



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**BIOSSORÇÃO DE FERRO (II) POR CASCA DE CARANGUEJO
*UCIDES CORDATUS***

KARINA KARLA PACHECO PORPINO



João Pessoa - PB - Brasil

Fevereiro/2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BIOSSORÇÃO DE FERRO (II) POR CASCA DE CARANGUEJO
UCIDES CORDATUS

KARINA KARLA PACHECO PORPINO *

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. MARIA DA CONCEIÇÃO SILVA BARRETO

* Bolsista: CAPES

João Pessoa - PB - Brasil

Fevereiro/2009

P83/b Porpino, Karina Karla Pacheco

Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus* / Karina Karla Pacheco Porpino – João Pessoa, 2009.

90p – il

Orientadora: Maria da Conceição Silva Barreto

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química Analítica. 2. Casca de caranguejo – adsorção 3. Ferro. 4. Águas subterrâneas.

UFPB/BC

CDU: 543(043)

Biossorção de Ferro(II) por Casca de Caranguejo *Ucides cordatus*.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Maria da Conceição Silva Barreto
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora



Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki
Examinadora

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Fernando Sabino

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista.

À minha família pelo apoio e incentivo.

À professora Dr^a. Maria da Conceição Silva Barreto, pela orientação, estando sempre presente nos momentos em que precisei de sua ajuda, obtendo seu estímulo e dedicação durante a realização deste trabalho, como também ao seu esposo Miguel Barreto pela sua contribuição na obtenção da matéria prima, meu muito obrigada.

A Salésio que por diversas vezes me ajudou de diferentes maneiras, meu muito obrigada.

Aos meus amigos de laboratório Karina Beltrão, Jefferson, Darcyele, Dayse, Zéneto, Érica e Éverton pela colaboração e amizade.

Aos proprietários do Bar Vale do Catolé na praia do Bessa – João Pessoa - PB que forneceram a matéria – prima para realização deste trabalho.

Ao amigo Willame pelo apoio e amizade ao longo desta caminhada.

A todos os professores do mestrado que tive a oportunidade de assistir suas aulas e com isso adquirir mais conhecimentos e aprendizados.

Aos professores Dr. Antônio Gouveia de Sousa e Dr^a. Ieda Garcia dos Santos e seus colaboradores do LACOM pelo apoio na realização das experiências de caracterização da casca de caranguejo.

Ao Rogério do LACOM pela realização das análises de infravermelho.

Ao professor Dr. José Marcelino Carvalheira, e seus colaboradores, pela oportunidade de realizar nos Laboratórios de Bioquímica de Alimentos (LBA –

UFPB) e Análises Químicas de Alimentos (LAQA - UFPB), algumas das caracterizações da casca de caranguejo.

Ao amigo Veilton do Laboratório de Mecânica dos Solos, por gentilmente ter cedido as peneiras para auxiliar na preparação da matéria prima.

A todos os amigos do Laboratório de Estudos do Meio Ambiente (LEQA), pela atenção, em especial a Wellington pela amizade e disposição em sempre ajudar.

À coordenação do Curso de Pós - Graduação em Química, em especial a Marcos pelo atendimento e paciência sempre que necessário.

Ao Professor Dr. José Rodrigues de Carvalho e Alexsandro pela sua valorosa contribuição na análise do infravermelho.

A Luciana Medeiros pelo seu apoio e incentivo.

À Capes pela bolsa concedida.

Título: Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*

Autora: Karina Karla Pacheco Porpino

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria da Conceição Silva Barreto

RESUMO

Por ser um biomaterial de baixo custo e de preparação simples a casca de caranguejo vem sendo utilizada com sucesso como bioadsorvente de poluentes de água. Neste trabalho a casca de caranguejo *Ucides cordatus* lavada com água deionizada e seca a 110 °C foi utilizada como adsorvente de Fe (II) de solução padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal e de ferro total de águas subterrâneas. O biomaterial foi caracterizado através da determinação da umidade, cinzas, cálcio, fósforo, lipídeos, proteína, área superficial específica de BET, espectroscopia no infravermelho e valores de pH da solução padrão, massa do bioadsorvente, tamanho das partículas, tempo de contato e concentração inicial da solução padrão foram otimizados com objetivo de alcançar a adsorção máxima. As melhores condições foram alcançadas a pH = 2,00, tamanho da partícula = 0,59 mm, $t_c = 840$ min e $M_c = 0,25$ g. O estudo cinético de adsorção mostrou que o modelo de pseudo primeira-ordem descreve melhor o processo de adsorção, tendo sido encontrado os seguintes valores: $k_1 = 1,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $Q_{m\acute{a}x} = 1,08 \text{ mg g}^{-1}$ valor muito próximo do Q_e calculado = $1,10 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo do equilíbrio de adsorção mostrou que o modelo de Langmuir descreve melhor a adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo tendo sido encontrados os seguintes valores para as constantes de Langmuir, $K_L = 1,668 \text{ L g}^{-1}$, $Q_m = 6,11$ e $R_L = 0,0895$ é indicado grande afinidade do íon Fe (II) pelo bioadsorvente. A adsorção de ferro total de águas subterrâneas depende da amostra de água e a percentagem de ferro adsorvido é maior do que 50 %.

Palavras chave: Casca de caranguejo, Ferro, Adsorção, Águas Subterrâneas.

Title: Biosorption of Iron (II) by crab's shell *Ucides cordatus*

Author: Karina Karla Pacheco Porpino

Adviser: Prof^a Dr^a Maria da Conceição Silva Barreto

ABSTRACT

Since the crab shell is a low cost biomaterial and of simple preparation, it is being used successfully as a biosorbent of water pollution. In this work, a shell of the crab *Ucides cordatus*, washed with de-ionized water and dried at a temperature of 110 °C was used as adsorbent of Fe (II) from a standard solution of Ammonium Iron (II) Sulfate and Total Iron of underground water. The biomaterial was characterized through the determination of humidity, ashes, calcium, phosphate, lipids, protein, specific superficial area of BET, Infrared and values of the standard solution's pH, mass of the biosorbent, size of the particles, time of contact and initial concentration of the standard solution were optimized with the objective of reaching the maximum adsorption. The best results were at pH = 2,00, particles size = 0,59 mm, $t_c = 840$ min and $M_c = 0,25$ g. The kinetic study of adsorption showed that the model of pseudo first-order best describes the process of adsorption, having been found the following values: $k_1 = 1,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $Q_{\text{max}} = 1,08 \text{ mg g}^{-1}$, very close to Q_e calculated = $1,10 \text{ mg g}^{-1}$. The study of the equilibrium of adsorption showed that the Langmuir model best describes the adsorption of Fe (II) by the crab's shell, having been found the following values to the constants of Langmuir, $K_L = 1,668 \text{ L g}^{-1}$, $Q_m = 6,11$ and $R_L = 0,0895$ that indicates an affinity of the ion Fe (II) by the biosorbent. The adsorption of total iron of underground water depends on the sample of water and the percentual of iron adsorbed is greater than 50 %.

Key-words: Crab's shell, Iron, Adsorption, Underground Water.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1.0 - INTRODUÇÃO.....	16
-----------------------	----

CAPÍTULO II

2.0 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
2.1 - Caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	20
2.2 - Adsorção.....	21
2.2.1 - Isotermas de adsorção.....	22
2.2.2 - Teorias de adsorção.....	25
2.2.2.1 - Modelo de Langmuir.....	25
2.2.2.2 - Modelo de Freundlich.....	27
2.2.2.3 - Teoria das Multicamadas BET.....	28
2.2.3 - Cinética de Adsorção.....	30
2.3 - Métodos de caracterização do bioadsorvente.....	31
2.3.1 - Composição física - química da casca de caranguejo.....	31
2.3.1.1 - Umidade.....	31
2.3.1.2 - Cinzas.....	31
2.3.1.2.1 - Cálcio.....	32
2.3.1.2.2 - Fósforo.....	32
2.3.1.3 - Lipídeos.....	32
2.3.1.4 - Proteínas.....	33
2.3.1.5 - Área superficial específica.....	33
2.3.1.6 - Densidade Aparente.....	33
2.3.2 - Espectrometria no Infravermelho.....	34
2.4 - Importância do Ferro.....	34
2.5 - Determinação de Fe (II) com orto-Fenantrolina.....	35
2.6 - Método de Adição Padrão.....	37
2.7 - Casca de caranguejo como bioadsorvente.....	38

CAPÍTULO III

3.0 - OBJETIVOS.....	42
3.1 - Objetivo geral.....	42
3.2 - Objetivos específicos.....	42

CAPÍTULO IV

4.0 - EXPERIMENTAL.....	45
4.1 - Equipamentos.....	46
4.2 - Reagentes.....	47
4.3 - Obtenção da matéria - prima.....	48
4.4 - Caracterização Físico-Química do adsorvente.....	49
4.4.1 - Determinação do teor de Umidade.....	49
4.4.2 - Determinação do teor de Cinzas.....	50
4.4.2.1 - Determinação do teor de Cálcio.....	50
4.4.2.2 - Determinação do teor de Fósforo.....	51
4.4.3 - Determinação do teor de Lipídios.....	52
4.4.4 - Determinação do teor de Proteína.....	52
4.4.4.1 - Digestão.....	53
4.4.4.2 - Destilação.....	53
4.4.4.3 - Titulação.....	53
4.4.5 - Determinação da Área Superficial Específica.....	54
4.4.6 - Determinação da Densidade Aparente.....	54
4.4.7 - Determinação do pH.....	54
4.5 - Espectrometria no Infravermelho.....	55
4.6 - Experiências de adsorção.....	55
4.6.1 - Adsorção de Fe (II).....	55
4.6.2 - Adsorção de Ferro total.....	56
4.6.3 - Determinação de Fe (II) pelo método da o – fenantrolina.....	57
4.6.4 - Parâmetros da Adsorção.....	57
4.6.4.1 - Efeito do pH da solução.....	57
4.6.4.2 - Efeito da massa do bioadsorvente.....	58

4.6.4.3 - Efeito do tamanho da partícula.....	58
4.6.4.4 - Efeito do tempo de contato.....	58
4.6.4.5 - Efeito da concentração inicial do padrão.....	59
4.6.5 - Adsorção de ferro total em amostras reais de águas.....	59
4.7 - Cálculos dos Modelos Cinéticos e de Equilíbrio de adsorção.....	60

CAPÍTULO V

5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 - Caracterizações do bioadsorvente.....	62
5.1.1 - Caracterização físico-química da casca de caranguejo.....	62
5.1.2 - Espectrometria no Infravermelho.....	64
5.2 - Adsorção do íon Fe (II).....	65
5.2.1 - Efeito do pH da solução.....	65
5.2.2 - Efeito do Tamanho da Partícula.....	66
5.2.3 - Curva cinética de adsorção de Fe (II).....	67
5.2.4 - Efeito da Quantidade do adsorvente.....	69
5.2.5 - Efeito da concentração inicial da solução.....	71
5.3 - Modelos Cinéticos.....	73
5.4 - Modelos de Equilíbrio de Adsorção.....	75
5.5 - Adsorção de ferro total em águas subterrâneas.....	78

CAPÍTULO VI

6.0 - CONCLUSÕES.....	80
------------------------------	-----------

CAPÍTULO VII

7.0 – TRABALHOS FUTUROS.....	83
-------------------------------------	-----------

CAPÍTULO VIII

8.0 - REFERÊNCIAS.....	85
-------------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura da Quitina.....	17
Figura 1.2. Estrutura da Quitosana.....	17
Figura 2.1. Mapa do continente americano com a distribuição das subespécies do gênero <i>Ucides</i>	20
Figura 2.2. Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER e PIERCE.....	23
Figura 2.3. Classificação das isotermas de Giles.....	24
Figura 2.4. Estruturas 1,7 – (1), 1,10 – (2) e 4,7 – (3) Fenantrolinas.....	36
Figura 4.1. Diagrama de Blocos referente à representação do procedimento experimental.....	45
Figura 4.2. Cascas de caranguejo lavadas e secas.....	48
Figura 4.3. Cascas de caranguejo moídas (0,59 mm).....	49
Figura 5.1. Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K.....	63
Figura 5.2. Espectros na região do infravermelho da casca de caranguejo.....	64
Figura 5.3. Efeito do tamanho da partícula do bioadsorvente: t = 2 h; pH = 2,00; C _i = 3,00 mg L ⁻¹	66
Figura 5.4. Curva cinética de adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo <i>Ucides cordatus</i>	68
Figura 5.5. Eficiência da remoção do Fe (II) em função do tempo de contato.....	69

Figura 5.6. Efeito da quantidade do adsorvente: $t = 840$ min; $\text{pH} = 2,00$; $C_i = 3,00 \text{ mg g}^{-1}$	70
Figura 5.7. Isoterma de adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo: $t = 840$ min; $\text{pH} = 2,00$ e $M_c = 0,25 \text{ g}$	71
Figura 5.8. Relação entre a concentração inicial do Fe (II) e % Ads : $t = 14$ h; $\text{pH} = 2,00$ e $M_c = 0,25 \text{ g}$	72
Figura 5.9. Modelo cinético de pseudo primeira-ordem.....	74
Figura 5.10. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem.....	74
Figura 5.11. Isoterma de Langmuir.....	76
Figura 5.12. Isoterma de Freundlich.....	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Fator de Separação e tipo de Isoterma.....	27
Tabela 2.2. Constante de ionização em água a 25 °C.....	36
Tabela 4.1. Algumas propriedades físico-químicas das amostras de água.....	59
Tabela 5.1. Caracterização físico-química da casca de caranguejo.....	62
Tabela 5.2. Efeito do tamanho das partículas do bioadsorvente. Condições : t = 120 min ; C _i = 3,00 mg L ⁻¹ ; pH = 2,00 ; M _c = 0,25 g.....	66
Tabela 5.3. Dados da curva cinética: M _c = 0,25 g; C _i = 3,00 mg L ⁻¹ ; pH = 2,00.....	67
Tabela 5.4. Dados do efeito da quantidade do adsorvente. Condições: t = 840 min ; C _i = 3,00 mg L ⁻¹ ; pH = 2,00.....	70
Tabela 5.5. Efeito da concentração inicial da solução.....	71
Tabela 5.6. Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem.....	73
Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação (Q _{e exp} = 1,10 mg g ⁻¹).....	75
Tabela 5.8. Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições: T = 298 K; pH = 3,00; t _c = 840 min; M _c = 0,25 g.....	76
Tabela 5.9. Constantes de Langmuir e de Freundlich.....	77
Tabela 5.10. Resultados da adsorção de ferro total em águas subterrâneas.....	78

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

% Ads	Porcentagem de Fe (II), ou ferro total adsorvido
A	Absorbância
B	Distância percorrida pelo feixe
C_e	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial (mg L^{-1})
C_t	Constante relacionada com o tamanho dos poros
C	Concentração da espécie adsorvente
D	Densidade aparente (g cm^{-3})
E	Absortividade molar
F	Fator de conversão, 6,25
f_a	Fator de correção referente ao HCl
I_o	Intensidade da radiação incidente
I	Intensidade de radiação emergente
K_F	Constante de Freundlich (mg g^{-1})
k_1	Constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L g^{-1})
M_c	Massa do bioadsorvente (g)
M_r	Massa da casca após aquecimento a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

M_{rz}	Massa da casca após aquecimento a 550 °C
n	Parâmetro empírico de Freundlich
P_0	Pressão de saturação do gás
P	Pressão
P_2	Peso do balão mais óleo (g)
P_1	Peso do balão (g)
q_L	Calor de liquefação do gás adsorvente
q_1	Calor de adsorção da primeira camada
Q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1})
Q_m	Constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1})
R	Constante universal dos gases
S_{BET}	Área superficial específica de Brunauer, Emmett e Teller
T	Temperatura absoluta
t_c	tempo de contato
V_e	Volume gasto na titulação (mL)
V_t	Volume total de solução usada na experiência de adsorção (mL)
V_m	Capacidade de adsorção na monocamada
V_a	Quantidade de gás adsorvido (mL)
V_c	Volume total da solução de cinzas (mL)
V_{al}	Volume da alíquota (mL)
V_{oc}	Volume ocupado pelo bioadsorvente (mL)

C
A
P
Í
T
U
L
O
I

INTRODUÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

Adsorventes alternativos vêm sendo utilizados atualmente na purificação de águas. Materiais sem importância comercial, que seriam normalmente descartados podem ser utilizados como matéria-prima eficiente na remoção de metais pesados em meio aquoso. Exemplos desses materiais alternativos e citados na literatura como bioadsorventes são macro algas, microalgas, lodos, bactérias, fungos (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005); produto residual de fermentações industriais como, por exemplo, *Saccharomyces cerevisiae* (ALBERTINE et al., 2007).

