



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

TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DA CONCHA DO MARISCO
Anomalocardia brasiliana EM ADSORVER FERRO EM AMOSTRAS
DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

KARINA KARLA PACHECO PORPINO RIMAR

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa - PB - Brasil

Abril/2013



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

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DA CONCHA DO MARISCO
Anomalocardia brasiliana EM ADSORVER FERRO EM AMOSTRAS
DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

KARINA KARLA PACHECO PORPINO RIMAR *

Tese 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 Doutora em Química.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

Co-orientador (a): Prof^a. Dr^a. Kátia Messias Bichinho

* Bolsista: CAPES

João Pessoa - PB - Brasil

Abril/2013

R575a Rimar, Karina Karla Pacheco Porpino.

*Avaliação da capacidade da concha do marisco
Anomalocardia brasiliana em adsorver ferro em amostras
de águas subterrâneas / Karina Karla Pacheco Porpino
Rimar.- João Pessoa, 2013.*

96f. : il.

Orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano

Coorientadora: Kátia Messias Bichinho

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

*1. Química. 2. Concha de marisco. 3. Bioadsorvente de
ferro. 4. Estudo cinético. 5. Adsorção de metais.*

UFPB/BC

CDU: 54(043)

**Avaliação da Capacidade da Concha do Marisco
Anomalocardia brasiliana em Adsorver Ferro em
Amostras de Águas Subterrâneas**

Tese de Doutorado de Karina Karla Pacheco Porpino Rimar
aprovada pela banca examinadora em 05 de abril de 2013:




Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente



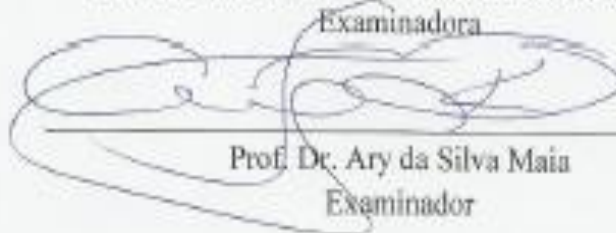
Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Maria Conceição Silva Barreto
Examinadora



Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador



Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora

Dedico,

Ao meu marido, Salésio Aissa, por compartilhar esta etapa na minha vida, com todo carinho, paciência, incentivo e dedicação.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista.
- A minha família pelo apoio e incentivo.
- A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano, pela orientação e ajuda necessária na realização deste trabalho.
- A professora Dr^a. Maria da Conceição Silva Barreto, minha orientadora do mestrado, que teve uma participação importante no início do meu Doutorado.
- Aos amigos do LEQA Rosa Virgínea e Renner Pinto pela amizade.
- A todos os professores da pós graduação que tive a oportunidade de assistir suas aulas e com isso adquirir mais conhecimentos e aprendizados.
- A Kaline Soares e Michelle Menezes pela ajuda e amizade.
- Ao aluno de iniciação científica Kiko Adervando do LACOM pela ajuda.
- Ao amigo Willame Ribeiro pela amizade ao longo desta caminhada.
- Ao professor Dr. Gilson Moura do Departamento de Sistemática e Ecologia da UFPB, por ter cedido à matéria prima para realização deste trabalho e 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 do bioadsorvente.
- 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 concha de marisco.
- A todos os amigos do Laboratório de Estudos do Meio Ambiente (LEQA), pela atenção, em especial ao doutorando Wellington da Silva pela amizade e a Karina Cambuim.
- A doutoranda Grazielle Nascimento da UFPE, pela ajuda.
- À coordenação do Curso de Pós - Graduação em Química.
- À Capes pela bolsa concedida.

*“Façamos da interrupção um caminho novo.
Da queda um passo de dança,
do medo uma escada,
do sonho uma ponte, da procura um encontro!”*

Fernando Sabino

Título: Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas.

Autora: Karina Karla Pacheco Porpino Rimar

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

RESUMO

As conchas do marisco, *Anomalocardia brasiliiana* foram avaliadas como Bioadsorvente de ferro em amostras sintéticas e reais de águas subterrâneas. As conchas foram lavadas com água deionizada, secas a 110 °C, e caracterizadas através do pH, pH_{PCZ}, C_Z, S_{BET}, VM, DMP, densidade aparente, teores de proteína e cálcio, determinações de espectroscopia no infravermelho e difratometria de Raio-X. Foram estudados os parâmetros de pH, massa de adsorvente, tempo de contato, temperatura e concentração do padrão. Realizou-se o ajuste não linear para o estudo cinético nas concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, bem como os ajustes de equilíbrio de adsorção. No estudo cinético utilizando as variâncias dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para as concentrações estudadas, pode-se observar que não há diferença significativa entre os dois modelos estudados. Em relação ao equilíbrio de adsorção verificou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich na sua forma não linear se ajustam aos dados experimentais obtidos para o bioadsorvente, não havendo diferença significativa para um nível de 95% de confiança. A capacidade adsortiva do bioadsorvente em estudo no tempo de equilíbrio foi 1,054 mg L⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos obtidos foram $\Delta H^0 = 0,023 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta S^0 = 0,087 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta G^0 = -2,260, -3,244, -3,999 \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$ para as temperaturas de 298, 308 e 318K, respectivamente. Os percentuais de remoção foram de 88,00 e 57,32%, com solução padrão e amostras reais, respectivamente, mostrando que o biomaterial pode ser uma alternativa viável nos processos de adsorção de metais.

Palavras chave: Concha de marisco. Ferro. Adsorção.

Title: Evaluation of the use of the shell of shellfish *Anomalocardia brasiliiana* bioadsorbente as iron in groundwater.

