d-m-ruthven>. Acesso em: 21 ago. 2019

SILVA, A.P.O. **Estudo comparativo da adsorção de íons Cu⁺² e óleo em efluente sintético sobre materiais híbridos à base de argilominerais e quitosana.** Orientador: Profa. Dra. Sibeles B. C. Pergher. 2015. 93 p. Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/20555>. Acesso em: 3 set. 2019.

SILVA, R.I.F.M. *et al.* TRATAMENTO DE EFLUENTES NA REMOÇÃO DE CORANTES UTILIZANDO BIOMASSAS. **Revista Eletrônica Estácio Recife**, [S. l.], v. 4, n. 2, 2018. Disponível em: <https://reer.emnuvens.com.br/reer/article/view/196>. Acesso em: 19 ago. 2019.

SOARES, M.C.S; PESSOA, M.E.A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de crustáceos como bioadsorventes de poluentes em efluentes industriais.** Orientador: Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa. 2018. 22 f. Relatório de Projeto de Extensão - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SOARES, M.r.; ALLEONI, L.R.F. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **QUÍMICA NOVA**, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 10 ago. 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600016. Acesso em: 30 ago. 2019.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents, **Journal of Hazardous Material**, 251 - 254, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404006454>. Acesso em 3 set. 2019.

ZEVIANI, W.M.; JUNIOR, P.J.R.; BONAT, W.H. **Modelos de regressão não linear.** 2013. Disponível em: <https://www.ime.unicamp.br/~cnaber/cursomodelosnaolinearesR.pdf>. Acesso em: 3 set. 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Abaixo, constam as tabelas, para cada temperatura, com valores necessários para as confecções dos gráficos da Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

Tabela 23 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 25°C.

Temperatura 25°C	q_e experimental	C_e	q_e calculado			
	(mg/g)	(mg/L)	Langmuir	Freundlich	Temkin	Sips
	0,400701	7,985981	0,66575905	1,078656717	0,935006337	0,630764404
	0,964486	8,71028	0,737665296	1,153176385	1,071784032	0,924139501
	1,504907	9,901869	0,861061994	1,272753994	1,273791877	1,46199081
	2,053505	10,92991	0,972964371	1,37326625	1,429416921	1,890271698
	2,530087	25,39252	3,389434528	2,626966425	2,757474188	2,979225272
	2,930007	29,10748	4,457164803	2,917990631	2,972591212	2,985718124
	3,279792	34,13084	6,524993769	3,298282553	3,223418219	2,988909966

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 24 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 35°C.

Temperatura 35°C	q_e experimental	C_e	q_e calculado			
	(mg/g)	(mg/L)	Langmuir	Freundlich	Temkin	Sips
	0,456776	6,864486	0,593195948	0,634615728	0,401672336	0,626030843
	1,0282	7,401869	0,658344081	0,721234919	0,618845152	0,713449554
	1,419672	11,67757	1,35369297	1,563891413	1,932568989	1,565833372
	1,943268	13,1028	1,689764695	1,901529523	2,264376849	1,906247629
	2,426749	15,18224	2,342356284	2,441726346	2,688803352	2,447818366
	3,420277	19,36449	4,937276084	3,690414089	3,38988152	3,680859619
	4,001594	19,43458	5,00994233	3,713118587	3,400292356	3,703007313

Fonte: AUTORAL, 2019.

Tabela 25 – Valores experimentais e calculados para os modelos de isotermas estudados por Regressão Não Linear na temperatura de 45°C.

Temperatura 45°C	q_e experimental	C_e	q_e calculado		
	(mg/g)	(mg/L)	Langmuir	Freundlich	Sips
	0,47622	6,44393	0,643701913	1,05225744	0,869400162
	1,61134	7,61215	0,780986204	1,201777388	1,089139571
	1,89229	14,1542	1,711702652	1,970805115	2,170828546
	3,25396	22,3785	3,490467221	2,839852518	3,027039204
	3,434	30,9766	6,931263586	3,680445312	3,521862375

Fonte: AUTORAL, 2019.

APÊNDICE B

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, foi necessário plotar o gráfico da Figura 28. O K_{ads} corresponde à média dos valores encontrados para o K_e em cada temperatura.

Tabela 26 – Valores encontrados para o K_e nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