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

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).

A quitina, cuja estrutura é apresentada na Figura 1.1., é um polímero natural presentes em fungos, insetos e crustáceos (EVANS et al., 2002), e é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera sendo superada apenas pela celulose, exceto em termos de taxa de reposição, que pode ser duas vezes maior que a da celulose. As estruturas da quitina e da celulose são semelhantes e ambas atuam como invólucros protetores e materiais de suporte e defesa nos organismos em que ocorrem (CAMPANA et al., 2007).

A quitina forma a estrutura esquelética de invertebrados, como por exemplo, as carapaças de caranguejos, siris e cascas de camarões. Calcula-se que mais de um milhão de toneladas deste material é produzido mundialmente por ano, principalmente por animais marinhos, que possuem uma vida curta, e uma enorme capacidade de reprodução. Nos países menos desenvolvidos, esses resíduos não são aproveitados, acarretando problemas de poluição (COELHO, 2006).

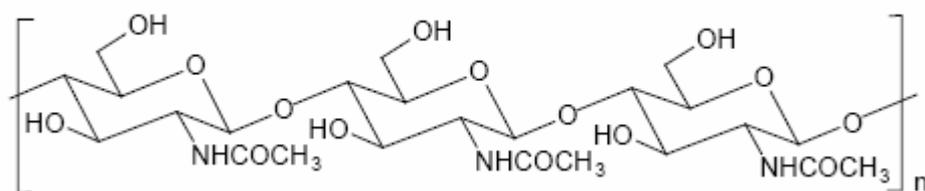


Figura 1.1. Estrutura da Quitina (COELHO, 2006)

A quitosana, apresentada em sua forma estrutural na Figura 1.2., é um polímero obtido pela desacetilização dos grupos 2 – amino – 2 desoxi – D – glicopironose da quitina. É solúvel em soluções diluídas de ácidos, tais como ácido acético e ácido clorídrico (POPURI et al., 2009). Pode ser aplicada em diversos ramos de atividades comerciais, tais como: indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentícia, na agricultura, na medicina e agente floculante no tratamento de efluentes aquosos. Por possuir uma grande quantidade de grupos amino, a quitosana tem capacidade de interagir com variadas substâncias, como as proteínas, lipídeos, corantes, pesticidas, e principalmente íons metálicos (CAMPANA et al., 2007 e EVANS et al., 2002).

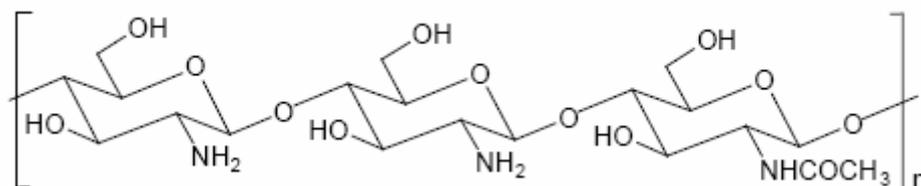


Figura 1.2. Estrutura da Quitosana (COELHO, 2006)

A casca de caranguejo vem sendo estudada visando aplicação em diversas áreas, como: biomassa para extração de quitina e quitosana para ser utilizada nas indústrias de cosméticos e de alimentos (CAMPANA et al., 2007); aditivo ao solo para redução de doenças em plantações e promoção do crescimento de plantas (BENCHIMOL et al., 2006), e adsorvente de metais pesados, como por exemplo:

Cobalto e Cobre (VIJAYARAGHAVAN et al.,2005), Chumbo (KIM, 2004), Cobre (DAHIYA et al., 2008), Níquel (PRADHAN et al., 2005).

Neste trabalho investigou-se a utilização da casca de caranguejo *Ucides cordatus*, como adsorvente de Fe (II) de soluções padrão e de ferro total de águas subterrâneas contendo elevado teor de ferro. O bioadsorvente foi caracterizado físico quimicamente e foram realizadas experiências de adsorção em batelada com o objetivo de realizar o estudo cinético e do equilíbrio. Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de Lagergren de pseudo primeira-ordem e pelo modelo de pseudo segunda-ordem, para estabelecer a ordem da reação e a constante de velocidade, enquanto que os resultados dos estudos do equilíbrio de adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir e o de Freundlich para determinar qual deles melhor descreve a adsorção de Fe (II) pelo adsorvente. São apresentados também os resultados obtidos com as amostras reais de águas subterrâneas.

C
A
P
Í
T
U
L
O

II

**FUNDAMENTOS
TEÓRICOS**

2.0 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Caranguejo *Ucides cordatus*

O caranguejo *Ucides cordatus* popularmente conhecido no Brasil como caranguejo-uçá, catanhão, caranguejo do mangue ou caranguejo-verdadeiro (BRANCO, 1993), teve sua ocorrência registrada pela primeira vez no litoral brasileiro no início do século XIV pelos viajantes portugueses (MELO, 1996). Ocorre no Atlântico ocidental (Figura 2.1.): Flórida, Golfo do México, Antilhas, Norte da América do Sul, Guianas, e Brasil (do Amapá até Santa Catarina) (BRANCO, 1993).

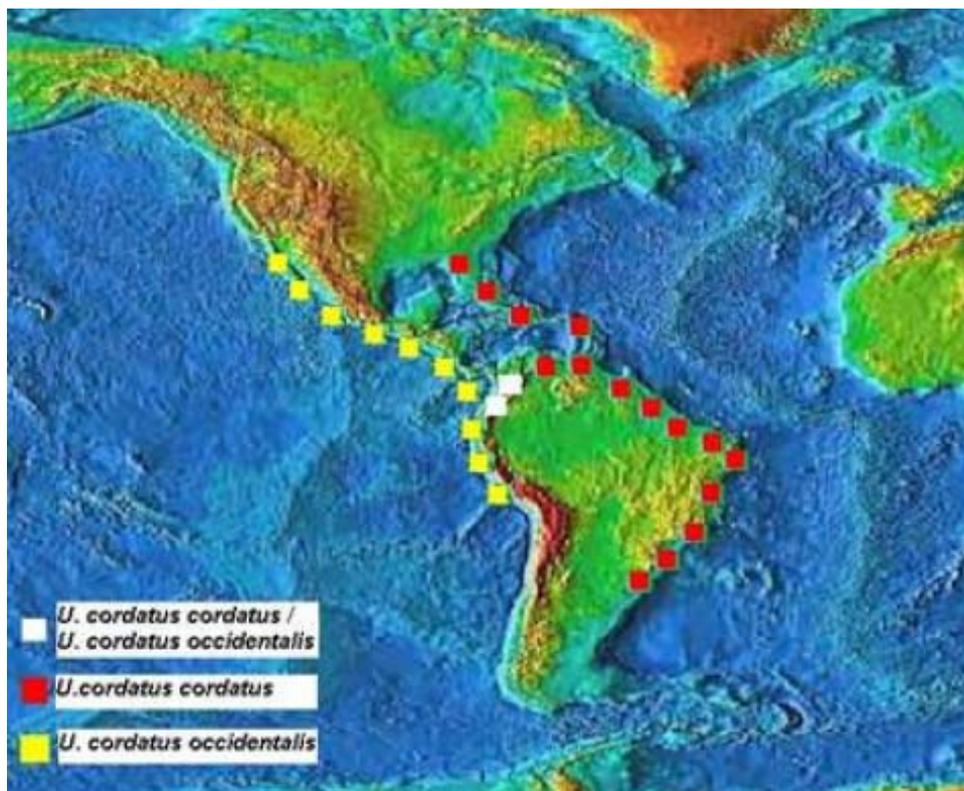


Figura 2.1. Mapa do continente americano com a distribuição das subespécies do gênero *Ucides*, adaptado de Diele (2000).

O caranguejo-uçá, pode também ser cultivado, pois requer uma alimentação relativamente simples, baseada principalmente de folhas dos mangues que caem na lama, como também fungos acumulados.

A Caracterização Sistemática do Caranguejo *Ucides cordatus* (CASTILHO, 2006), é formada por:

- **Filo:** Arthropoda;
- **Classe:** Crustácea;
- **Ordem:** Decapoda;
- **Infraordem:** Brachyura;
- **Família:** Ocypodidae;
- **Gênero:** *Ucides*;
- **Espécie:** *Ucides cordatus*.

2.2 - Adsorção

A adsorção é um processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas. O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorbato. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (COELHO, 2006).

A adsorção pode ser um processo de natureza física ou química. A adsorção física (fisissorção) é causada principalmente por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos (COELHO, 2006).

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de

grandeza dos calores de reações químicas. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MEZZARI, 2002).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular, tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura.

2.2.1 - Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLHA, 2004 e MEZZARI, 2002).

Existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas podem ser agrupadas em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982) e por PIERCE enquadrada o tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970). Na Figura 2.2. é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

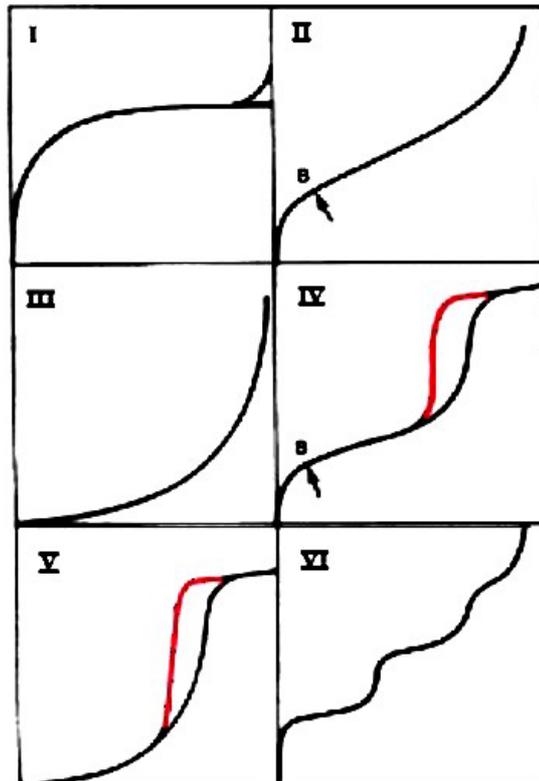


Figura 2.2. Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970).

A isoterma do tipo I, pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001).

Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. As equações de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são as mais utilizadas. Alguns dos principais modelos são resumidos abaixo.

Uma outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles et al., (1970). As isotermas são divididas em quatro

classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são mostradas na Figura 2.3.

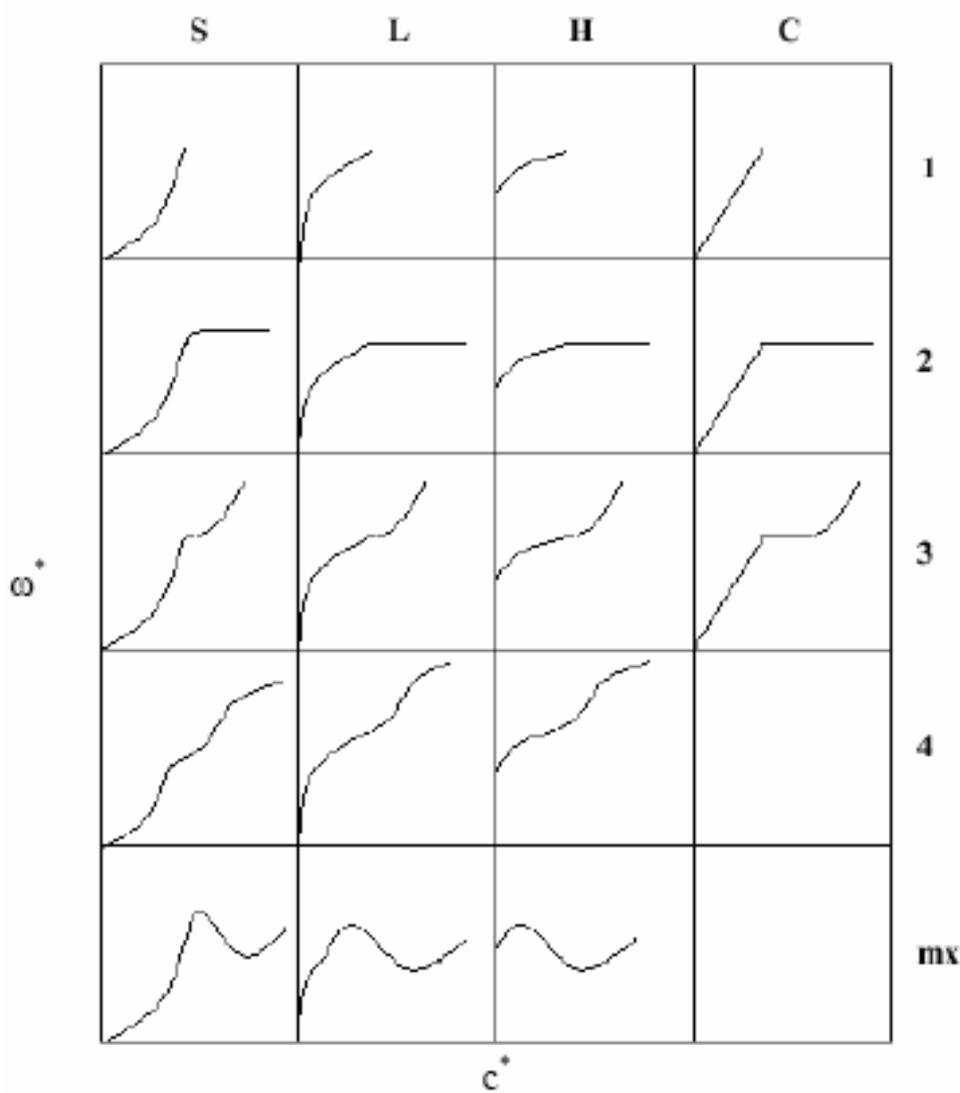


Figura 2.3. Classificação das isotermas de Giles et al., (1970).

As isotermas do tipo S (sigmoideal) apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente.

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

As isotermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o adsorbato 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 adsorbato adsorvido.

Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente.

2.2.2 – Teorias da adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo BET, que serão discutidos abaixo.

2.2.2.1 - Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é

energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação (1):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

K_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L g^{-1}$);

Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção ($L mg^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg L^{-1}$);

Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($mg g^{-1}$);

Os parâmetros de adsorção, Q_m e K_L , podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação linearizada de Langmuir é expressa na Equação (2).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (2)$$

A representação gráfica de C_e/Q_e em função de C_e é uma reta com interseção $1/(K_L Q_m)$ e inclinação $1/K_L$.

O parâmetro de equilíbrio R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação (3).

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

A Tabela 2.1. indica a relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

Tabela 2.1. Fator de Separação e tipo de Isoterma.

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.2.2.2 - Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002). O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção Q_e é dada pela equação (4).

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

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1});

n é um parâmetro empírico;

A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção.

Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da equação (5).

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

O gráfico de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com interseção igual a $\ln K_F$ e inclinação igual a $1/n$.

2.2.2.3 - Teoria das Multicamadas BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982), propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, que admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação.