Author: Karina Karla Pacheco Porpino Rimar

Adviser: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

ABSTRACT

The shells of shellfish *Anomalocardia brasiliiana* considered a biomaterial of low cost were tested in this work as bioadsorbente of iron. The shells were washed with deionized water and dried at 110 °C, then were characterized to pH, pH_{pzc} , S_{BET} , VM, DMP, C_z , bulk density, calcium, infrared spectroscopy and diffraction of x-ray. Were studied the parameters of pH, mass of the biosorbent, contact time, temperature and concentration. We carried out the linear and non-linear fit to the kinetic study at concentrations of 3.00, 5.00 and 10.00 mg L⁻¹ and adsorption equilibrium. Kinetic study using the variances of the models of pseudo-first order and pseudo-second order, at the concentrations studied, it can be seen that there is no significant difference between the two models studied. Regarding the adsorption equilibrium was found that the non-linear regression using the Langmuir Freundlich models and fits the experimental data obtained for bioadsorbent, no significant difference for 95% level of confidence. The adsorptive capacity of the bioadsorbent study in equilibrium time was 1.054 mg L⁻¹. The thermodynamic parameters were found $\Delta H^0 = 0.023 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta S^0 = 0.087 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta G^0 = -2.260, -3.244, -3.999 \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$ at temperature of 298, 308 and 318K, respectively. Percentage of removal of 88.00 and 57.32%, with a standard e with real samples, respective, showing that the biomaterial can be a viable alternative to be used in the processes of adsorption of metals.

Key Words: Shell of shellfish. Iron. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Conchas do Marisco da espécie <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	24
Figura 3.2. Interação entre um metal e a superfície de um material sólido adsorvente.....	38
Figura 3.3. Classificação das isotermas, segundo IUPAC.....	40
Figura 4.1. Coleta de mariscos e suas concha nas ruas de Acaú – PB.....	48
Figura 4.2. Conchas de marisco antes e após moagem, lavadas, secas e moídas (0,59 mm).....	49
Figura 5.1. Isoterma de adsorção de N ₂ a 77K.....	60
Figura 5.2. Determinação pH ponto de carga zero (PCZ) das conchas de mariscos <i>Anmalocardia brasiliiana</i>	61
Figura 5.3. Espectros na região do infravermelho das conchas de marisco <i>in natura</i> e com o metal.....	62
Figura 5.4. Difratoograma de raios – x das conchas do marisco.....	64
Figura 5.5. Efeito da quantidade do bioadsorvente na adsorção: t = 240 min; pH = 2,00; C _i = 3,00 mg L ⁻¹	65
Figura 5.6. Curvas cinéticas de adsorção de Fe (II) com concentrações de 3,00, 5,00 e 10,0 mg L ⁻¹ , utilizando conchas de mariscos <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	66
Figura 5.7. Eficiência de remoção do Fe (II) pelas conchas de mariscos <i>Anomalocardia brasiliiana</i> com concentrações de 3,00, 5,00 e 10,00 mg L ⁻¹	67
Figura 5.8. Isoterma de adsorção do bioadsorvente: t=240 min, pH=2,00, C _i =3,00 mg L ⁻¹ e m= 0,25 g.....	68
Figura 5.9. Isoterma de concentração para adsorção de Fe (II) em função da temperatura. Condições: pH=2,00; t=240min; m=0,25g.....	70
Figura 5.10A. Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda	

ordem para concentração de 3,00 mg L ⁻¹	71
Figura 5.10B. Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para concentração de 5,00 mg L ⁻¹	71
Figura 5.10C. Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para concentração de 10,00 mg L ⁻¹	72
Figura 5.11A. Ajuste não linear dos dados experimentais de adsorção de ferro (II) ao modelo de Langmuir a 298 K. • (dados experimentais); — (ajuste do modelo).....	74
Figura 5.11B. Ajuste não linear dos dados experimentais de adsorção de ferro (II) ao modelo de Freundlich a 298 K. • (dados experimentais); — (ajuste do modelo).....	74
Figura 5.12. Gráfico de Van't Hoff para Fe(II). Condições: t = 240 min, T = 298, 308 e 318K, C _i (1,00 -10,00 mg L ⁻¹).....	76
Figura 5.13. Gráfico da concentração de cálcio liberado da concha do marisco para o sobrenadante com variação de tempo. Condição: m=0,25 g; pH=2,00; C=3 mg L ⁻¹	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Etapas do processo de trabalho realizadas pelos marisqueiros na coleta dos mariscos <i>Anomalocardia brasiliiana</i> e instrumentos utilizados.....	26
Tabela 3.2. Estudos publicados na remoção de íons metálicos por materiais alternativos.....	28
Tabela 3.3. Propriedades referentes à adsorção física e química.....	35
Tabela 3.4. Etapas referentes ao processo de adsorção.....	36
Tabela 3.5. Fator de separação e tipo de isoterma.....	43
Tabela 5.1. Caracterização físico-química das conchas do marisco <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	59
Tabela 5.2. Grupos químicos das conchas do marisco e da quitosana.....	63
Tabela 5.3. Estudos publicados na literatura utilizando diferentes materiais alternativos para remoção de ferro.....	69
Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe (II) na sua forma não linear. Condição: T= 298 K, pH =2,00, m= 0,25 g e C = 3,00, 5,00 e 10,00 mg L ⁻¹	73
Tabela 5.5. Dados referentes às constantes de Langmuir e Freundlich, utilizando regressão não linear, a 298K.....	75
Tabela 5.6. Valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 para o Ferro (II). Condições: T= 298, 308 e 318 K; Ci = (1,00-10,00 mg L ⁻¹).....	76
Tabela 5.7. Concentrações de ferro total dissolvido das amostras reais de águas subterrâneas, antes e após o processo de adsorção.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

% Ads	Porcentagem de Fe (II), ou ferro total dissolvido
C_e	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial (mg L^{-1})
C	Concentração da espécie adsorvente (mg L^{-1})
C_z	Teor de cinzas do bioadsorvente (%)
D	Densidade aparente (g cm^{-3})
DMP	Diâmetro médio dos poros (nm)
F	Fator de conversão, 6,25
F_a	Fator de correção referente à concentração do HCl
K_{dif}	Constante de difusão intrapartícula (mg g^{-1})
K_F	Constante de Freundlich (L 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 concha após aquecimento a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$
N	Parâmetro empírico de Freundlich
R	Constantes universal dos gases ($8,314\text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
K_{ad}	Constante de equilíbrio de adsorção em Langmuir (Lmg^{-1})
Q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1})
Q_m	Constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1})
R_L	Fator de separação (parâmetro de equilíbrio adimensional)
S_{BET}	Área superficial específica de Brunauer, Emmett e Teller ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
T	Temperatura absoluta (K)