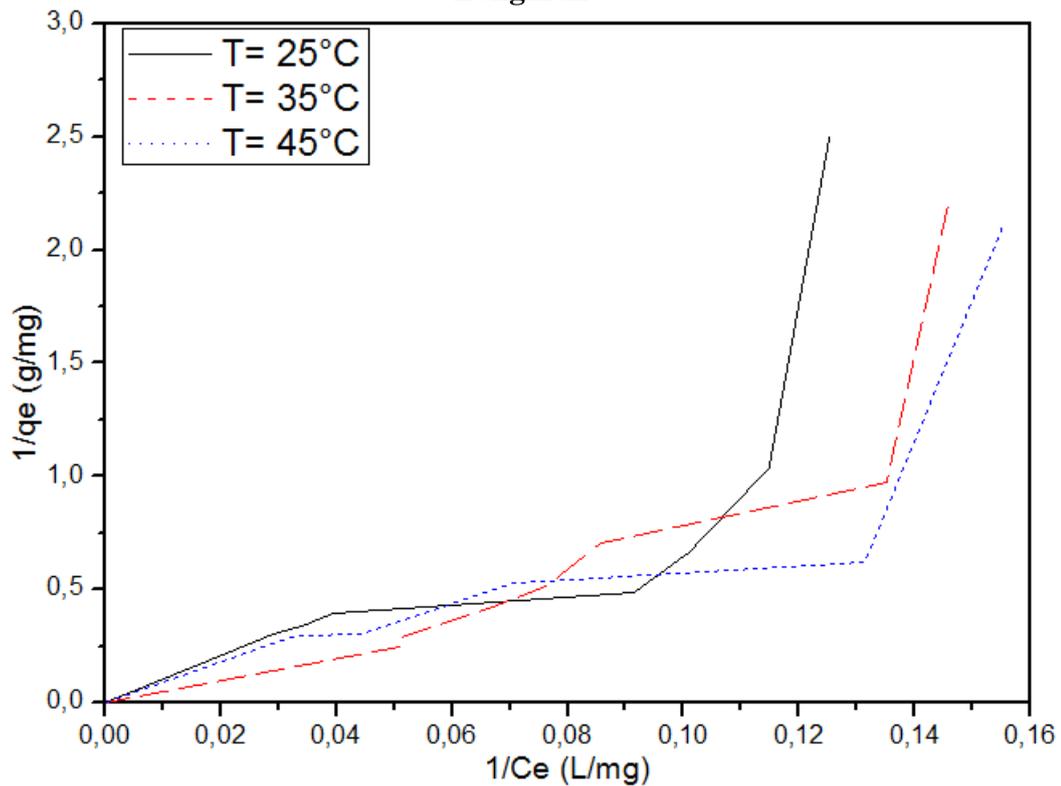
Temperatura (°C)	Parâmetros			
	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	K_e (L/g)
25	16	0,400700935	7,985981308	0,050175541
	28	0,964485981	8,710280374	0,110729614
	40	1,504906542	9,901869159	0,151982067
	52	2,053504673	10,92990654	0,187879436
	76	2,530086523	25,39252336	0,099639035
	88	2,930007477	29,10747664	0,100661679
	100	3,279792198	34,13084112	0,096094678
35	16	0,456775701	6,864485981	0,066541865
	28	1,028200393	7,401869159	0,138910912
	40	1,419671663	11,67757009	0,121572523
	52	1,943268035	13,10280374	0,148309329
	64	2,426748976	15,18224299	0,159841268
	88	3,420276815	19,36448598	0,176626264
	100	4,001593736	19,43457944	0,205900712
45	16	0,47621635	6,443925234	0,073901595
	40	1,611335844	7,612149533	0,211679479
	52	1,89228972	14,15420561	0,133690987
	88	3,253958446	22,37850467	0,145405535
	100	3,433998233	30,97663551	0,110857689

Fonte: AUTORAL, 2019.

APÊNDICE C

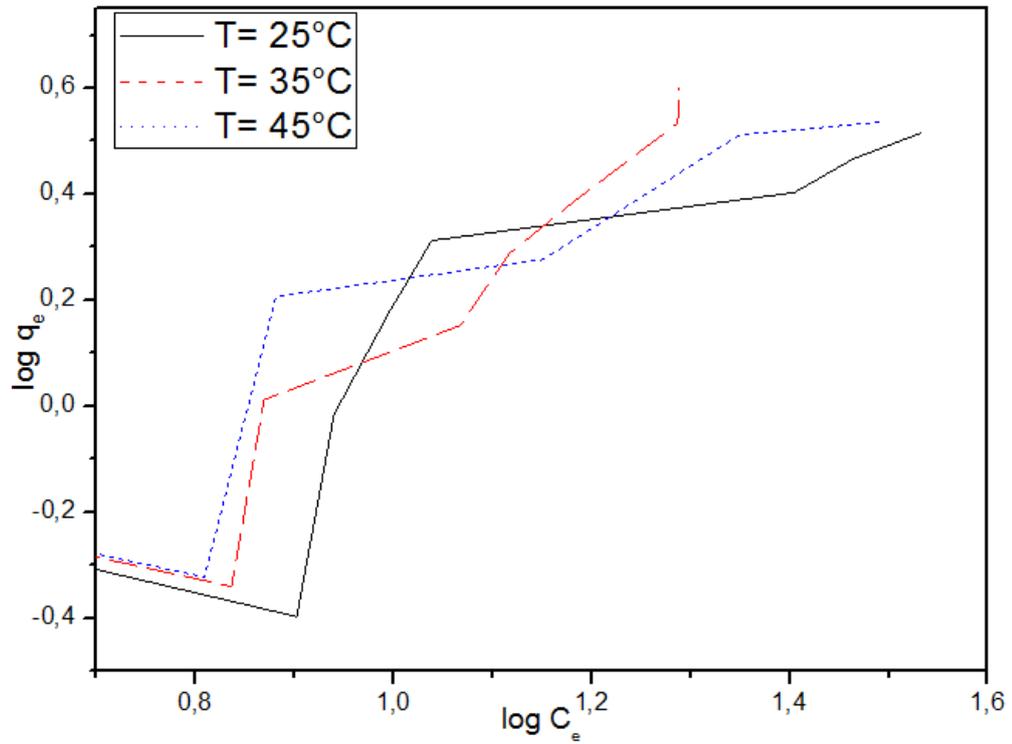
O método de Regressão Linear foi feito a fim de estudar se havia ou não uma dependência linear entre as variáveis de estudo para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin. Os resultados obtidos permitiram concluir que os dados experimentais não se ajustam às formas linearizadas dos modelos; isto é, o método de Regressão Linear não é adequado para o tratamento dos dados, indicando não haver uma relação linear entre a variável dependente e independente. Os gráficos presentes na Figura 35, Figura 36 e Figura 37 representam os resultados para as temperaturas de estudo, aplicadas à forma linearizada do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente.