A equação da teoria de BET é expressa pela Equação (6):

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_o - P)[1 + (C_t - 1)P / P_o]} \quad (6)$$

Onde:

C_t = Constante relacionada com o tamanho do poro;

P = Pressão;

P_o = Pressão de saturação do gás;

V_a = Quantidade de gás adsorvido, em mL;

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada;

Na sua forma mais simples o valor de C é fornecido pela expressão (7):

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{R_L}} \quad (7)$$

Onde:

C = Concentração da espécie adsorvente;

q_1 = Calor de adsorção da primeira camada;

q_L = Calor de liquefação do gás adsorvente;

Que pode ser escrita na forma linear expressa na Equação (8):

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (8)$$

2.2.3 - Cinética de Adsorção

O estudo cinético de adsorção é realizado através da aplicação de dois modelos o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005); (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

Os dados cinéticos são tratados com o modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren (KALAVATHY et al., 2005) e (DAHIYA et al., 2008) na forma linear apresentadas na Equação (9).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (9)$$

Em que:

Q_t é o valor de Q_e no tempo t ;

k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).

A representação gráfica de $\log(Q_e - Q_t)$ em função de t é uma reta com interseção igual à $\log Q_e$ e inclinação igual a $-k_1/2,303$.

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem, em sua forma linear, é dado pela equação (10) (KALAVATHY et al., 2005).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico de t/Q_t em função de t é uma reta com inclinação $1/Q_e$ e interseção $1/(k_2 Q_e^2)$. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de correlação apresentar um valor

próximo a 1, como também o valor de Q_e calculado seja próximo ao Q_e experimental (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

2.3 – Métodos de caracterização do bioadsorvente

2.3.1 - Composição físico-química da casca de caranguejo

2.3.1.1 - Umidade

A determinação de umidade é uma das medidas mais importantes e utilizadas na análise de alimentos. A água pode estar presente na amostra sob duas formas: a água livre e água ligada (CECCHI, 2003).

- **Água livre:** é a água que está simplesmente adsorvida no material, é a mais abundante. É perdida facilmente à temperaturas em torno de 100 – 110 °C.

- **Água ligada:** é a água de constituição, que faz parte da estrutura do material. Está ligada a proteínas, açúcares e adsorvida na superfície de partículas coloidais. Necessita de níveis elevados de temperatura para sua remoção que depende da natureza da amostra (PARK e ANTONIO, 2006).

2.3.1.2 – Cinzas

São resíduos minerais que permanecem após a queima da matéria orgânica, sua composição dependerá da natureza da matéria-prima em estudo e do tipo de determinação utilizada (CECCHI, 2003). As cinzas são constituídas principalmente

de potássio, fósforo, sódio, cálcio, magnésio, manganês, sendo que nas cascas de caranguejo são encontrados principalmente cálcio e fósforo.

2.3.1.2.1 – Cálcio

O Cálcio é o mineral encontrado em maior quantidade no organismo humano e a necessidade diária durante a adolescência é de 1200 mg dia⁻¹. Sua falta aumenta a probabilidade de doenças, principalmente aquelas relacionadas aos ossos como a osteoporose. As principais fontes de cálcio para o homem são o leite e os seus derivados. Entretanto, as folhas dos vegetais constituem-se em importante fonte de cálcio (MIGLIORANZA et al., 2003). É o elemento principal na constituição da casca de caranguejo, estando presente em altas concentrações.

2.3.1.2.2 - Fósforo

O fósforo é um dos nutrientes que constitui a casca de caranguejo, sendo o seu uso extremamente importante no controle da deficiência de nutrientes e correção da acidez dos solos brasileiros. Sua carência constitui-se uma das maiores limitações aos bons rendimentos das culturas (FERNANDES et al., 2003).

2.3.1.3 - Lipídeos

O termo lipídeos é utilizado para gorduras e substâncias gordurosas. Lipídeos são definidos como componentes dos alimentos que são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Os solventes apolares extraem a fração lipídica neutra que incluem ácidos graxos livres, mono, di e triacilgliceróis (CECCHI, 2003).

2.3.1.4 - Proteínas

As proteínas são os maiores constituintes de toda célula viva, e cada uma delas, de acordo com sua estrutura molecular, tem uma função biológica associada às atividades vitais (CECCHI, 2003). Nos alimentos, além da função nutricional, as proteínas têm propriedades organolépticas e de textura. Podem estar combinadas com lipídeos e carboidratos.

2.3.1.5 - Área superficial específica

A determinação da área superficial específica (S) é feita através da adsorção de um gás em equilíbrio, em condições isotérmicas, normalmente N₂ a 77 K. Através do método BET é possível determinar diversas informações importantes do adsorvente como a área de microporos (S_{BET}) e o diâmetro médio do poro (DMP).

2.3.1.6 - Densidade Aparente

Na determinação da densidade aparente, não se leva em conta os poros das partículas, podendo ser medida em proveta de maneira simples com uma relação de massa e volume. Os métodos para medir a densidade dos sólidos são consideravelmente menos precisos, que para líquidos, devido à sua heterogeneidade, solubilidade parcial e presença de bolhas de ar (GRATUITO et al., 2007 e NAMANE et al., 2005).

2.3.2 - Espectrometria no Infravermelho

É uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas para identificação de praticamente todos os tipos de moléculas orgânicas contendo ligações covalentes. Os espectros são formados por linhas sobrepostas originando bandas características de diferentes grupos (SILVERSTEIN et al., 1994).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões visível e microondas. A porção estudada para obtenção do espectro de infravermelho da casca de caranguejo está situada entre 4000 e 450 cm^{-1} .

2.4 - Importância do Ferro

O Ferro é um elemento nutricional essencial para todas as formas de vida, pois é um cofator de muitas enzimas e essencial para o transporte de oxigênio. A dose diária recomendada para homens e mulheres é 8 - 18 mg, respectivamente (YAMAN e KAYA, 2004). Quando ingerido em excesso o ferro pode causar diversos problemas de saúde como: câncer de fígado, cirrose hepática e hemocromatose hereditária.

O ferro é um dos contaminantes de águas subterrâneas e quando presente em grande quantidade transmite cor e gosto desagradável à água. No Brasil, o Ministério da Saúde recomenda um teor máximo de 0,3 mg L^{-1} de ferro total na água potável (Portaria 518/2004 – Ministério da Saúde).

Dependendo da geologia do solo é possível encontrar o ferro na água sob as mais variadas formas (MADEIRA, 2003).

- Forma ferrosa, Fe^{2+} , também chamada de ferro dissolvido ou ferro solúvel, sob a forma de bicarbonato ferroso, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, ou sulfato ferroso, FeSO_4 ;
- Forma férrica, Fe^{3+} , ferro oxidado (sob forma de óxido ou hidróxido) também chamado de ferro precipitado ou ferro insolúvel;

- Ferro na forma orgânica, que pode estar associado a compostos orgânicos - está ligado à contaminação (ferrobactérias);
- Ferro coloidal, o Hidróxido de ferro encontra-se nesta fase.

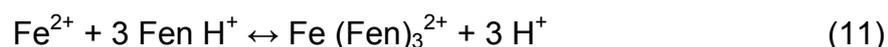
Geralmente as águas subterrâneas ferruginosas apresentam-se cristalinas logo após a captação, porém depois de algum tempo de exposição ao ar (de 10 minutos a algumas horas, dependendo do pH, quanto maior o pH menor o tempo), elas se tornam leitosas e em seguida amareladas devido a reações de oxidação (MADEIRA, 2003).

Concentrações altas de íons ferro na água causam diversos inconvenientes aos usuários, como (MADEIRA, 2003):

- Manchas nas louças sanitárias;
- Depósitos em tubulações;
- Gosto metálico adstringente;
- Problemas em processos industriais (lavanderias, curtumes, fábricas de bebida e de papel);
- Desenvolvimento de bactérias dos gêneros *Crenothrix*, *Leptothrix* e outras no interior das canalizações das distribuidoras.

2.5 – Determinação de Fe (II) com orto-Fenantrolina

Para a determinação de ferro (II), utiliza-se o método analítico da orto-fenantrolina, que através de uma reação de transferência de carga do complexo, entre o íon Fe (II) e a 1,10 fenantrolina ($C_{12}H_{18}N_2$), Figura 2.4., que é o ligante, forma um complexo estável, $(C_{12}H_{18}N_2)_3Fe]^{2+}$, ou simplesmente $[Fe(Fen)_3]^{2+}$, de cor laranja-avermelhado (SKOOG et al., 2002). A equação (11) descreve a formação do complexo $[Fe(Fen)_3]^{2+}$.



As fenantrolinas são bases diacídicas, e há especial interesse na constante de dissociação de 1,10 - fenantrolinas substituídas devido ao seu uso como agente complexante de metais.

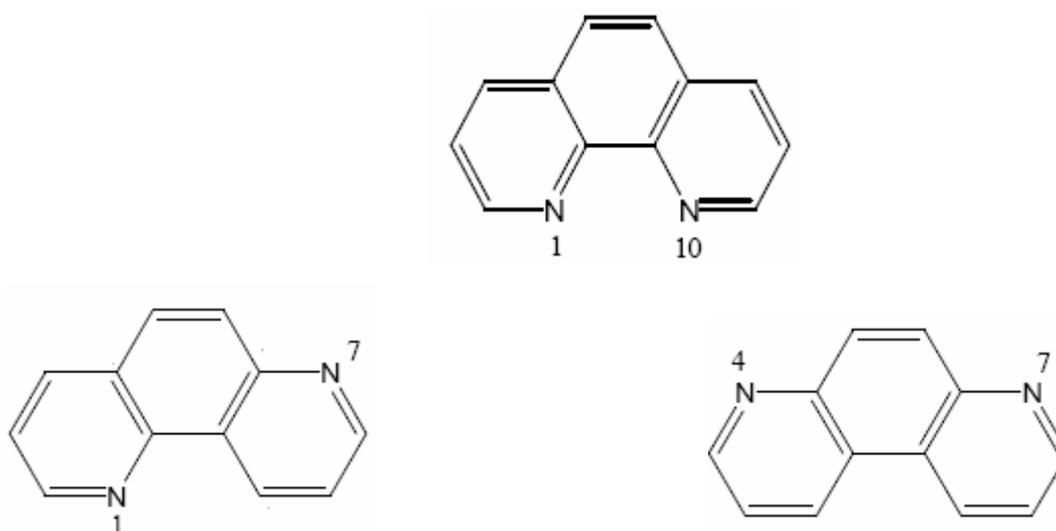


Figura 2.4. Estruturas 1,7 – (1), 1,10 – (2) e 4,7 – (3) fenantrolinas (SILVA, 2003)

A Tabela 2.2 apresenta as constantes de dissociação dos três isômeros da fenantrolina. O isômero 1,10 é o mais básico, tal fato pode ser atribuído a ligação intramolecular entre o átomo de nitrogênio, o que estabiliza o ácido conjugado. No isômero 4,7 os nitrogênios estão conjugados, o que desestabiliza o ácido conjugado diminuindo assim a basicidade (SILVA, 2003).

Tabela 2.2. Constantes de ionização em água à 25 °C.

FENANTROLINA	pK_{a1}
1,7	4,0 – 4,3
1,10	4,8 – 5,2
4,7	4,0

As medidas de absorvância são realizadas através de um espectrofotômetro de absorção molecular, na região visível a 510 nm (SKOOG et al., 2002).

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético (ROCHA e TEIXEIRA, 2004). Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se a equação (12):

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon b C \quad (12)$$

Onde:

A é a absorvância;

I_o é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra;

I é a intensidade da radiação que emerge da amostra;

ε é a absorvividade molar, uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente;

C é a concentração da espécie absorvente;

b à distância percorrida pelo feixe através da amostra.

2.6 – Método de Adição Padrão

O método de adição de padrão é um dos principais métodos analíticos, utilizados para contornar interferências e efeito de matriz na determinação de íons em solução, promovendo um efeito de matriz constante sobre todas as medidas dos sinais analíticos.

Este método pode ser empregado de acordo com dois procedimentos: adição de padrão por partição da amostra, método utilizado neste trabalho, e adição de padrão sem partição da amostra, frequentemente utilizado nas técnicas voltamétricas e potenciométricas (SKOOG et al., 2002).

A adição de padrão por partição da amostra, pode ocorrer de duas maneiras diferentes, variando o volume adicionado ou por variação da concentração adicionada. No primeiro caso, adicionam-se diferentes volumes de uma solução padrão à amostra e o sinal é medido antes e após a adição dos volumes enquanto que, no segundo varia-se a concentração da solução padrão a ser adicionada, mantendo-se constante o volume da amostra e da solução padrão adicionado (SKOOG et al., 2002).

2.7 – Casca de caranguejo como bioadsorvente

Apresenta-se a seguir uma breve revisão bibliográfica dos artigos da literatura que utilizam a casca de caranguejo como bioadsorvente.

PARK, et al. (2001), avaliou vários adsorventes como: resina, zeólito, carvão ativado granular e em pó e a casca de caranguejo *Chinonectes opilio* como adsorvente de vários íons de metais pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+}), Verificou que a capacidade de remoção encontrada foi casca de caranguejo > resina > zeólito > carvão ativado em pó > carvão ativado granular. O estudo indica que a remoção destes metais pesados é seletiva, com Pb^{2+} e Cr^{3+} sendo removidos preferencialmente a Cd^{2+} e Cu^{2+} . Na remoção dos metais pesados pela casca de caranguejo, o modelo de isoterma de Langmuir, foi mais apropriado que o modelo de Freundlich. Foi sugerido que as propriedades da casca de caranguejo em conjunção com o baixo custo podem fornecer um sistema econômico de tratamento de efluentes.

NIU e VOLESKY (2004), discutiram que complexos aniônicos de metais são muito eficientes na ligação com tipos de biomassas que contêm grupos amino. Um exemplo de biomassa estudada nesse artigo é a casca de caranguejo *Ucides cordatus* lavada com ácido. Os grupos aniônicos estudados foram cianeto ($Au(CN)_2^-$), selenato (SeO_4^{2-}) e vanádio (VO_4^{3-}) a pH baixo (2,0 - 2,5). Segundo os autores, o mecanismo de bioadsorção das espécies aniônicas ocorre através de atrações eletrostáticas.

KIM (2004), estudou a remoção de misturas de metais pesados pela casca de caranguejo *Chinonectes opilio* em soluções aquosas. Foram usados três íons

(Pb²⁺, Cd²⁺ e Cr³⁺) em sistemas ternários e binários. Nos sistemas ternários, a remoção de Cr³⁺ e Pb²⁺ foram maiores que Cd²⁺. Nos sistemas binários Cd²⁺ não afeta a remoção de Pb²⁺, enquanto Cr³⁺ tem vários efeitos de inibição sobre a remoção de Pb²⁺. Assim, concluiu-se que os íons Cr³⁺ e Pb²⁺ podem ser removidos facilmente em sistemas ternários de misturas de metais e estes têm um poderoso efeito de inibição sobre a remoção de outros metais pesados. Entretanto o íon Cd²⁺ não pode ser removido facilmente.

PRADHAN, et al (2005), mostraram que a casca de caranguejo desmineralizada pode ser usada com sucesso para a remoção de Ni²⁺ de soluções aquosas. A sorção de níquel pela quitosana da casca de caranguejo ocorre pelos mecanismos de troca iônica e complexação. A ação quelante sobre a casca de caranguejo pode ser atribuída aos anéis quelatos de cinco membros quelantes coordenados por grupos amino. A adsorção foi rápida (5 minutos) e não pôde ser explicado pelos modelos de Langmuir e nem pelo de Freundlich.

VIJAYARAGHAVAN et al (2005), mostraram que a casca de caranguejo *Portunus sanguinolentus* tratada com ácido clorídrico por 4 horas, seguida por lavagem e secagem pode remover eficientemente Ni²⁺ de efluentes industriais. A casca de caranguejo retirou 15,08 e 20,04 mg Ni/g para os efluente 1 e 2, respectivamente. Segundo o artigo a casca de caranguejo pode ser regenerada e reutilizada por sete ciclos para remoção de níquel, utilizando EDTA como eluente.