T	Tempo de contato (min)
V_{al}	Volume da alíquota (mL)
V_t	Volume total de solução usada na experiência de adsorção (mL)
V_c	Volume total (mL)
V_{ac}	Volume do ácido (mL)
V_b	Volume do branco (mL)
V_{al}	Volume da alíquota (mL)
V_{oc}	Volume ocupado pelo bioadsorvente (mL)
VM	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO	18
---------------------------	----

CAPÍTULO II

2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivo Específico.....	22

CAPÍTULO III

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
3.1 MARISCO <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	24
3.2 ADSORVENTES ALTERNATIVOS.....	27
3.3 ADSORÇÃO.....	33
3.4 MECANISMOS DE ADSORÇÃO E INTERAÇÃO INTERMOLECULARES.....	36
3.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	40
3.6 MODELOS DE ADSORÇÃO.....	41
3.6.1 Equilíbrio de adsorção	41
3.6.1.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	41
3.6.1.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	43
3.6.2 Cinética de Adsorção	44
3.6.2.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	44
3.6.2.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	45
3.6.3 Estudos Termodinâmicos da Adsorção	45

CAPÍTULO IV

4 PARTE EXPERIMENTAL	48
-----------------------------------	----

4.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E EQUIPAMENTOS.....	48
4.2 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	49
4.3.1 Parâmetros físico-químicos das conchas do marisco	
<i>Anomalocardia brasiliana</i>	49
4.3.1.1 Determinação do teor de cinzas.....	50
4.3.1.2 Determinação do teor de cálcio.....	50
4.3.1.3 Determinação do teor de proteína.....	51
4.3.1.4 Determinação da densidade aparente.....	51
4.3.1.5 Determinação do pH.....	52
4.3.1.6 Determinação da área superficial específica e diâmetro médio.....	52
4.3.1.7 Determinação do pH do ponto de carga zero.....	52
4.3.1.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	53
4.3.1.9 Difratomia de Raio X.....	53
4.4 AMOSTRA SINTETICA.....	53
4.5 PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA.....	54
4.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO AMOSTRA SINTETICA.....	54
4.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO AMOSTRA REAL.....	55
4.8 PARÂMETROS DE ADSORÇÃO.....	56
4.8.1 Efeito do pH da solução padrão	56
4.8.2 Efeito da massa do bioadsorvente	56
4.8.3 Efeito do tempo de contato e da concentração	56
4.8.4 Equilíbrio de adsorção	57
4.8.5 Parâmetros termodinâmicos	57
4.8.6 Determinação de cálcio	57

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	59
5.1.1 Parâmetros físico-químicos das conchas do marisco	
<i>Anomalocardia brasiliana</i>	59

5.1.2	Isoterma de adsorção de N ₂	60
5.1.3	Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ).....	61
5.1.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	62
5.1.5	Difratometria de raios-X (DRX).....	64
5.2	ADSORÇÃO DE FERRO.....	65
5.2.1	Efeito do pH da solução.....	65
5.2.2	Efeito da massa do bioadsorvente.....	65
5.2.3	Avaliação da concentração e do tempo de contato.....	66
5.2.4	Avaliação do estudo de equilíbrio.....	67
5.2.5	Efeito da temperatura e concentração.....	73
5.3	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	70
5.4	MODELOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	73
5.5	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	75
5.6	DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO.....	77
5.7	DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO.....	78
CAPÍTULO VI		
6	CONCLUSÕES.....	81
CAPÍTULO VII		
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
CAPÍTULO VIII		
	REFÊRENCIAS	86
CAPÍTULO IX		
	APÊNDICE.....	95



CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

A questão ambiental tem se tornado alvo de inúmeras discussões por conta dos graves problemas ocorridos nas últimas décadas. Desde os tempos mais remotos, o homem já lançava seus detritos na água, mas as cargas lançadas em rios, oceanos e lagos não ultrapassavam limites críticos, garantindo a autodepuração desses ambientes (LU; GIBB, 2008).

A partir da Revolução Industrial, teve início um processo de permanente aumento do volume de detritos despejados nas águas superficiais, comprometendo a capacidade de depuração natural dos rios, oceanos e lagos, atualmente, bastante reduzida. Dessa forma, a disponibilidade de água no Brasil e no mundo é cada vez menor, tanto em termos de quantidade quanto em qualidade, devido às atividades antrópicas que promovem a degradação de nossos recursos hídricos, assim como às alterações climáticas provocadas também por influência do homem (OMS, 2010)

Concentrações relativamente altas de contaminantes como pesticidas, detergentes, corantes e metais estão entre os compostos que mais geram problemas ambientais, tornando-se uma questão crítica em todo o mundo. Alguns desses poluentes são extremamente tóxicos, não degradáveis e danosos para uma grande variedade de organismos, especialmente quando atingem limites acima dos permissíveis pela legislação ambiental (LI *et al.*, 2011).

Uma classe de poluente a ser destacada são os metais que podem estar presentes como íons livres ou adsorvidos às partículas sólidas. Os metais existem também na forma de cátions hidratados, como $[M_n^{n+}OH_m]^{n-m}$, então a necessidade de controlar os efeitos prejudiciais dos metais e melhorar o ambiente de vida humano (FATTA *et al.*, 2011).

Altas concentrações de cátions metálicos considerados tóxicos (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}), quando acumulados no meio aquático, colocam em risco tanto a saúde da espécie humana, como de outras comunidades. Houve muito interesse na investigação de biomateriais como adsorventes de íons metálicos. Isto ocorreu não somente pelas limitações dos métodos convencionais, como também pelas qualidades apresentadas por esses materiais como baixo custo, simplicidade operacional, minimização da produção de lodos químicos e biológicos e possibilidade do metal ser regenerado (PEHLIVAN; ALTUN, 2008).

Quando se faz uso de um bioadsorvente, ocorre o processo de bioissorção envolvendo um componente sólido e um líquido contendo uma espécie dissolvida, que pode ser um íon metálico ou composto orgânico. O componente sólido pode ser uma biomassa viva (por ex., bactérias, fungos, leveduras) ou materiais orgânicos mortos como cascas, lodo de esgoto, folhas e resíduos vegetais (PEHLIVAN; ALTUN, 2008).