Figura 35 – $1/q_e$ versus $1/C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Langmuir.



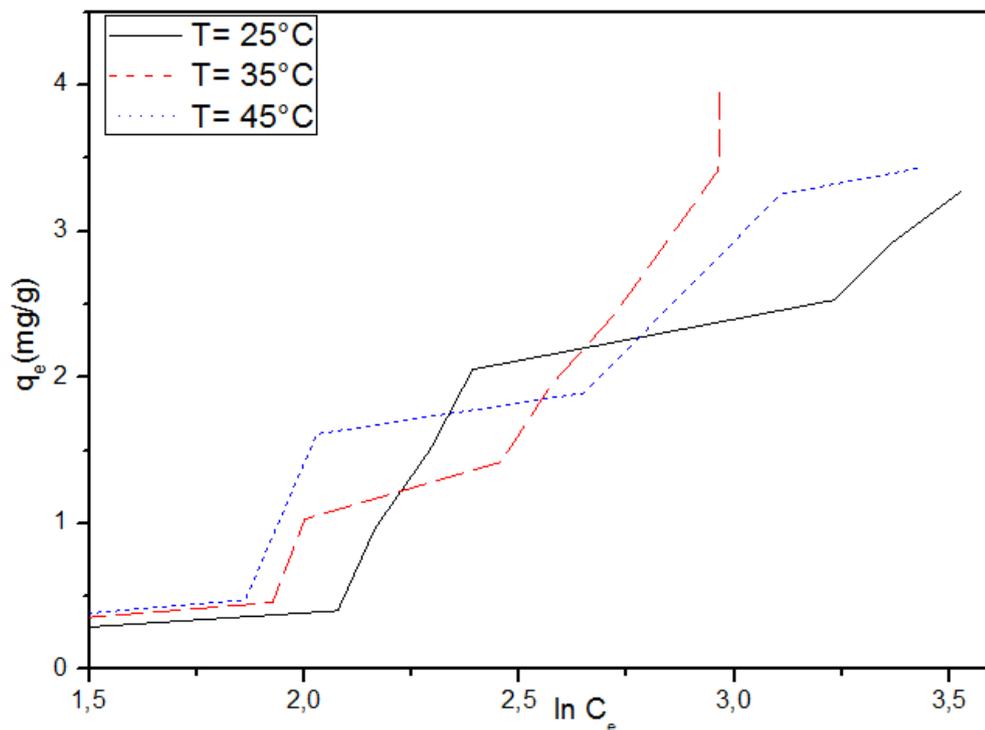
Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 36 - $\log q_e$ versus $\log C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Freundlich.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Figura 37 - q_e versus $\ln C_e$ dos dados experimentais aplicados ao modelo linearizado de Temkin.



Fonte: AUTORAL, 2019.

Os coeficientes angular e linear das retas e os parâmetros dos modelos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin, estão dispostos na Tabela 27.

Tabela 27 – Coeficientes da equação da reta e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin linearizados.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		25	35	45
Langmuir	q_{Máx} (mg/g)	-3,865	-1,6364	-4,427
	K_L (L/mg)	-0,0184	-0,0388	-0,0197
	R_L	-1,19	-0,3472	-1,031
	Coeficiente angular da reta (a)	14,073	15,7156	11,4639
	Coeficiente linear da reta (b)	-0,2587	-0,06111	-0,226
	R ²	0,4516	0,7515	0,5586
Freundlich	n	1,013	0,584	0,9653
	K_F (mg/g)	0,110	0,02299	0,1161
	Coeficiente angular da reta (a)	0,98691	1,71338	1,03588
	Coeficiente linear da reta (b)	-0,95817	-1,63848	-0,93522
	R ²	0,62719	0,90964	0,69039
Temkin	K_T (L/g)	1,5755	2,8814	1,7346
	B	-2,3384	-5,1488	-2,4055
	Coeficiente angular da reta (a)	1,5755	2,8814	1,7346
	Coeficiente linear da reta (b)	-2,3384	-5,1488	-2,4055
	R ²	0,8801	0,9013	0,9098

Fonte: AUTORAL, 2019