VIJAYARAGHAVAN et al (2006), investigaram a capacidade da casca de caranguejo *Portunus sanguinolentus* de adsorver Cu²⁺ e Co²⁺ de águas residuárias. Estudou diversos parâmetros para aumentar a eficiência da adsorção, tais como: tamanho das partículas, dosagem do bioadsorvente, concentração inicial do metal, valores de pH. Segundo o artigo, a casca de caranguejo registra uma capacidade de retirada de cobre e cobalto de 243,9 e 322,6 mg g⁻¹, respectivamente, de acordo com o modelo de Langmuir. O modelo cinético que mais se ajustou a adsorção pela casca de caranguejo foi o de pseudo segunda-ordem, apresentando um maior coeficiente de correlação (0,998). Verificou-se que a presença de alguns interferentes com as ligações dos metais dentro da partícula da casca de caranguejo, foi regenerada utilizando um eluente (EDTA a pH 3 em HCl) e reutilizado por cinco ciclos.

NIU e VOLESKY (2006), investigaram a biossorção do cromato e vanádio pela casca de caranguejo *Ucides cordatus*, através de experimentos de adsorção a

pH 2,5 e NaCl 0,1 M. Os resultados mostram maior afinidade da casca de caranguejo para o vanádio. O modelo de adsorção sugerido para o adsorvente é o de Langmuir.

DAHIYA, et al. (2008), estudaram a capacidade de remoção do Cu^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas através da biomassa da casca de caranguejo pré-tratada. O processo de biossorção foi influenciado por diversas condições, como: pH, dose do bioadsorvente e tempo de contato, segundo investigação feita através de experimentos em batelada. No equilíbrio a capacidade de retirada máxima pela casca de caranguejo foi $19,83 \pm 0,29$ e $38,62 \pm 1,27$ mg g^{-1} para Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. A adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} segue o modelo de Langmuir com alto coeficiente de correlação 0,985 e 0,979, respectivamente.

C
A
P
Í
T
U
L
O

III

OBJETIVOS

3.0 - OBJETIVOS

3.1 – Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é utilizar a casca de caranguejo *Ucides cordatus* como bioadsorvente de Fe (II) de soluções padrão de sulfato ferroso amoniacal e do ferro total dissolvido de águas subterrâneas com teor de ferro acima do determinado pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

3.2 – Objetivos específicos

1. Caracterizar o bioadsorvente através das seguintes análises físico-químicas: umidade, proteína, lipídeos, cinzas, cálcio, fósforo, pH, densidade aparente, espectroscopia no infravermelho, área superficial específica de BET e diâmetro médio do poro.
2. Estudar a capacidade de adsorção de Fe (II) pelo bioadsorvente, realizando experiências de adsorção em batelada, com o objetivo de alcançar o máximo em termos de percentagem de Fe (II) adsorvido, otimizando os seguintes parâmetros experimentais: tamanho da partícula e massa do bioadsorvente, pH da solução, concentração inicial da solução de Fe (II), tempo de contato entre o bioadsorvente e a solução de Fe (II).
3. Tratar os dados da isoterma de adsorção com os modelos de Langmuir e de Freundlich e decidir qual deles melhor descreve a adsorção do Fe (II) pela casca de caranguejo.
4. Aplicar os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem aos dados da curva cinética e decidir sobre o mecanismo da reação calcular a constante de velocidade da adsorção.

5. Investigar a capacidade do bioadsorvente em reduzir o teor de ferro total dissolvido de águas subterrâneas reais com teor de ferro superior ao permitido pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

C
A
P
Í
T
U
L
O

IV

EXPERIMENTAL

4.0 - EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão relatados a preparação da matéria-prima, os métodos analíticos utilizados para a caracterização da casca de caranguejo, como também serão descritos os estudos de adsorção de Ferro (II) pela casca de caranguejo em solução padrão de sulfato ferroso amoniacal e de ferro total dissolvido em amostras reais de águas subterrâneas. Os procedimentos experimentais principais utilizados no desenvolvido deste trabalho estão ilustrados na Figura 4.1.

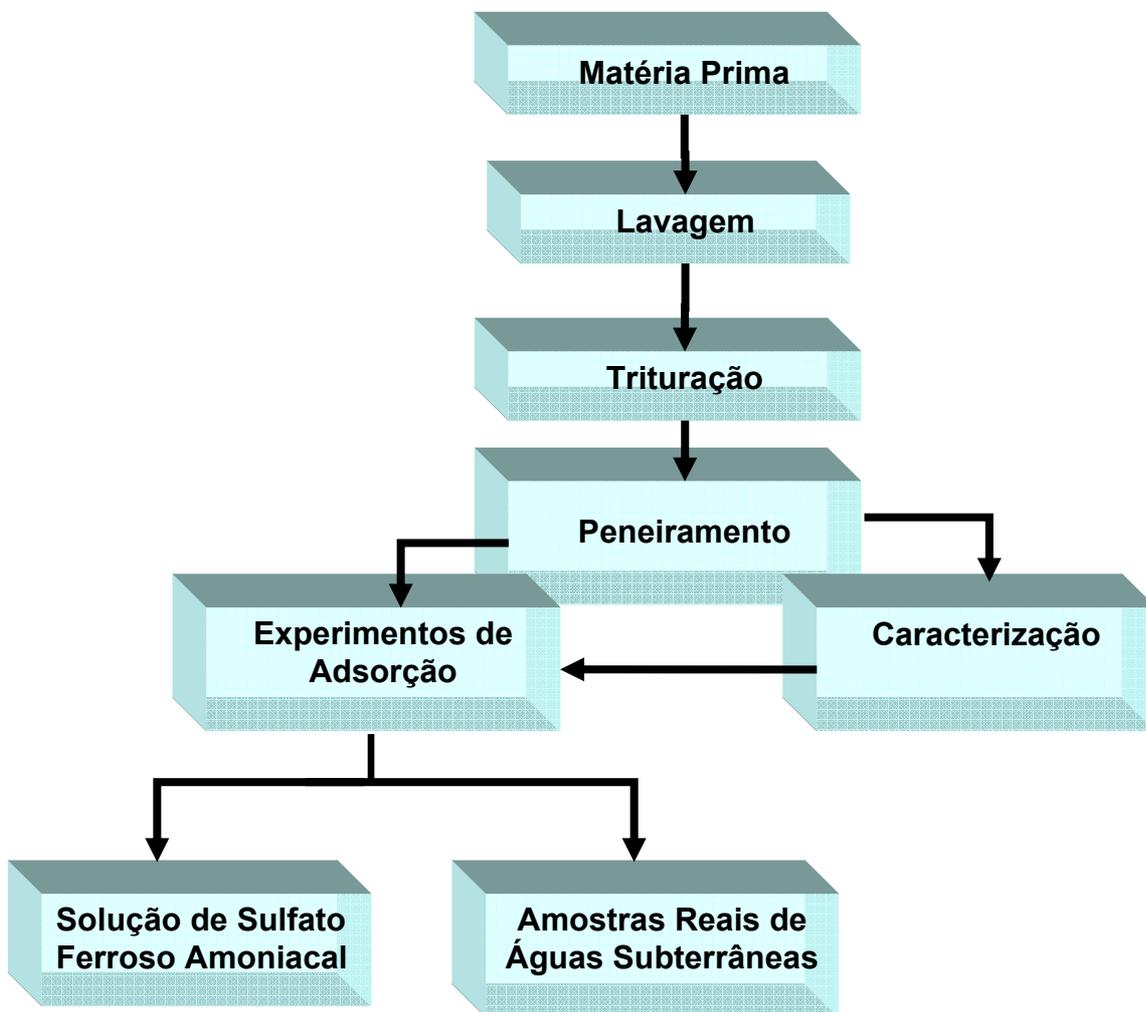


Figura 4.1. Diagrama de Blocos referente à execução dos procedimentos experimentais.

4.1 - Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho estão citados, abaixo:

- Aparelho de Soxhlet, Fanem;
- Mufla, Digimec;
- Destilador de Kjeldahl, Tecnal TE – 036/1;
- Digestor de Kjeldahl, Gerhardt;
- Porosímetro Micromeritics Modelo ASAP-2010
- Agitador magnético, Cimarec;
- Balança analítica, Bioprecisa, FA 2104N;
- Banho Maria Dubnoff, Marconi;
- Deionizador, TKA DI 800;
- Espectrofotômetro infravermelho, Bomem, MB 102 SERIES;
- Espectrofotômetro Visível, Micronal, B 342II;
- Espectrofotômetro Quimis modelo Q798 U 2VS;
- Estufa de secagem Fanem 310;
- pHmetro, Quimis, Q 400A;

4.2 – Reagentes

Todos os reagentes, citados abaixo, utilizados nos experimentos foram de grau analítico (P.A.). Em todas as experiências e na preparação das soluções utilizou-se água deionizada, com condutividade menor que $10 \mu\text{s cm}^{-2}$.

- 1,10 - fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- Acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$);
- Ácido acético glacial ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$);
- Ácido clorídrico concentrado (HCl);
- Sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$);
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$);
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Calcon ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$);
- Molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido 1 amino – 2 naftol – 4 sulfônico ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NNaO}_4\text{S}$);
- Fosfato de potássio monobásico (K_2HPO_4);
- Éter Etilico anhidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$);
- Metanol (CH_3OH);
- Clorofórmio (CHCl_3);
- Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4);
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3);
- Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4);
- Ácido Bórico (H_3BO_3);
- Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$);

4.3 – Obtenção da matéria - prima

As cascas de caranguejo *Ucides cordatus* utilizadas neste trabalho foram obtidas de um bar da orla marítima da Cidade de João Pessoa – Paraíba, Brasil. As cascas maiores e as patolas foram selecionadas e lavadas exaustivamente com água fervente para eliminação dos resíduos de carne e temperos. As partes com pelos foram descartadas e o material restante foi lavado pelo menos, três vezes com água deionizada fervente e a seguir seca a 110 °C em estufa por 24 horas. O material seco foi triturado manualmente em gral de ágata e submetido a uma operação de peneiramento para obtenção de três diferentes granulometrias (0,59; 1,18 e 2,00 mm), utilizando peneiras de numeração 10, 16 e 18.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as cascas de caranguejo antes e após a moagem e peneiramento, respectivamente.

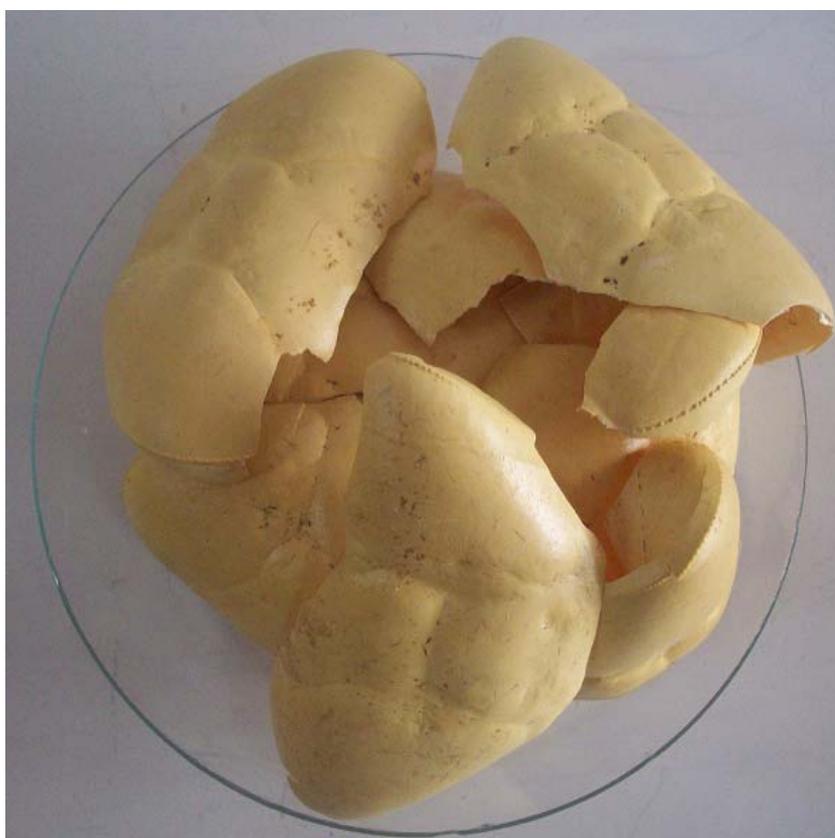


Figura 4.2. Cascas de caranguejo lavadas e secas.



Figura 4.3. Cascas de caranguejo moídas (0,59 mm).

4.4 – Caracterização Físico-Química do bioadsorvente

A casca de caranguejo foi caracterizada através da determinação dos teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, fósforo e cálcio, utilizando métodos oficiais (AOAC, 1990). Calculou-se também o pH do bioadsorvente e a densidade aparente. Foram realizados o espectro no Infravermelho e a determinação da área superficial de BET através da adsorção de N₂ a 77 K.

4.4.1 - Determinação do teor de Umidade

A determinação da umidade do bioadsorvente foi realizada por um método gravimétrico em que quantidade exatamente pesada do material é submetida a

aquecimento em estufa a 110 °C e pesada após resfriamento em dessecador até atingir peso constante (AOAC, 1990). O teor de umidade é calculado pela equação (13).

$$\% \textit{Umidade} = \frac{M_r}{M_c} \cdot 100 \quad (13)$$

Onde:

M_r = massa da casca após aquecimento em estufa a 110 °C (g);

M_c = massa do bioadsorvente analisada (g).

4.4.2 - Determinação do teor de Cinzas

O teor de cinzas também foi determinado por um método gravimétrico em que uma quantidade de amostra, pesada analiticamente foi aquecida a 550 °C até obtenção de resíduo branco ou cinza claro (AOAC, 1990). O material é resfriado em dessecador e pesado. O teor de cinzas é calculado com a expressão (14).

$$\% \textit{Cinzas} = \frac{M_{rz}}{M_c} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde:

M_{rz} = Massa da casca após aquecimento a 550 °C.

4.4.2.1 - Determinação do teor de Cálcio

A determinação do Cálcio é feita a partir das cinzas desmineralizadas com adição de 2,00 mL de ácido clorídrico concentrado e volume completado a 100,00

mL com água destilada. Uma alíquota da solução é tratada com trietanolamina 30 % e solução de hidróxido de sódio e titulada com solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ utilizando o calcon como indicador (AOAC, 1990).

Então o teor de Cálcio é expresso matematicamente calculando de acordo com a equação (15).

$$\% Ca = \frac{V_t \cdot 0,004 \cdot V_c \cdot 100}{V_{al} \cdot M_c} \quad (15)$$

Onde:

V_t = Volume de EDTA 0,10 mol L⁻¹ gasto na titulação (mL);

V_c = Volume total de cinzas (mL);

Fator = 0,004 g EDTA 0,10 mol L⁻¹;

V_{al} = Volume da alíquota (mL).

4.4.2.2 - Determinação do teor de Fósforo

Transferiu-se alíquotas da solução resultante da análise de cinzas (0,50; 1,00 e 1,50 mL) para balões volumétricos de 50,00 mL. Adicionou-se 5,00 mL da solução de molibdato de amônio agitou-se, adicionou-se 2,00 mL de ácido 1 amino – 2 naftol – 4 sulfônico, e completou-se o volume com água destilada. Deixou-se em repouso por 10 minutos e mediu-se a absorvância a 650 nm em um espectrofotômetro QUIMIS Q798 (AOAC, 1990).

A quantidade de P foi calculada com a equação (16):

$$\frac{mg \text{ de fósforo}}{100 g} = \frac{V_p \cdot 0,004 \cdot V_c \cdot 100}{V_{al} \cdot M_c} \quad (16)$$

Onde:

V_p = mg de P na alíquota da solução de cinzas tomada.