Suas propriedades adsorptivas são resultantes da presença de vários grupos funcionais com cargas negativas como ácidos carboxílicos, grupos hidroxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que atuam como sítios de bioissorção de metais em solução (ARICAN *et al.*, 2002; STUMM E MORGAN, 2008). Mesmo que esses componentes não possuam concentrações elevadas nos bio sólidos, eles podem estar dispersos nas superfícies dos adsorventes, influenciando, consideravelmente as reações de adsorção (BARROS, 2006).

Além do mais, os bioadsorventes são recursos abundantes, renováveis e têm capacidade de se associar com uma grande variedade de moléculas por interações físicas e químicas. Também, estes biomateriais podem ser regenerados e reutilizados, sendo eficientes, de baixo custo e competitivos como produtos comerciais (JIANG *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2004).

Embora seja considerado um nutriente essencial para o funcionamento de vários processos bioquímicos, o ferro tem alto poder oxidativo podendo prejudicar alguns processos celulares, como absorção de outros nutrientes e supressão da atividade enzimática (JANNOTTI, 2006), câncer de fígado, cirrose hepática e hemocromatose hereditária (YAMAN; KAYA, 2004).

Quando presente em grandes quantidades, em sistemas aquáticos, o ferro traz diversos problemas para o abastecimento de água, como a adição de sabor e odor a água, manchas nas roupas e utensílios sanitários, além da formação de depósitos nas canalizações e tubulações. Também, podem ocorrer problemas em processos industriais (lavanderias, curtumes, fábricas de bebida e de papel) e desenvolvimento de bactérias no interior das canalizações (CHATURVERDI; DAVI, 2012).

No Brasil, o Ministério da Saúde recomenda um teor máximo de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro total na água potável (Portaria MS nº 2.914/2011 de 12/12/2011). Esta Portaria se aplica à água destinada ao consumo humano, proveniente de

sistemas de captação e/ou de solução alternativa de abastecimento de água (BRASIL, 2011).

Diante do exposto, este trabalho apresenta a proposta de utilização da concha de marisco *Anomalocardia brasiliiana*, como adsorvente de ferro em amostras sintéticas e reais de águas subterrâneas.



CAPÍTULO II
OBJETIVOS



2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o bioadsorvente em relação à área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio dos poros (DMP), volume de microporo (VM), densidade aparente, pH, pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), teores de cinzas, cálcio e proteínas.
- Identificar os grupos funcionais do bioadsorvente envolvidos no processo de adsorção utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e as fases cristalinas por difratometria de raio X (DRX).
- Investigar a adsorção de Fe (II) e o efeito das variáveis: pH da solução, tempo de contato do bioadsorvente, concentração inicial de Fe(II), massa do bioadsorvente e temperatura.
- Analisar os dados da curva cinética de adsorção do Fe (II), pelos modelos clássicos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem e o da difusão intrapartícula.
- Analisar os dados da isoterma de adsorção do Fe (II), segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich.
- Realizar o estudo termodinâmico, para determinar ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 .
- Realizar experimentos de adsorção com o bioadsorvente e as amostras reais de água.



CAPÍTULO III
FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA



3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MARISCO *Anomalocardia brasiliiana*

O termo marisco engloba uma grande variedade de animais marinhos possuidores de uma concha rígida externa ao corpo e são um tipo de família pertencentes aos moluscos. Os animais do filo mollusca (latim Mollis, Moles) que têm o corpo mole, contém a classe Pelecypoda também chamada de Bivalvia e é formada por moluscos, tais como ostras, mexilhões, vieiras, que possuem duas conchas (valvas) simétricas ligadas por uma articulação elástica. O nome comum para bivalve é “marisco”, sendo correto chamar qualquer bivalve de marisco (RUPPERT *et al.*, 2005).

As três espécies de mariscos mais exploradas no Brasil são: ostra (*Crassostrea Rhizophora*), marisco (*Anomalocardia brasiliiana*) e o sururu (*Mutella Falcata*) sendo o primeiro o de maior valor comercial (PEDROSA; COZZOLINO, 2001).

As principais espécies de mariscos apresentados na Figura 3.1 e exploradas no estado da Paraíba são a *Anomalocardia brasiliiana* conhecido como marisco pedra. É um molusco muito abundante ao longo de toda costa brasileira. Áreas protegidas da ação das ondas e das correntes são seu *habitat*, por isso se enterram em solos arenosos e areno-lodosos de ambientes marinhos e estuarinos. Os mariscos alimentam-se de vegetais minúsculos e animais aquáticos que constituem o plâncton (RUPPERT *et al.*, 2005)



Figura 3.1 - Conchas do marisco da espécie *Anomalocardia brasiliiana* (SILVA *et al.*, 2011).

A concha apresentada na Figura 3.1, é típica de bivalve e inclui um mínimo de três camadas, uma orgânica e duas calcárias. A camada mais externa, consiste em proteínas associadas a quitina, geralmente conhecidas como conchiolina, constituída de duas a quatro camadas cristalinas de carbonato de cálcio. Nessas camadas o carbonato de cálcio é depositado sobre as formas de cristais. As camadas calcárias podem ser inteiramente compostas de aragonita ou uma mistura de aragonita e calcita (RUPPERT *et al.*, 2005).

As conchas dos mariscos são ricas em carbonato de cálcio, que após extração pode ser utilizado na indústria farmacêutica, de papel, como também na produção de medicamentos indicados na reposição de cálcio e corrigir problemas de osteoporose (PEDROSA; COZZOLINO, 2001). Pode também ser associado a material betuminoso e usado como enchimento de estradas, em pastas de papel, na indústria cerâmica, como material impermeabilizante e na correção da acidez do solo (LIMA *et al.*, 2000).

Estes organismos são de importância para as populações de baixa renda que residem nas proximidades de manguezais, pois sobrevivem basicamente do extrativismo de mariscos comestíveis (maricultura). Além de serem utilizados na alimentação das famílias, os mariscos são também comercializados, tornando-se uma importante fonte de renda das comunidades (PEDROSA; COZZOLINO, 2001).

Após a coleta os mariscos são cozidos, muitas vezes no próprio local da coleta, utilizando comumente galhos da vegetação do mangue, contribuindo para degradação do meio ambiente local. Após o cozimento, os mariscos são descascados, resultando no produto comercial (o marisco) e nos resíduos (conchas).

Em relação aos mariscos, somente em uma das comunidades paraibanas que exploram o comércio deste produto, a produção pode chegar a uma tonelada de conchas por dia. Sem a destruição correta destes resíduos, advêm diversos problemas ambientais, como a proliferação de doenças, insetos e liberação de gases.

Na Tabela 3.1, estão apresentados as etapas do processo de trabalho realizados pelos marisqueiros na coleta dos mariscos *Anomalocardia brasiliiana* e instrumentos utilizados.

Tabela 3.1 - Etapas do processo de trabalho realizadas pelos marisqueiros na coleta dos mariscos *Anomalocardia brasiliiana* e instrumentos utilizados.

Processo de trabalho na coleta dos mariscos		
Etapas	Instrumentos	Descrição
Coleta de mariscos	Barcos Remo Puçá ou vara	Remover os mariscos dos sedimentos “lama”
Lavagem dos mariscos	Caixa plástica com uma tela de fundo	Consiste em separar o marisco da lama
Preparo do fogo com lenha ou catemba	Machado	Fogueira improvisada construída no quintal das casas
Cozimento do marisco	Latões metálicos	Esta fase tem o objetivo de abrir a concha do molusco para retirar a “carne” que fica pré-cozida.
Debulhar a “carne”	Caixa plástica com o fundo como peneira	Consiste em remover a polpa do marisco com as mãos ou com o uso de peneiras improvisadas.
Lavar a “carne” e Ensacar	Latões e sacolas plásticas	O marisco é lavado em latões e em seguida empacotado em sacolas plásticas.
Armazenar no Congelador	Congelador	Empilhar as sacolas plásticas no congelador para congelamento do produto

Fonte: SILVA et al., 2011.

A maricultura é uma atividade que gera uma grande quantidade de resíduos criando diversos problemas ambientais devido a má destinação dos restos da produção, pois muitos catadores lançam as conchas no próprio local de coleta ou em terrenos baldios, proporcionando ambientes adequados para o desenvolvimento de vetores de doenças, contribuindo para degradação da

paisagem local, prejudicando o turismo e o comércio da região (LIMA *et al.*, 2000).

Assim como ocorre em todo o Brasil, a maricultura é desenvolvida por comunidades do Estado da Paraíba que residem nas proximidades dos grandes rios do estado, tais como Rio Paraíba do Norte, Rio Mamanguape e Rio Goiana, entre outros.

3.2 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Os adsorventes alternativos são materiais abundantes na natureza sem importância comercial, que seriam normalmente descartados no meio ambiente e que estão sendo utilizados como matérias primas eficientes na remoção de contaminantes de meio aquoso (DAHIYA *et al.*, 2008).

São produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais (ex. bagaço de cana-de-açúcar, caju, coco, casca de arroz), em virtude da grande produção agrícola no país (CAMPOS, 2003). Entretanto, a disposição destes resíduos no meio ambiente está trazendo sérios problemas ambientais como contaminação de rios, lagos e solos (MOREIA *et al.*, 2009)

Um dos principais adsorventes utilizados para remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativado, por apresentar elevado grau de porosidade e extensa área superficial interna (HAIMOUR; EMEISH, 2006). O carvão pode ser produzido a partir de precursor carbonáceo, seja de origem natural ou mesmo sintético, dependendo da aplicação e características desejadas. Porém, devido às etapas para obtenção do carvão, em geral, serem de alto custo, o uso de novos materiais despertou interesse científico, baseando-se em explorar outros adsorventes de baixo custo e fácil obtenção (CHAVES *et al.*, 2009).

Dos vários materiais alternativos utilizados como adsorventes e relatados na literatura especializada estão uma planta da espécie *Scolymus hispanicus* utilizada para adsorção de Cd^{2+} (BARKA *et al.*, 2010), concha de mexilhão calcinado para adsorver mercúrio (RODRIGUEZ *et al.*, 2010), adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de caranguejo (PRADHAN *et al.*, 2005), casca de noz, de avelã e de amêndoa para remoção do íon Cr (VI) (VIJAYARAGHAVAN *et al.*,

2006). Estão apresentados na Tabela 3.2, diferentes materiais alternativos utilizados para adsorver ferro e outros íons metálicos.

Tabela 3.2 - Estudos publicados na remoção de ferro e outros íons metálicos por diferentes materiais alternativos.

Materiais Adsorventes	Metais Removidos	Autores
Quitosana	Ferro (III)	YALINCA <i>et al.</i> , 2010
Casca de caranguejo	Ferro (II)	PORPINO <i>et al.</i> , 2011
Carvão ativado	Ferro total e (PO ₄ -P)	CHING <i>et al.</i> , 2011
Casca de tomate	Fe(III) e Mn(II)	MENDIETA <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado	Fe (II)	CHATURVED; DAVE, 2012

Apresenta-se a seguir uma breve revisão bibliográfica de alguns artigos da literatura que estudaram adsorventes alternativos.

Baylei *et al.* (1999), estudaram o uso de diversos adsorventes como um método alternativo de baixo custo para tratamento de metais em soluções aquosas. Este *review* mostra uma lista extensa de adsorventes citados na literatura provenientes, principalmente, de materiais naturais ou subprodutos agrícolas e industriais com alto potencial de adsorção, tais como: quitina e quitosana, zeolita, escama de peixe, algas, cascas, argila, turfa, algas marinhas, algodão e biomassas mortas. As capacidades adsorptivas dos íons metálicos são: 1587 mg g⁻¹ de Pb²⁺ pela lignina, 796 mg g⁻¹ de Pb²⁺ pela quitosana, 1123 mg g⁻¹ de Hg²⁺ pela quitosana, 1000 mg g⁻¹ de Hg²⁺ por algodão, 92 mg g⁻¹ de Cr³⁺ pela quitosana, 76 mg g⁻¹ de Cr³⁺ por turfa e 558 mg g⁻¹ de Cd²⁺ pela quitosana.