4.4.3 - Determinação do teor de Lipídios

Para a determinação de lipídeos pesa-se cerca de 2,00 g da amostra seca em balança analítica e transfere-se para um cartucho de extração limpo e seco e cobre-se a amostra com algodão. O cartucho deve ter porosidade suficiente para permitir um fluxo rápido de solvente hexano. O balão do extrator Soxlet é pesado, a seguir o sistema de extração é montado e a extração sob refluxo é realizada durante 4 horas (AOAC, 1990). Após conclusão da análise o teor de lipídeos é calculado com a expressão apresentada na Equação (17).

$$\% \text{ Lipídeos} = \frac{p_2 - p_1}{M_c} \cdot 100 \quad (17)$$

Onde:

p_2 = peso do balão com óleo (g);

p_1 = peso do balão (g).

4.4.4 - Determinação do teor de Proteína

A determinação do teor de proteína é realizada através do Método de Kjeldahl que envolve três etapas: Digestão, Destilação e Titulação (AOAC, 1990).

4.4.4.1 - Digestão

A amostra pesada do bioadsorvente é transferida para um frasco de digestão de Kjeldahl juntamente com a mistura catalítica e 10,00 mL de ácido sulfúrico concentrado. A digestão é realizada aumentando-se a temperatura gradualmente até a solução tornar-se azul amarelada.

4.4.4.2 - Destilação

Após a digestão o material é submetido à destilação com solução de ácido bórico na presença de indicador misto, adicionando lentamente (10,00 mL) da solução de hidróxido de sódio (40 %) no tubo de digestão. A destilação é realizada até mudança da cor do ácido bórico.

4.4.4.3 - Titulação

O destilado é titulado com solução padrão de ácido clorídrico e o volume gasto é utilizado no cálculo do teor de proteínas totais com a Equação (18), utilizando um fator de conversão de 6,25 considerando a conversão de nitrogênio – proteína.

$$\text{Proteínas totais em g / 100g} = \frac{(V_{ac} - V_b) \cdot fa \cdot F \cdot 0,14}{M_c} \quad (18)$$

Onde:

V_{ac} = volume do ácido;

V_b = volume do branco;

F = Fator de conversão, 6,25;

fa = fator de correção referente à concentração HCl.

4.4.5 - Determinação da Área Superficial Específica

Os dados de adsorção de N₂(g) a 77 K foram obtidos em um analisador de área ASAP 2010 da Micromeritics. Foram utilizados para determinar a área Superficial, tamanho e volume dos poros, utilizando-se o método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller) (WEBB e ORR, 1997).

4.4.6 - Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente das amostras foi determinada pela relação entre o peso da amostra (g) e o volume medido (cm³) em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta graduada de 5,00 mL, e esta submetida a leves batidas laterais até que não fossem observadas variações no volume. O volume foi medido e determinou-se então o peso da amostra. A densidade aparente foi calculada pela Equação (19) (GRATUITO et al., 2007 e NAMANE et al., 2005).

$$d = \frac{M_c}{V_{oc}} \quad (19)$$

Em que:

d = densidade aparente (g cm⁻³);

V_{oc} = volume ocupado pelo bioadsorvente (cm³);

4.4.7 - Determinação do pH

O pH da casca de caranguejo foi determinado utilizando-se um método potenciométrico que é freqüentemente empregado com outros adsorventes (JIS, 1992).

Para a determinação do pH, adicionou-se 1,00 g da casca de caranguejo em um erlenmeyer de 250,00 mL contendo 100,00 mL de água deionizada. A mistura foi então fervida e deixada em ebulição por 5 minutos. Após resfriar à temperatura ambiente, adicionou-se mais 100,00 mL de água deionizada fria, para posteriormente medir o pH da suspensão, utilizando um pH-metro DIGIMED com precisão de $\pm 0,01$, acoplado a eletrodo combinado de vidro ACCUMET (TSENG e WEY, 2006).

4.5 - Espectrometria no Infravermelho

Os espectros infravermelhos do adsorvente foram realizados no Laboratório de Combustíveis, LACOM – DQ, em um espectrofotômetro BOMEM-MB, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A amostra foi analisada na forma de uma pastilha prensada com KBr.

4.6 - Experiências de adsorção

4.6.1 - Adsorção de Fe (II)

Todo material de vidro utilizado nas experiências de adsorção foi mantido em solução 10% de ácido nítrico (HNO_3) por 24 horas. A seguir foram rinsadas com água deionizadas. As soluções padrão de Ferro (II) foram preparadas a partir do sulfato ferroso amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën), segundo procedimento da literatura especializada (APHA, 2005). Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada. Para os experimentos de adsorção de Ferro (II), foram colocados exatamente 100,00 mL da solução padrão, em erlenmeyer de 250,00 mL juntamente com quantidade analiticamente pesada da casca de caranguejo seca, e este foi colocado em um banho agitador MARCONI, na velocidade de agitação de 150 rpm, à temperatura ambiente, durante o tempo requerido pela experiência. Logo após a solução foi filtrada, retirando-se alíquotas

de 20,00 mL do filtrado para quatro balões de 100,00 mL e o Fe(II) residual foi determinado pelo método da o-fenantrolina utilizando a técnica de adição padrão, medindo-se a absorvância da solução a 510 nm com um Espectrofotômetro Visível, Micronal, B 342II (APHA, 2005).

A quantidade de Fe (II) adsorvido por grama do bioadsorvente, Q_e , foi calculada com a Equação (20):

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V_t}{M_c \cdot 1000} \quad (20)$$

A porcentagem de Ferro adsorvida (% Ads) foi determinada com a Equação (21):

$$\%Ads = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (21)$$

Onde:

Q_e é a quantidade de Fe (II) ou ferro total adsorvida no equilíbrio por grama do bioadsorvente (mg g^{-1});

C_i = concentração inicial da solução de Fe (II) (mg L^{-1});

C_e = concentração de Fe (II) que permanece em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

V_t = Volume total da solução usada na experiência de adsorção (mL);

4.6.2 - Adsorção de Ferro total

As experiências de adsorção de Ferro total dissolvidos de águas subterrâneas foram realizadas da seguinte forma: Uma alíquota de 100,00 mL da água subterrânea foi colocada em erlenmeyer de 125,00 mL . A quantidade pesada do

bioadsorvente foi acrescentada ao erlenmeyer e este foi colocado no banho agitador MARCONI, à temperatura ambiente sob agitação a 150 rpm, durante o tempo requerido. Logo após o sólido foi separado da solução por filtração. Para o branco foi utilizada a própria água e a quantidade de Ferro adsorvida foi calculada por diferença da quantidade determinada após passar pelo bioadsorvente pela quantidade determinada no branco. A concentração do ferro total foi determinada por redução do Fe (III) com Hidroxilamina e posterior determinação do Fe (II) com o-fenantrolina (APHA, 2005).

4.6.3 - Determinação de Fe (II) pelo método da o - fenantrolina

Alíquotas de 20,00 mL do filtrado da experiência 4.6.1 foram adicionadas a quatro balões volumétricos de 100,00 mL. Então foram realizadas as adições de 0,00; 2,50; 5,00 e 7,50 mL de Fe (II) 8,00 mg L⁻¹ com o auxílio de uma bureta. A seguir em cada um dos quatros balões, adicionou-se 10,00 mL da solução tampão de acetato de amônio e 4,0 mL da solução de orto-fenantrolina para a formação do complexo colorido. Os balões foram completados para o volume de 100,00 mL com água deionizada e após 10 minutos a absorbância da solução de cada balão foi determinada a 510 nm no espectrofotômetro visível MICRONAL, B342 II (APHA, 2005).

4.6.4 - Parâmetros da Adsorção

4.6.4.1 - Efeito do pH da solução

O efeito do pH sobre a adsorção foi investigado através da realização de experiências de adsorção, de acordo com o procedimento já descrito no item 4.6.1, tendo sido ajustado previamente o pH da solução padrão nos valores pré-

determinados com solução de HCl ou NaOH $2,00 \text{ mol L}^{-1}$. Foram feitas experiências a pH 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00.

4.6.4.2 - Efeito da massa do bioadsorvente

Analisou-se a influência da massa da casca de caranguejo na adsorção. Foram feitas experiências nas mesmas condições descritas no item 4.6.1, com as seguintes massas, pesadas analiticamente: 0,050; 0,10 g; 0,25 g; 0,50g. Utilizou-se solução padrão de Fe (II) $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,00.

4.6.4.3 - Efeito do tamanho da partícula

O efeito do tamanho da partícula foi investigado a partir da preparação da matéria-prima, realizando um estudo granulométrico utilizando peneiras com numeração 10, 16 e 18, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, cujos mesh são 2,00 mm, 1,18 mm e 0,59 mm, respectivamente.

4.6.4.4 - Efeito do tempo de contato

Realizou - se um estudo do efeito do tempo de contato entre a solução de ferro (II) de 3,00 ppm com 0,25 g do bioadsorvente. Sobre a adsorção diversos tempos foram utilizados entre 30 – 1440 minutos, investigando o tempo de equilíbrio da adsorção.

4.6.4.5 - Efeito da concentração inicial da solução padrão

Para verificar o efeito da concentração inicial da solução padrão de Fe (II) sobre a capacidade adsorptiva da casca de caranguejo utilizou-se concentrações de Fe (II) com os valores: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00 mg L⁻¹.

4.6.5 – Adsorção de Ferro total em amostras reais de águas

Após a realização dos experimentos de adsorção utilizando solução padrão de Fe (II) e conseqüente otimização dos parâmetros de adsorção, foram realizados testes de adsorção utilizando-se amostras reais de água subterrâneas para se checar a capacidade do bioadsorvente em remover o ferro total dissolvido. Foram utilizadas quatro amostras de água que serão identificadas por letras maiúsculas e cujos valores de pH e teor de ferro total dissolvido original são apresentados na Tabela 4.1.

A água A é de um prédio comercial do bairro do Bessa, João Pessoa-PB, as águas B e C são de poços de residências em Recife – PE e a água D é de um poço de uma propriedade na praia de Tabatinga Conde – PB.

Tabela 4.1. Valor de pH e concentração inicial de Ferro total dissolvido nas águas subterrâneas.

Parâmetros	Amostras			
	A	B	C	D
pH	7,76	6,24	6,14	5,13
Ferro total dissolvido (mg L ⁻¹)	0,764	0,566	1,00	1,620

4.7 - Cálculos dos Modelos Cinéticos e de Equilíbrio de adsorção

Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren e pelo modelo de pseudo segunda-ordem na forma linear, Equações 10 e 11, respectivamente. Para cada modelos foram calculados: a constante de velocidade, k , o coeficiente de correlação, R^2 e a quantidade máxima de Fe (II) adsorvido, $Q_{máx}$.

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foram, utilizados os dados da isoterma de adsorção de Fe (II). Os valores foram aplicados nas equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, Equações (2) e (5) respectivamente, e foram calculados os valores das respectivas constantes e dos coeficientes de correlação.

C
A
P
Í
T
U
L
O
V

**RESULTADOS E
DISCUSSÕES**

5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterizações do bioadsorvente

5.1.1 - Caracterização físico-química da casca de caranguejo

Os resultados da caracterização físico-química do bioadsorvente são apresentados na Tabela 5.1 ao lado de valores obtidos por BENCHIMOL et al., (2006) para a casca de caranguejo da mesma espécie, mas da região norte do Brasil, mais precisamente do Estado do Pará.

Tabela 5.1. Caracterização físico-química da casca de caranguejo.

Parâmetros Medidos	Resultados obtidos	(Benchimol et al.,2006)
Umidade (%)	3,00 ± 0,6 **	8,16
Cinzas (%)	75,71 ± 0,8 **	71,82
Ca (g/100g)	34,0 ± 1 **	43,7
P (mg/100g)	4,0 ± 0,3 *	10,6
Lipídeos (%)	5,50 ± 0,6 *	NA
Proteína (g/100g)	9,30 ± 0,3 *	6,36
d (g cm ⁻³)	0,57 ± 0,06	NA
pH	9,60	NA
DMP (nm)	5,8	NA
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	18,2 ± 0,1	NA

NA = não analisado; * = duas determinações; ** = cinco determinações

Por ser rico em sais minerais o teor de cinzas do bioadsorvente é bastante alto (75,71 %). O cálcio também apresenta valor significativo (34,00 %) já esperado, pois um dos constituintes principais da casca de caranguejo é o Carbonato de Cálcio (COCHRANE et al., 2006). Colocando-se este resultado em termos de percentagem

de CaCO_3 o valor calculado é 85,00 % de CaCO_3 . O pH alcalino da superfície (9,60) é coerente com afirmação de LEE e DAVIS (2001), de que os sítios de coordenação da superfície de biomateriais, consistem principalmente de grupos hidroxila com contribuição de grupos funcionais carboxílicos e amina. É possível também prever a possibilidade de adsorção de cátions pelo biomaterial devido à diferença das cargas da superfície e do cátion (MORENO-CASTILLA, 2004).

A Figura 5.1 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 (g) a 77 K cujos dados foram utilizados na determinação da área superficial de BET e do diâmetro médio do poro. A área superficial de BET ($18,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é baixa em comparação com outros adsorventes, mas o valor é maior do que a casca da outra espécie de caranguejo *Chinonectes opilio* ($13,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (KIM, 2002).

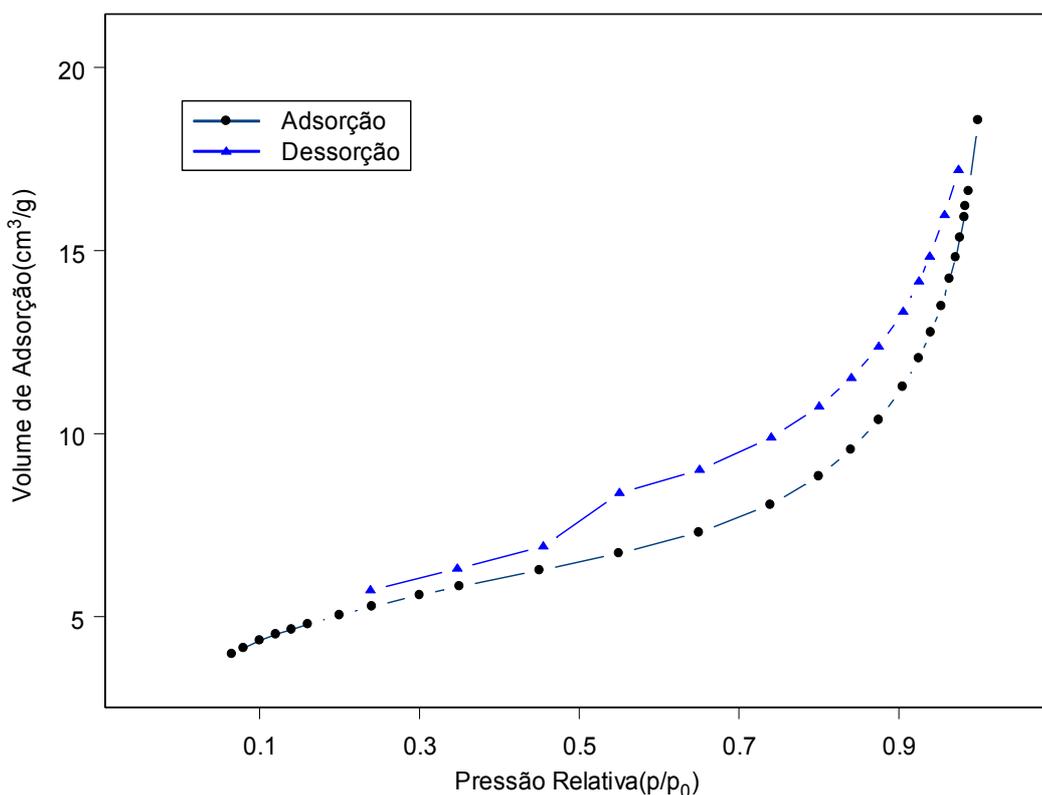


Figura 5.1. Isotherma de adsorção de N_2 a 77K.

A isoterma obtida é uma combinação das isothermas do tipo II e do tipo III de acordo com a classificação de BRUNAUER (GREGG e SING, 1982), tendo maior contribuição do tipo III, indicando que o bioadsorvente é não poroso. De fato,

encontrou-se que 51,7 % da S_{BET} é devida à superfície externa e o restante é devida a microporos com diâmetro médio de 5,8 nm.

5.1.2 - Espectrometria no Infravermelho

Na Figura 5.2 são apresentados os espectros infravermelho da casca de caranguejo *Ucides cordatus*, após cozimento e submetida à hidrólise ácida.

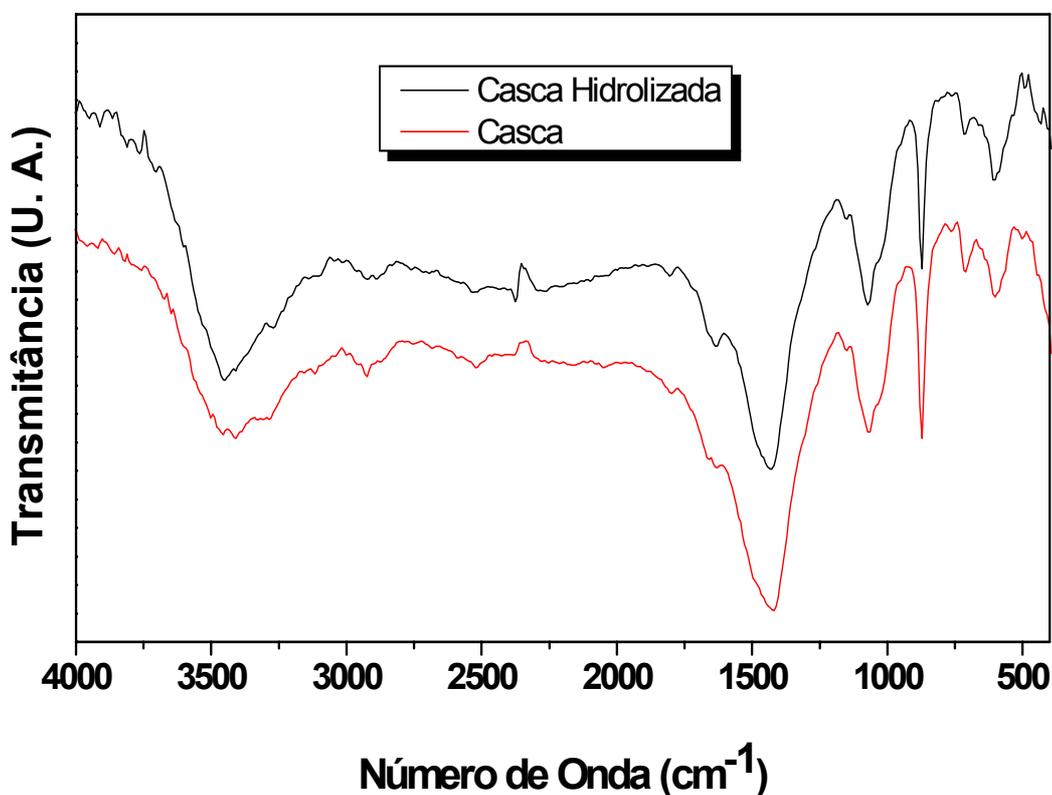


Figura 5.2. Espectro na região do infravermelho da casca de caranguejo.

Observa-se, no espectro infravermelho, bandas características referentes à deformação axial nos seguintes intervalos de número de onda: 3700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} a 2880 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

As deformações axiais dos grupos OH e NH₂ são observadas no intervalo de números de onda 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹.

A confirmação do grupo NH₂ se dá com as bandas referentes a deformação angular em 1632 cm⁻¹ e 873 cm⁻¹. Os vários tipos de ligações CO observados na estrutura da quitosana são confirmados pela deformação axial no intervalo de 1100 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹.

Na região de deformação axial de CH, correspondente ao intervalo (3000 – 2880) cm⁻¹, o espectro de quitosana apresenta bandas características em 2922 cm⁻¹.

A ausência da carbonila, causada pela desacetilação da quitina, é notada pelo desaparecimento das bandas características de amida I e II no intervalo de 1660 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹.

Verifica - se nos espectros da Figura 5.2 que a casca de caranguejo sem ou após ser tratada com uma solução de 6N de HCl (hidrolizadas), apresentaram espectro semelhante a o da quitosana segundo as bandas apresentadas.

Logo, concluiu-se que o cozimento da casca de caranguejo provoca a desacetilação da quitina, transformando-a em quitosana.

5.2 – Adsorção do íon Fe (II)

5.2.1 – Efeito do pH da solução

Quando a solução padrão de sulfato ferroso amoniacal é preparada de acordo com as instruções da metodologia oficial (APHA, 2005) o pH resultante é 2,00. Se o pH da solução é aumentado para 3,00 ocorre oxidação parcial do Fe (II) a Fe (III) e conseqüente precipitação de Fe (OH)₃. Determinou-se que nesta etapa de elevação de pH há redução da ordem de 74,1 % na concentração inicial de Fe (II). Nas experiências de adsorção com a casca de caranguejo a pH igual a 4,00 e 5,00, observou-se precipitação de Fe(OH)₃ e por este motivo as experiências posteriores foram realizadas a pH igual a 2,00.

5.2.2 - Efeito do Tamanho da Partícula

Os resultados do estudo do efeito do tamanho da partícula do bioadsorvente sobre a % de Fe (II) adsorvida são apresentados na Tabela 5.2. e na Figura 5.3.

Tabela 5.2. Efeito do tamanho das partículas do bioadsorvente. Condições :
 $t = 120 \text{ min}$; $C_i = 3,00 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,00$; $M_c = 0,25\text{g}$.

Tamanho das partículas (mm)	Q_e (mg g^{-1})	C_e (ppm)	% Ads
0,59	0,3016	1,809	21,97
1,18	0,1908	2,633	15,34
2,00	0,0640	2,950	5,14

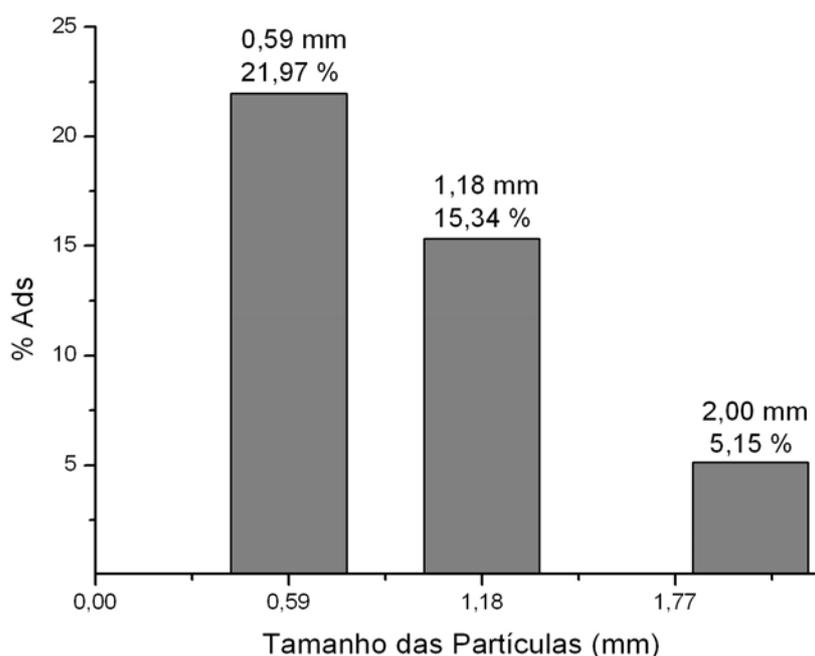


Figura 5.3. Efeito do tamanho da partícula do bioadsorvente:
 $t = 2\text{h}$; $\text{pH} = 2,00$; $C_i = 3,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se que a eficiência da remoção é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, assim, para as partículas de tamanho menor, 0,59 nm, a

percentagem adsorvida é quatro vezes maior do que para as partículas do tamanho maior, 2,00 mm, por isso aquele foi o tamanho escolhido para a realização das demais experiências.

5.2.3 - Curva cinética de adsorção de Fe (II)

Os dados da curva cinética de adsorção de Fe (II) pelas cascas de caranguejo são apresentados na Tabela 5.3. e na Figura 5.4.

Tabela 5.3. Dados da curva cinética: $M_c = 0,25$ g; $C_i = 3,00$ mg L⁻¹; pH = 2,00.

t_c (hora)	t_c (min)	C_e (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
0,5	30	2,669	0,0977	8,40
1	60	2,360	0,1999	18,9
2	120	1,810	0,2038	22,0
3	180	1,895	0,2387	23,8
4	240	1,830	0,3302	31,0
5	300	1,550	0,446	42,0
6	360	1,434	0,4924	46,2
8	480	1,190	0,564	54,4
10	600	0,7600	0,736	70,4
12	720	0,6750	0,770	73,9
14	840	0,2239	1,075	92,0
16	960	0,2230	1,111	92,0
20	1200	0,2990	1,080	90,0
24	1440	0,1470	1,141	95,0

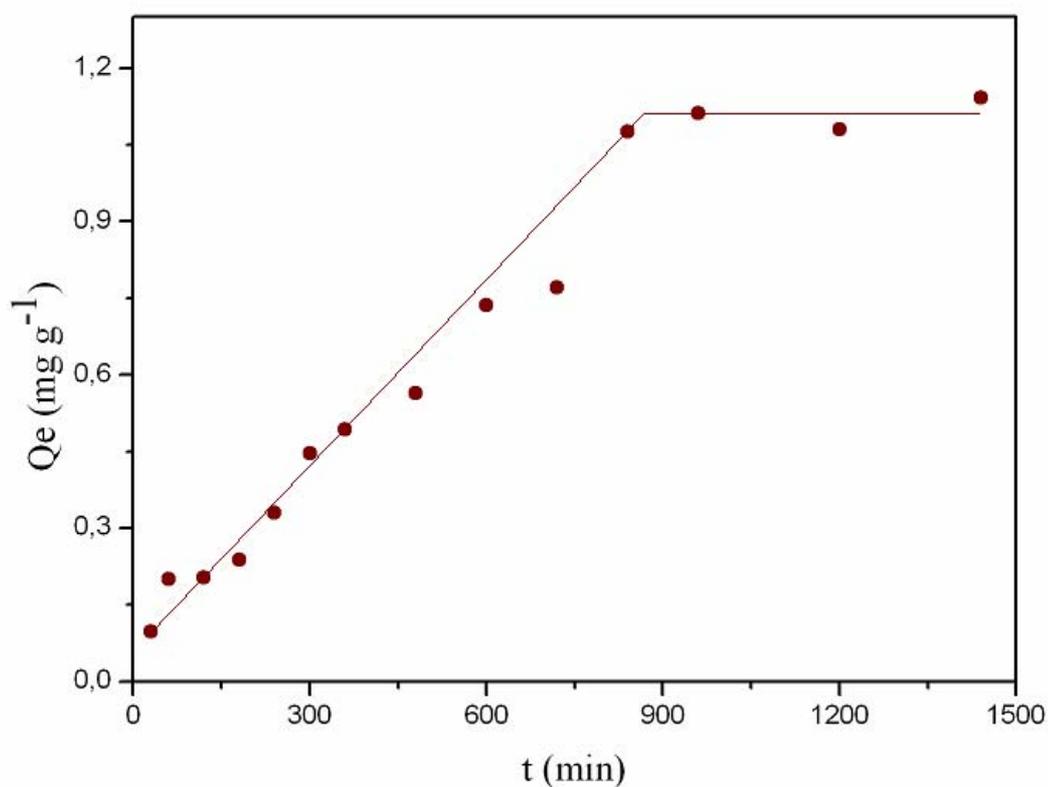


Figura 5.4. Curva cinética de adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo *Ucides cordatus*.

Observa-se que a adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo *Ucides cordatus* aumenta com o tempo de contato e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 840 min (14 horas) de contato da solução de Fe (II) com o bioadsorvente.

A Figura 5.5. apresenta a eficiência de remoção do Fe (II) em função do tempo de contato, em termos de porcentagem adsorvida.

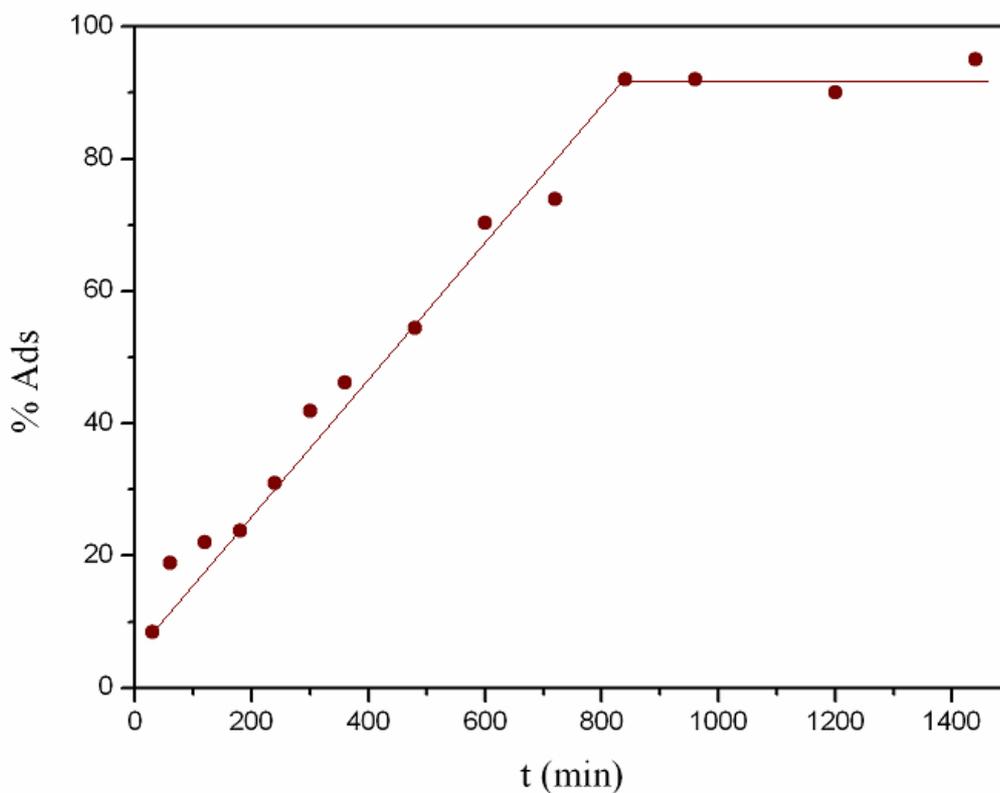


Figura 5.5. Eficiência da remoção do Fe (II) em função do tempo de contato.

A capacidade de remoção do Fe (II) pela casca de caranguejo aumenta com o tempo e alcança 92,00 % de remoção com 14 horas de contato com solução padrão de Fe (II) 3,00 mg L⁻¹.

5.2.4. Efeito da Quantidade do Adsorvente

Os resultados do estudo do efeito da quantidade do bioadsorvente sobre a adsorção de Fe (II) estão na Tabela 5.4 e a representação gráfica é apresentada na Figura 5.6.

Tabela 5.4. Dados do efeito da quantidade do adsorvente. Condições: $t = 840 \text{ min}$; $C_i = 3,00 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,00$.