Park *et al.* (2001) avaliaram vários adsorventes como resinas (CER), zeólitas, carvão ativado granular (GAC) e em pó (PAC) e a casca de caranguejo *Chinonectes opilio* como adsorventes de vários íons de metais tóxicos (Pb²⁺,

Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+}). Verificaram que a capacidade de remoção encontrada decresce de casca de caranguejo > CER > zeólitas > PAC > PAG. Segundo os autores, a remoção de Pb^{2+} pela casca de caranguejo e CER foi de 97% a $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. No caso da zeólita foi de 96% a $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$. A remoção de Pb^{2+} por PAC e GAC foi de 76 e 31%, respectivamente. Para o Cd^{2+} com CER foi de 38% e para casca de caranguejo foi de 90% a $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. A zeólita atingiu 60% a $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$. No caso do GAC e PAC, a eficiência foi de 6% para ambos. Para o Cr^{2+} a eficiência da casca de caranguejo e CER foram de 28 e 38%, respectivamente, a concentração de $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Para o Cu^{2+} a eficiência da casca de caranguejo e CER foram de 35 e 43%, respectivamente, a $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. A máxima capacidade adsorptiva da casca de caranguejo para os íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} foram de 0,96, 1,37, 0,88 e 0,95 mmol g^{-1} , respectivamente. A eficiência de GAC e PAC em Cu^{2+} e Cd^{2+} foram de 42-53%, 15-40%, respectivamente. Em relação a zeólita, os autores afirmam que a eficiência de remoção para Cd^{2+} e Cu^{2+} foi baixa comparados com os outros metais.

De acordo com Niu e Volesky (2003), 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 diciano aurato ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$), selenato (SeO_4^{2-}), cromato (CrO_4^{2-}) e vanadato (VO_4^{3-}). Foi relatado pelos autores que a remoção no equilíbrio pelo biossorção foram de $0,17 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Au (pH 3,4), $0,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Se (pH 3,0), $0,54 \text{ mmol.g}^{-1}$ de Cr (pH 2,0) e $0,79 \text{ mmol.L}^{-1}$ de V (pH 2,5). Segundo os autores, o mecanismo de biossorção das espécies aniônicas ocorre através de atrações eletrostáticas.

Pradhan *et al.* (2005) mostraram que a casca de caranguejo desmineralizada pode ser usada com sucesso para a remoção de Ni^{2+} de soluções aquosas, e que a adsorção do metal pela quitosana da casca de caranguejo ocorre pelos mecanismos de troca iônica e complexação. A ação quelante pode ser atribuída aos anéis de cinco membros coordenados por grupos amino. A adsorção do Ni^{2+} pela casca foi rápida atingindo o equilíbrio com um tempo de 5 minutos, à concentração de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Segundo os autores os modelos de equilíbrio de adsorção Langmuir e Freundlich não são adequados para descrever o sistema.

Cochrane *et al.* (2006) compararam três materiais bioadsorventes de baixo custo (casca de caranguejo, macroalgas e turfa) com dois materiais comerciais (carvão ativado e resina de troca iônica) para remoção de Cu^{2+} em soluções aquosas. Dos resultados apresentados neste estudo, a macroalga, casca de caranguejo e turfa adsorveram 77%, 75% e 44% do íon metálico, e obteve como capacidade adsorptiva 79,4, 114,9 e 71,4 mg g^{-1} , respectivamente. Segundo os autores, cada bioadsorvente tem características individuais e a atuação de cada um depende de uma série de fatores, incluindo pH e a presença de outros íons em solução. De acordo com os autores, esses materiais de baixo custo podem ser uma alternativa viável comparada aos materiais comerciais.

Pavan *et al.* (2006) investigaram a utilização da casca de tangerina natural como bioadsorvente de metais tóxicos a partir de soluções aquosas. Os metais estudados foram Ni(II), Co(II) e Cu(II), com base na capacidade de adsorção do bioadsorvente natural de interagir com os íons metálicos, os resultados foram 1,92, 1,37 e 1,31 mmol g^{-1} por Ni(II), Co(II) e Cu(II), respectivamente, o que reflete a ordem máxima de adsorção pela casca de tangerina de Ni (II) > Co (II) > Cu (II). Segundo os autores, o processo de equilíbrio de adsorção foi atingido rapidamente com 5, 10 e 15 minutos para o Ni (II), Co (II) e Cu(II), respectivamente. Uma coluna de vidro foi preenchida com 1,00 g deste adsorvente natural e submetida a $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II) ou Co(II), ou Cu(II) a $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, obtendo os resultados de 1,85, 1,35 e 1,30 mmol g^{-1} por Ni(II), Co(II) e Cu(II), respectivamente. De acordo com o artigo a casca de tangerina é um bioadsorvente eficiente para remoção dos metais bivalentes como níquel, cobalto e cobre a partir de soluções aquosas com rápida capacidade de adsorção.

Crini (2006) estudou uma lista de 210 trabalhos de adsorventes alternativos de baixo custo e abundantes na natureza. Neste trabalho o autor apresenta uma análise crítica destes materiais, descreve suas características e discute os mecanismos envolvidos. Segundo o autor os métodos utilizados para tratamento de poluentes de efluentes são métodos biológicos (descoloração fúngica, degradação microbiana, adsorção da biomassa microbiana (vivo ou morto) e biorremediação), métodos químicos (coagulação ou floculação, eletroflotação, coagulação electrocinético, oxidação convencional, (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos) e físicos (membrana de filtração de processos (reverso nanofiltração, osmose, eletrodialise) e as técnicas de adsorção). Os adsorventes

apresentados foram os carvões ativados a partir de materiais naturais (madeira, casca de coco), os subprodutos da agricultura e indústrias (cascas de frutas, bagaço de cana, serragem, casca de eucalipto), minerais de argila natural (bentonita, caulinita, diatomia), adsorventes naturais siliciosos (sílica, pérolas, alunita, perlita e dolomita), os zeólitos (clinoptilolita, um mineral do grupo heulandite), os biopolímeros como a quitina e quitosana que são usados como quelantes e complexantes, sendo materiais biológicos encontrados em crustáceos, insetos, anelídeos e moluscos, a turfa (material natural de solo poroso), as biomassas microbianas (fungos e culturas bacterianas). A capacidade adsorptiva da casca de arroz, bagaço de cana foram de 86,9 e 391 mg g⁻¹, respectivamente. Todos os adsorventes citados são materiais promissores para fins ambientais e para purificação de águas.