$M_c \text{ (g)}$	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$C_e \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	% Ads
0,05	0,440	2,890	7,07
0,10	0,877	2,233	28,2
0,25	1,075	0,2239	92,0
0,50	0,572	0,2492	91,9

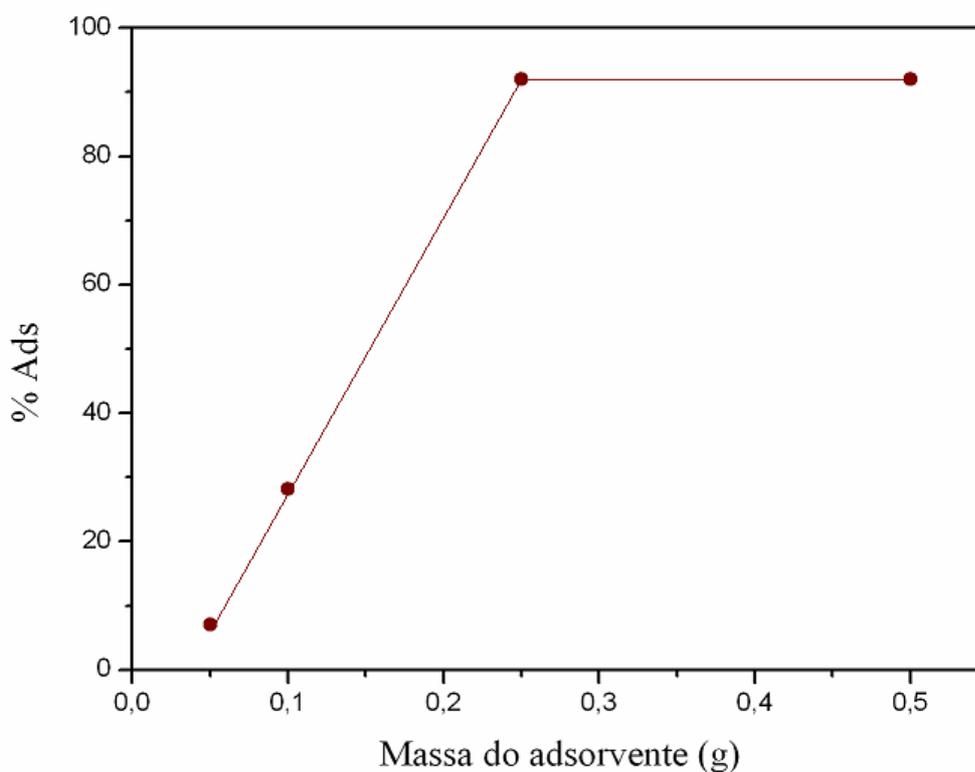


Figura 5.6. Efeito da quantidade do adsorvente:
 $t = 840 \text{ min}$; $\text{pH} = 2,00$; $C_i = 3,00 \text{ mg g}^{-1}$.

Dos resultados apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.6. observa-se que a porcentagem de Fe (II) adsorvida aumenta com a massa do adsorvente até 0,25 g e a partir deste valor permanece constante. Por isso foi escolhida a massa de 0,25 g do bioadsorvente para realização das experiências.

5.2.5. Efeito da concentração inicial da solução

Os resultados do estudo do efeito da concentração inicial da solução de Fe (II) sobre a adsorção são apresentados na Tabela 5.5. e na Figura 5.7. mostra-se o gráfico da isoterma de adsorção correspondente.

Tabela 5.5. Efeito da concentração inicial da solução.

C_i (mg L ⁻¹)	C_e (mg g ⁻¹)	Q_e (g L ⁻¹)	% Ads
1,000	ALD	0,3450	100
2,000	ALD	0,5432	100
3,000	0,2239	1,075	92,0
4,000	0,2643	1,216	92,1
5,000	0,7840	1,290	80,6
6,000	1,568	1,514	70,7
7,000	2,284	1,576	63,3
8,000	4,204	1,641	49,4

ALD = Abaixo do limite de detecção

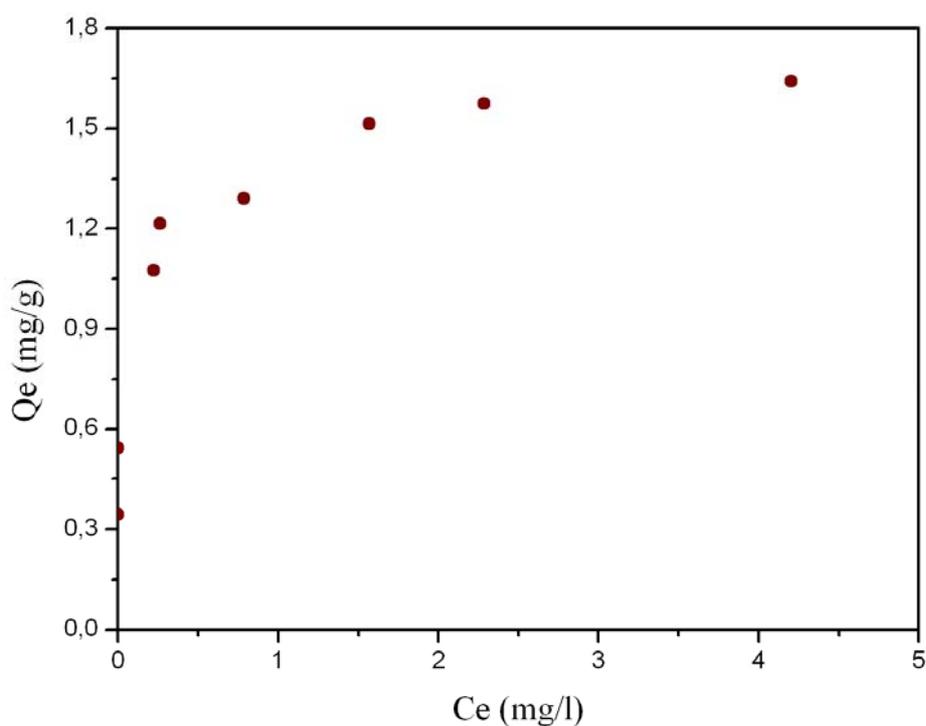


Figura 5.7. Isotherma de adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo: $t = 840$ min; $pH = 2,00$ e $M_c = 0,25$ g.

A isoterma de adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo *Ucides cordatus* é do tipo H de acordo com a classificação de Giles (1970), que indica alta afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

A relação entre a % Ads e a concentração inicial da solução de Fe (II) é apresentada na Figura 5.8.

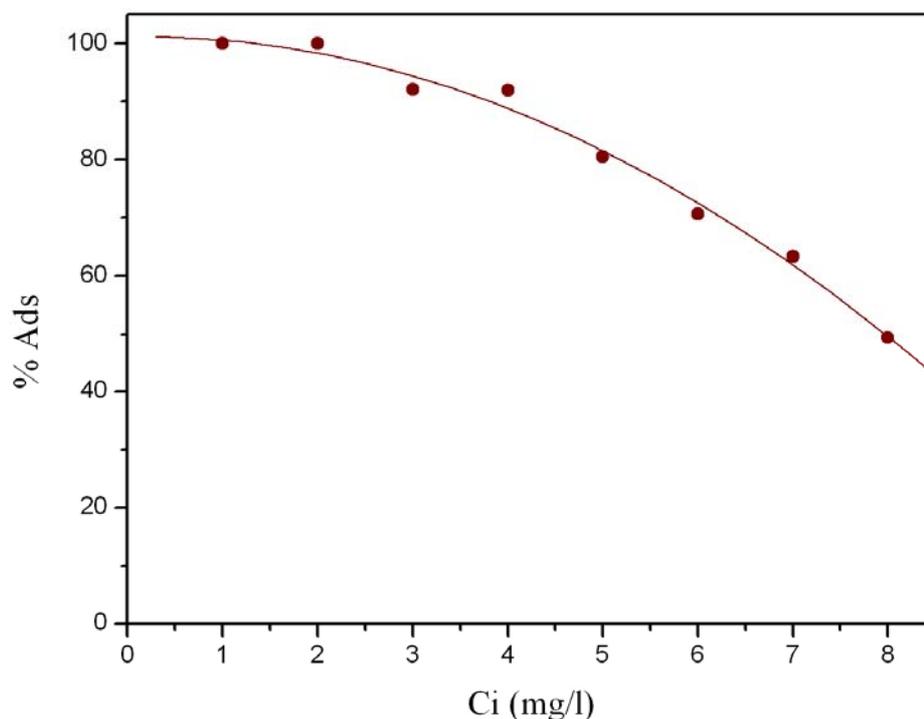


Figura 5.8. Relação entre a concentração inicial do Fe (II) e % Ads :

$t = 14\text{h}$; $\text{pH} = 2,00$ e $M_c = 0,25\text{g}$

Observa-se que para concentrações mais baixas (1 a 2 ppm) a remoção de Fe (II) é praticamente completa e a percentagem adsorvida diminui com o aumento da concentração inicial, pois os sítios de adsorção tornam-se insuficientes para acomodar os íons Fe (II) em concentrações crescentes. Escolheu-se, pois a concentração de 3,00 ppm para a realização dos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

5.3. Modelos Cinéticos

As Figuras 5.9. e 5.10. mostram o resultado da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente aos dados cinéticos de adsorção. Os valores de Q_e e das constantes de velocidade calculadas por cada um dos modelos são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem.

t (min)	log ($Q_e - Q_t$)	t/Q_e
30	0,001863	307,1
60	-0,0447	300,2
120	-0,0466	588,8
180	-0,0638	754,1
240	-0,1125	726,8
300	-0,1831	672,6
360	-0,2149	731,1
480	-0,2692	851,1
600	-0,4365	815,2
720	-0,4788	935,1
840	-	781,4
960	-	864,1
1200	-	1111,1
1440	-	1261,8

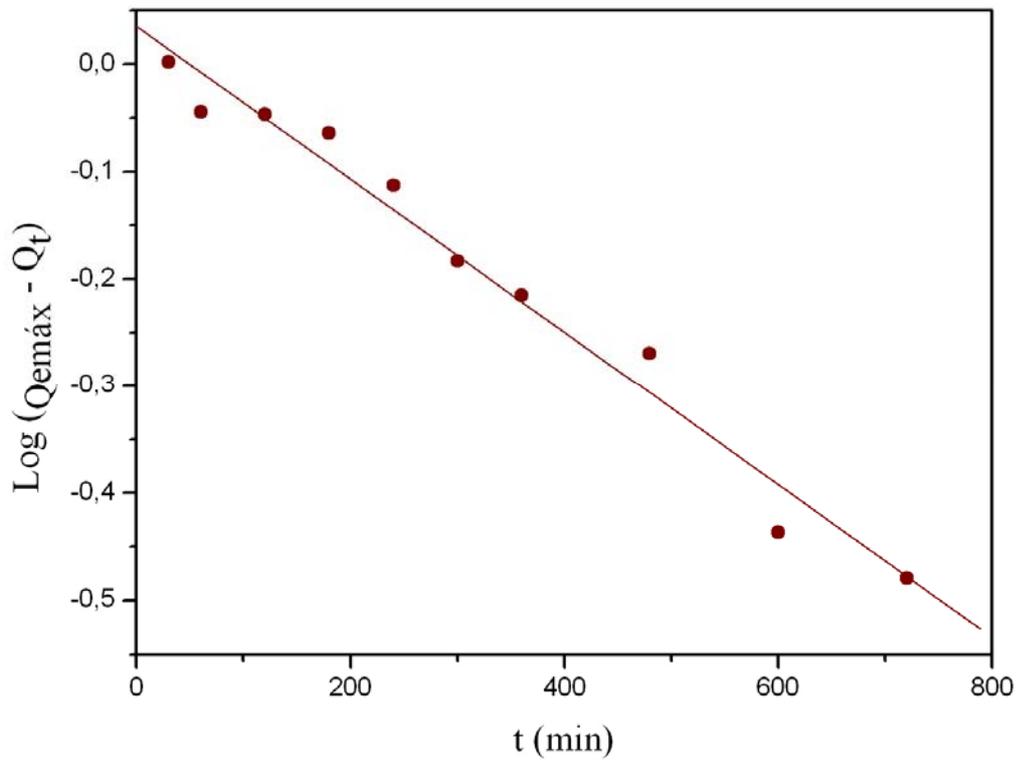


Figura 5.9. Modelo cinético de pseudo primeira-ordem.

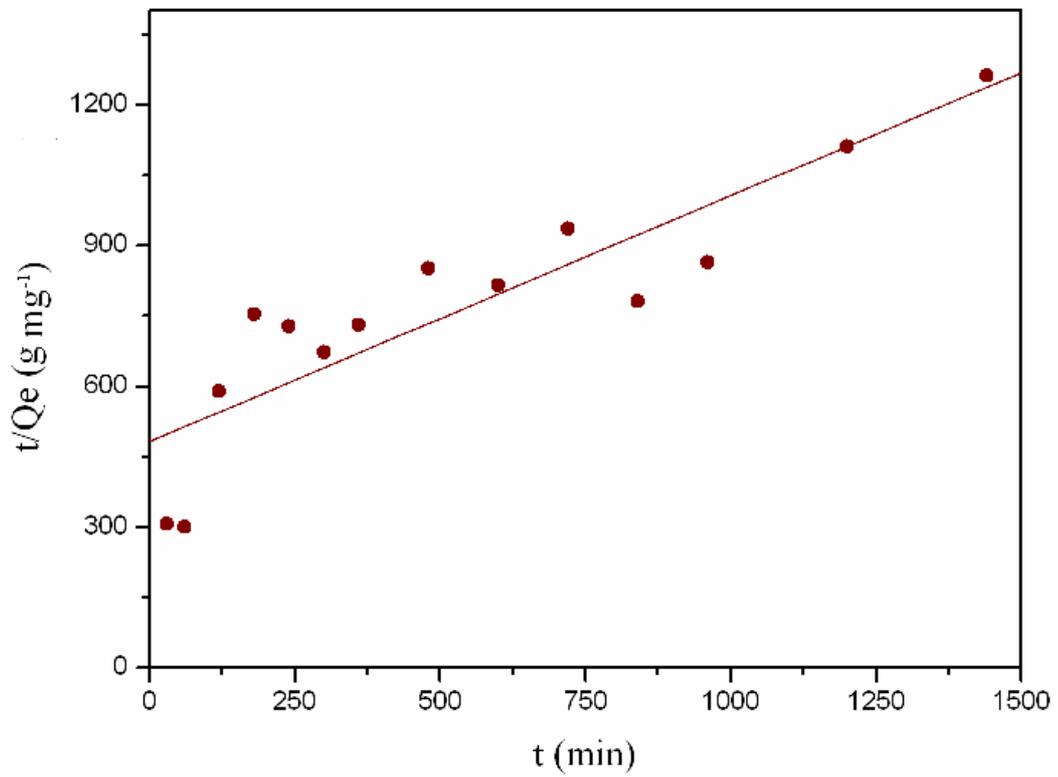


Figura 5.10. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem.

Os valores teóricos de Q_e que corresponde à quantidade máxima adsorvida, $Q_{máx}$, e das constantes de velocidade calculados por cada um dos modelos são apresentados na Tabela 5.7. ao lado dos coeficientes de correlação.

Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação ($Q_{e\ exp} = 1,10\ mg\ g^{-1}$).

Modelo cinético	$k \times 10^{-3}$	$Q_{e\ máx}\ (mg\ g^{-1})$	R^2
1ª ordem	1,61 min^{-1}	1,080	0,975
2ª ordem	5,68 $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	0,0191	0,786

Os resultados cinéticos na Tabela 5.7 mostram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo primeira-ordem, pois o valor de R^2 é maior e o $Q_{e\ máx}$ calculado é muito próximo do valor experimental, em comparação com os valores obtidos com o modelo de pseudo segunda-ordem. Isto significa que a adsorção do Fe (II) sobre a casca de caranguejo *Ucides cordatus* é adsorção em monocamada que é típica de adsorção química.

5.4 - Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Os resultados da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados da isoterma de adsorção são mostrados na Tabela 5.8. e forneceu os gráficos apresentados nas Figuras 5.11.e 5.12., respectivamente.

Tabela 5.8. Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições: T=298 K; pH=3,00; $t_c=840$ min; $M_c=0,25$ g.