Jacques *et al.* (2007) investigaram a utilização da casca de maracujá amarelo como bioadsorvente alternativo para remoção de Cr(III) e Pb(II) a partir de soluções aquosas. O bioadsorvente foi utilizado sem qualquer tratamento químico e apresentou capacidade adsorptiva para o Cr(III) e Pb(II), atingindo 85,1 e 151,6 mg g⁻¹, respectivamente. A cinética de bioadsorção da casca de maracujá seguiu o modelo de pseudo segunda ordem, utilizando uma solução dos íons metálicos de 5,0 mg L⁻¹, obtendo as constantes de 1,48 × 10⁻² e 4,70 × 10⁻³ g⁻¹ mg min⁻¹ para Cr (III) e Pb (II), respectivamente.

Pehlivan e Altun (2008) estudaram o uso de diferentes materiais adsorventes como casca de noz (WNS), casca de avelã (HNS) e amêndoa (AS) para remoção de íon Cr(VI) tóxico de soluções aquosas. Os dados de adsorção seguem o modelo da isoterma de Langmuir com capacidade adsorptiva do íon Cr(VI) de 8,01, 8,28 e 3,40 mg g⁻¹ para (WNS), (HNS) e (AS), respectivamente. A percentagem de remoção da WNS, HNS e AS foi de 85,32, 88,46 e 55,00%, respectivamente a concentração de 0,5 mg g⁻¹. Segundo os autores esses adsorventes mostraram-se eficientes para remoção de Cr(VI).

Chaves *et al.* (2009) estudaram a eficiência das cinzas da casca de arroz, *in natura*, como material adsorvente de Zn²⁺. Segundo os autores, a casca de arroz é um material fibroso, composto basicamente por celulose, lignina e matéria orgânica. O processo de adsorção foi estudado pelos modelos de Langmuir, Freundlich e BET, sendo que a isoterma BET foi a que melhor representou o equilíbrio de adsorção. De acordo com os resultados, as cinzas da casca de arroz

têm larga afinidade com o Zn^{2+} apresentando uma capacidade adsorptiva de 138,5 $mg\ g^{-1}$. Os autores relataram que o processo de remoção desenvolveu-se por meio de interações entre o adsorbato e a superfície do material através de fisissorção. Depois de adsorvido na superfície, o adsorbato difunde para o interior dos mesoporos ficando lá aprisionado, visto que os poros possuem forma cônica, com um volume interno grande e uma saída estreita.

Moreira *et al.* (2008) investigaram a viabilidade do uso do bagaço de caju como adsorvente de baixo custo para a remoção de metais potencialmente tóxicos em solução aquosa. Os íons metálicos foram Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} . Segundo os autores, os principais grupos funcionais encontrados na superfície do bagaço de caju são grupos hidroxilas e carboxilas. De acordo com os autores, utilizando uma concentração de $50\ g\ L^{-1}$ do material é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} de 1,954, 1,846, 1,803, 1,968 e 1,590 $mg\ g^{-1}$, respectivamente. O estudo cinético indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 60 min e segue um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Diante do exposto, o bagaço de caju tratado com NaOH apresenta características favoráveis para adsorção dos íons estudados.

Rodriguez *et al.* (2010) discutiram o uso potencial da concha de mexilhão calcinada como adsorvente para purificar águas contendo altos níveis de mercúrio Hg(II). Segundo os autores, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir. As análises do material indicam que o mecanismo de ligação entre o adsorvente e o metal ocorre através da hidroxila. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do Hg(II) depende do tempo de contato utilizado em cada sistema a capacidade adsorptiva obtida foi de $12,2\ mg\ Kg^{-1}$. O uso potencial da concha de mexilhão sob agitação durante 55 min em 165,00 mL de água de afluentes resultou em 90% de redução do Hg(II), a utilização do sistema durante 90 min em 265,00 mL de água, resultou numa redução de 75% de Hg(II) e com 487,00 mL resultou numa redução de 50% de Hg(II). Assim, os autores concluíram que o sistema pode ser útil para purificação de água, e merece investigação mais profunda.

Porpino *et al.*, (2011) avaliaram o bioadsorvente casca de caranguejo *Ucides cordatus* como material adsorvente de Fe (II). Apresentou como características ser um material de baixo custo e de preparo simples. Os valores de pH da solução padrão, massa bioadsorvente, tamanho das partículas, tempo de

contato e a concentração inicial da solução padrão foram avaliados. Segundo os autores, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou ao bioadsorvente, bem como no modelo de equilíbrio o que apresentou melhor ajuste foi o modelo de Langmuir. A capacidade adsortiva do bioadsorvente em estudo apresentado foi de $1,11 \text{ mg g}^{-1}$.

Mendieta *et al.*, (2012) investigaram as propriedades de biossorção da casca de tomate verde para remoção de ferro e manganês em sistemas aquosos. De acordo com os autores, os resultados cinéticos de adsorção de manganês e ferro-manganês foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de equilíbrio obteve melhor ajuste o modelo de Freundlich. Ferro e manganês foram removidos de forma eficiente pelo bioadsorvente modificado em sistemas únicos, ferro e manganês não competem pelos sítios ativos de adsorção. Os mecanismos de adsorção proposto pelos autores para o por Mn^{2+} foi de troca iônica e de complexação, enquanto que os mecanismos propostos para a adsorção de Fe^{3+} foi troca iônica. A capacidade adsortiva do bioadsorvente em estudo apresentado foi de $19,83 \text{ mg g}^{-1}$.

Pinto *et al.* (2013) avaliaram a capacidade de adsorção de cobre (II) em carvão ativado a partir de caroço de buriti carbonizado a 400°C . O carvão ativado foi caracterizado em termos de área específica, tamanho dos poros, densidades aparente e real, porosidade, microscopia eletrônica de varredura, cinzas, pH, umidade, carbono fixo e grupos funcionais de superfície. Com base nos resultados apresentados pelos autores, concluiu-se que ha uma maior eficiência de remoção de cobre (II) com diâmetro menor que $0,595 \text{ mm}$, tempo de contato de 300 minutos, pH 4,0 e concentrações iniciais de cobre (II) de 50 e 80 mg L^{-1} . O modelo de equilíbrio de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de adsorção. A partir do tempo de contato de 15 minutos todas as concentrações de equilíbrio ficaram abaixo do máximo permitido de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ previsto pela legislação vigente para lançamento de efluentes em corpos receptores.