C_i (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	C_e/q_e (g L ⁻¹)	ln Q_e	ln C_e
1,00	ALD	0,3450	ALD	-1,064	ALD
2,00	ALD	0,5432	ALD	-0,6103	ALD
3,00	0,2154	1,158	0,1860	0,1467	1,535
4,00	0,2643	1,216	0,2174	0,1956	1,331
5,00	0,7840	1,290	0,6075	0,2546	0,2433
6,00	1,568	1,514	1,035	0,4147	0,4498
7,00	2,284	1,456	1,568	0,3757	0,8259
8,00	4,203	1,641	2,562	0,4953	1,436

ALD = Abaixo do limite de detecção

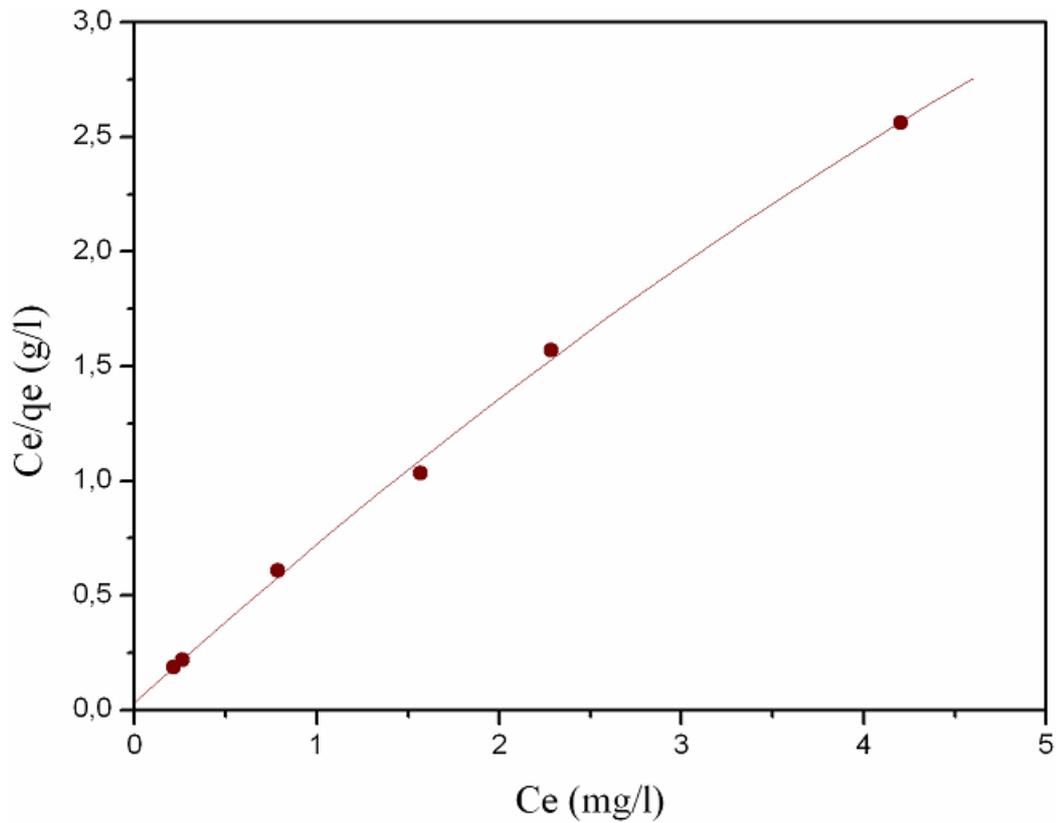


Figura 5.11. Isoterma de Langmuir

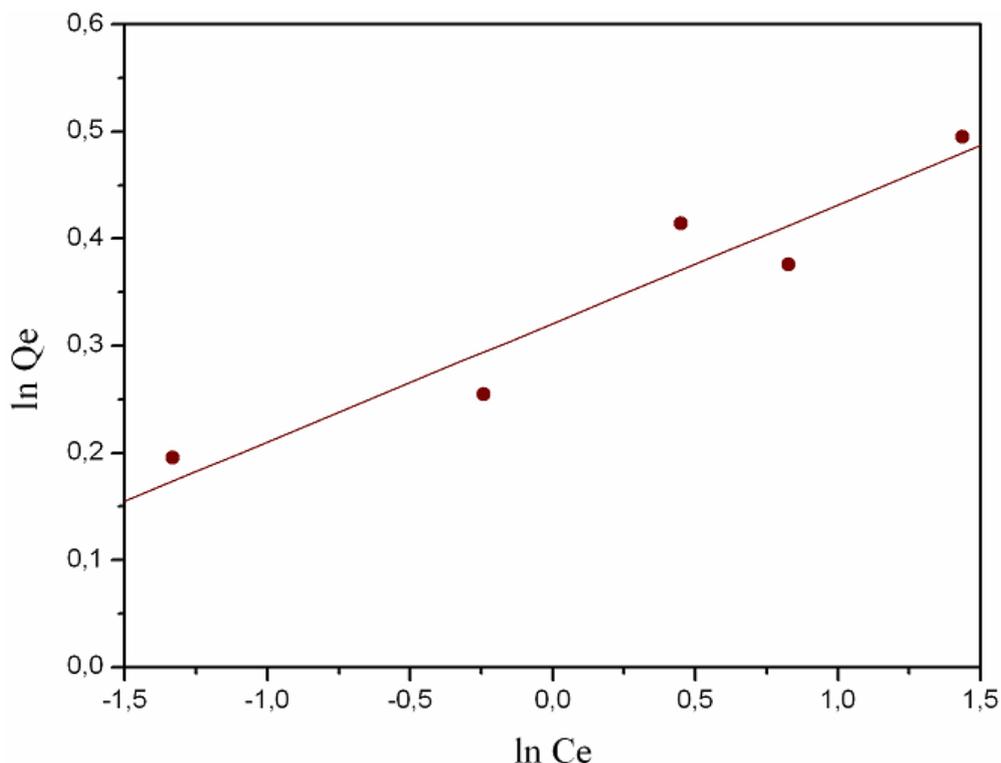


Figura 5.12. Isoterma de Freundlich

Os valores das constantes calculadas com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Constantes de Langmuir e de Freundlich.

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Q_m ($L\ mg^{-1}$)	K_L ($L\ g^{-1}$)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
6,10	1,668	0,9978	1,379	0,111	0,9697

Analisando-se os resultados na Tabela 5.9, observa-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever a adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo *Ucides cordatus*, devido apresentar um maior valor do coeficiente de correlação O valor de R_L calculado de 0,0894 indica que a adsorção é bastante favorável.

5.5 - Adsorção de ferro total em águas subterrâneas

Os resultados do estudo da adsorção de ferro total dissolvido em várias amostras de águas subterrâneas são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultados da adsorção de ferro total dissolvidos em águas subterrâneas.

Amostra	C_e (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
A	ALD	0,344	100,0
B	0,270	0,118	52,31
C	0,519	0,192	48,10
D	0,102	0,607	93,74

ALD = Abaixo do limite de detecção

A capacidade de remoção do ferro total dissolvidos das amostras reais de águas subterrâneas com teor de ferro superior ao determinado pela portaria 518/2004 – MS foi diferente de uma amostra para outra. Na amostra A ocorreu eliminação de ferro total e na amostra D remoção de 93,74%, demonstrando a grande eficiência do biomaterial na remoção do poluente. Para as amostras B e C a eficiência de remoção foi menor, mas ainda significativa, pois ficou em torno de 50,00 %. Para as águas A e B o tratamento com o bioadsorvente foi suficiente para tornar as duas águas em conformidade com a Portaria 518/2004. Apenas a água C obteve um teor de ferro acima do permitido pela portaria, mas é possível que um segundo tratamento com o bioadsorvente, seja capaz de reduzir ainda mais esse valor tornando a água capaz de ser consumida.

C
A
P
Í
T
U
L
O

VI

CONCLUSÕES

6.0 - CONCLUSÕES

- Os resultados neste trabalho mostram a excelente capacidade de adsorção de Fe (II) em soluções padrão e de Ferro total dissolvidos de águas subterrâneas pela casca de caranguejo *Ucides cordatus* e a viabilidade de sua utilização por comunidades carentes para purificar águas com alto teor de Ferro.
- O aumento no pH da solução de 2,0 para 3,0 promove oxidação de Fe (II) a Fe (III) e conseqüente precipitação de Fe (OH)₃.
- A casca de caranguejo *Ucides cordatus* possui pH alcalino (9,60), S_{BET} pequena (18,2 m² g⁻¹); diâmetro médio dos poros = 5,8 nm; 3,00 % de umidade; 75,71 % de cinzas; 34,00 % de Cálcio; 85,00 % de CaCO₃; 4,00 % de fósforo; 5,50 % de lipídeos; 9,30 % de proteínas; densidade aparente = 0,57 g.
- A isoterma de adsorção de N₂ a 77 K é uma combinação dos tipos de II e III de BRUNAUER típica de adsorvente não poroso.
- O equilíbrio de adsorção é alcançado após 14 horas de contato de adsorbato com o adsorvente em solução de Fe (II) 3,00 mg L⁻¹ a pH 2,0 e segue o modelo de Langmuir. A isoterma de adsorção é do tipo H, revelando a grande interação entre o Fe (II) e o bioadsorvente.
- A adsorção de Fe (II) pela casca de caranguejo segue cinética de pseudo primeira-ordem com $k_1 = 1,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, os valores de Q_{e máx} teórico (1,08 mg g⁻¹) e experimental (1,10 mg g⁻¹) são bem próximos.
- Não foram detectados grupos carboxílicos da quitina no espectro de infravermelho da casca de caranguejo cozida, nem após hidrólise ácida. Foram identificados os grupos da quitosana.

- O bioadsorvente é muito eficiente na remoção de ferro total dissolvidos de águas subterrâneas contaminadas com Fe (II), pois a remoção foi de pelo menos 50 %.

C
A
P
Í
T
U
L
O

VII

TRABALHOS FUTUROS

7.0 – TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar a casca de caranguejo *Ucides cordatus* em experiências de adsorção em coluna de leito fixo;
- Investigar a capacidade adsortiva do bioadsorvente em condições dinâmicas de adsorção e comparar com os valores obtidos nas experiências em batelada.

C
A
P
Í
T
U
L
O

VIII

REFERÊNCIAS

8.0 – REFERÊNCIAS

A.O.A.C., *Official Methods of Analyses of the Association of Official Analytical Chemists*, Washington, DC, **1990**.

ALBERTINE, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G., Determinação de isotermas de adsorção de *Saccharomyces cerevisiae* empregando acetato e sulfato de cádmio. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **27**: 248 - 253, **2007**.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochemical Engineering Journal*, **2007**.

APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC, **2005**.

BENCHIMOL, R. L.; SUTTON, J. C.; DIAS-FILHO, M. B., Potencialidade da Casca de Caranguejo na redução da incidência de fusariose e na promoção do crescimento de mudas de pimenteira-do-reino. *Fitopatologia Brasileira*, **31**: 180 - 184, **2006**.

BRANCO, J. O., Aspectos bioecológicos do caranguejo *Ucides cordatus* (Linnaeus) do Manguezal do Itacorubi. *Biol. Tecnol.* , **36 (1)**: 133 - 148, **1993**.

CAMPANA, S.P.F.; BRITO, D.; CURTI, E.; ABREU, F.R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L., Extração, estrutura e propriedade de α e β quitina. *Química Nova*, **30.3** : 644 - 650, **2007**.

CASTILHO, G. G., *Aspectos Reprodutivos do Caranguejo – Uçá, Ucides cordatus (Crustácea, Brachyera, Ocypodidae), na Baía de Antonina, Paraná*. Curso de Pós – Graduação em Ciências Veterinárias, UFPA, 2006. Dissertação de Mestrado, 102p.

CECCHI, H.M., *Fundamentos Teóricos e práticos em análise de alimentos* 2 ed. São Paulo, 2003.

COCHRANE, E. L., LU, S., GIBB, S. W., VILLAESOUSA, I., A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *J. Hazardous Materials*, **B 137**, 198-206, 2006.

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

DAHIYA, S., TRIPATHI, R. M., HEDGE, A. G., Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, *Bioresource Technology*, **99**: 179 – 187, 2008.

DIELE, K., Life history and population structure of the exploited mangrove crab *U. cordatus* (L.) (Decapoda: Brachyura) in the Caeté estuary, North Brazil, Zentrum für Marine Tropenökologie, *Universität Bremen*, 2000. Tese de Doutorado, 103p.

EVANS, J. R., DAVIDS, W. G., MAC RAE, J. D., AMIRBAHMAN, A., Kinetics of cadmium uptake by chitosan – based crab shells, *Water Research*, **36**: 3219 – 3226, 2002.

FERNANDES, A. R.; CARVALHO, J.G., MELO, P.C. Efeito do fósforo e do zinco sobre o crescimento de mudas do cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum* Schum.). *Cerne, Lavras*, **9**: 2, 221 - 230, 2003.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; **135 - 47**, 1970.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Academic Press*, London, **4**, 1982.

GRATUITO, M. K. B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKLANG, R. A.; SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A., Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresource Technology*, **99**: 4887, 2007.

JIS K 1474. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD: Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, **1992**.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**.

KIM, D. S., The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in a aqueous solution, *Bioresource Tecnology*, **87: 355 - 357, 2004**.

LEE, S. M., DAVIS, A. P, Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge, *Water Research*, **35: 534 – 540, 2001**.

MADEIRA, V. S., *Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas*. Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado.

MEZZARI, I. A., *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. Florianópolis, Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2002. Dissertação de Mestrado, 117p.

MELO, G. A. S. Manual de identificação dos brachyura (caranguejos e siris) do litoral brasileiro. São Paulo: Editora Plêiade, **1996**.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **42: 83, 2004**.

MIGLIORANZA, E, ARAUJO, R., ENDO, R.M., SOUZA, J.R.P., MONTANARI, M.A., *Teor de cálcio em frutos de diferentes cultivares de feijão-vagem*. Londrina-PR, *Horticultura Brasileira*, **21.2: 158 - 161, 2003**.

NAMANE, A; MERKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N; HELLAL, A. , Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from

coffer grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal of Hazardous Materials*, **B119: 189, 2005**.

NIU, H.; VOLESKY, B., Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, **71: 209 - 215, 2003**.

NIU, H., VOLESKY, B., Biosorption of chromate and vanadate species with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, **84, 28 - 36, 2006**.

PORTARIA Nº 518, DE 25 DE MARÇO DE 2004. Ministério da saúde – Brasil.

PARK, B. Y.; AN, H. K.; KIM, D. S., Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, **35: 15, 3551- 3556, 2001**.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C., *Analises de materiais biológicos*. Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Agrícola, **2006**.

PRADHAN, S.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L., Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells, *Journal of Hazardous Materials*. **B125: 201 - 204, 2005**.

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

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B138, 116 - 124, 2006**.

RODELLA, C. B., *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 suportados por TiO_2* , USP, 2001. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais 134p.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G., Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Química Nova*, **27: 5, 807 - 812, 2004**.

SILVA, L. E. D., *Síntese de diazatriciclos e propriedades solvatocrômica de 1,10-fenantrolinas*, Blumenau – SC, Universidade Regional de Blumenau, 2003, Dissertação de Mestrado.

SILVERSTEIN, R. M.; BASLER, G. C.; MORRIL, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5 ed. Rio de Janeiro, **85 - 87, 1994.**

SMÍSEK, M.; CERNY, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: *Elsevier*, **1970.**

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.

TAVARES, C.R.G., COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; RAVAGNANI, T. M. K, *Bissorção de cromo*, 2004. Dissertação de Mestrado.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents, *Journal of Hazardous Material*, **B119: 251 - 254, 2005.**

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, **97:1411 - 1419, 2006.**

YAMAN, M.; KAYA, G., Speciation of iron (II) and (III) by using solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **540:77 - 81, 2004.**

WEBB, P. A.; ORR, C., *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross; Micromeritics Instrument corp, **1997.**