3.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de acumulação e concentração seletiva de moléculas ou íons contidos em gás ou líquido sobre superfícies sólidas. O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância

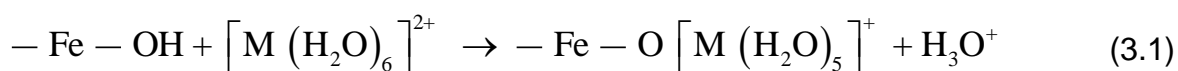
adsorvida é o adsorbato. Na adsorção, a interface sólido-solução é, em geral, similar à que ocorre na interface sólido-gás. Entretanto, no primeiro caso, o fenômeno é mais complexo devido à presença do terceiro componente, isto é, do meio (solvente) cujas moléculas podem também serem adsorvidas na superfície da matriz adsorvente, dessa maneira, competindo com as moléculas do soluto (COELHO, 2006).

A adsorção pode ser um processo de natureza física ou química. A adsorção física (também chamada fisissorção) é causada principalmente por forças fracas ocorrendo uma interação de van der Waals (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo) entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Já na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, em que há uma transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas (usualmente covalentes) entre o adsorbato e a superfície do sólido (STUMM; MORGAN, 2008).

Normalmente, na adsorção química, um íon metálico forma uma camada na superfície externa do adsorvente e, as moléculas não são consideradas livres para se moverem de um local da superfície para outro formando uma única camada molecular adsorvida (monocamada). Na adsorção física, podem ser formadas camadas moleculares sobrepostas (multicamadas) (BARROS *et al.*, 2004; MEZZARI, 2002).

A adsorção de metal por adsorvente pode ser classificada também, em adsorção específica ou adsorção química, e adsorção não específica ou adsorção física. No primeiro caso, resulta da formação de moléculas estáveis, com elevada energia de ligação e tem como consequência a formação dos chamados complexos de esfera interna. No segundo caso, os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas, resultando na formação de complexos de esfera externa (BARROS, 2006; POZZA *et al.*, 2009).

Na adsorção específica não ocorre a dessorção de íons competidores e as propriedades da superfície de cargas do adsorvente podem ser modificadas, conforme a Equação 3.1 (BARROS, 2006).



Na Tabela 3.3 estão apresentadas algumas propriedades da adsorção física (não específica) e da adsorção química (específica).

Tabela 3.3 - Propriedades referentes à adsorção física e química.

Propriedades	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças entre adsorbato e adsorvente	Fracas – tipo Van der Waals	Fortes – de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre em geral em temperaturas mais elevadas
Natureza do adsorbato (gás)	Não seletiva	Seletiva
Calor de adsorção	Valor pequeno em torno de 20 kJ mol	Apresenta valores elevados
Velocidade do processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	A adsorção é um processo mais lento
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível
Energia de ativação	Tem valor pequeno	Valores da ordem de grandeza da energia das reações químicas
Número de camadas	Várias camadas – multicamadas	Uma camada – monocamadas

Fonte: CRUZ, 2010

A facilidade e a intensidade da adsorção são controladas praticamente por três fatores:

- A natureza química do adsorbato;
- A natureza da superfície sólida na qual o adsorbato está sendo adsorvido e
- A natureza do ambiente líquido.

Uma pequena mudança em um destes três fatores pode afetar significativamente o processo de adsorção, sendo que a sensibilidade do

processo resulta dos diferentes tipos e da magnitude dos mecanismos de adsorção operantes.

Há cinco etapas referentes ao processo de adsorção, dos quais um ou mais etapas permitem controlar quando o soluto é adsorvido e a quantidade de soluto que é adsorvido sobre a partícula sólida. Os cinco passos estão enumerados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Etapas referentes ao processo de adsorção.

Estágios da adsorção	Descrição
1	Transferência do soluto a partir da solução para uma superfície
2	Transporte do soluto pela superfície do adsorvente
3	Transferência do soluto a partir da superfície do adsorvente para os sítios ativos intraparticulares
4	Interação da molécula do soluto com os sítios ativos do adsorvente
5	Estágio de dessorção

Fonte: COCHRANE *et al.*, 2006

3.4 MECANISMOS DE ADSORÇÃO E INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Os mecanismos de adsorção, geralmente, fazem um paralelo com os mecanismos operantes em todas as interações intermoleculares, eletrostáticas, dipolares, de Van der Waals, além do efeito hidrofóbico, mais específico com a área de atividade superficial. Assim, classificam-se em (i) troca iônica, (ii) pareamento iônico, (iii) interação ácido-base, (iv) adsorção por forças de dispersão (v) e ligações hidrofóbicas (MEYERS, 1988).

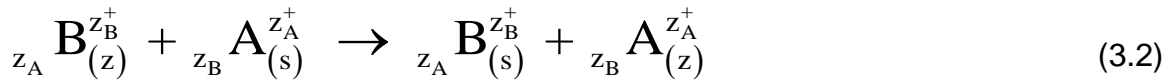
As reações de adsorção entre átomos, moléculas e íons na superfície do adsorvente são discutidas, principalmente, em termos de interações

intermoleculares entre o soluto (adsorbato) e a superfície do adsorvente (STUMM E MORGAN, 2008). Isto inclui:

- Reações de complexação (hidrólise na superfície, formação de ligações coordenadas na superfície com metais e com ligantes);
- Interações elétricas na superfície, que se estendem por distâncias superiores às forças químicas;
- Expulsão de substâncias hidrofóbicas (incluindo substâncias orgânicas apolares) que são, normalmente, moderadamente solúveis em água e tendem a reduzir o contato em água e unir-se em ambientes apolares, acumulando-se nas superfícies sólidas e tornando-se adsorvidas em adsorventes orgânicos;
- Adsorção de surfactantes (moléculas que contém uma fração hidrofóbica). A tensão superficial e a adsorção estão intimamente ligadas pela lei de Gibbs.

A interação entre os metais e os grupos funcionais das superfícies pode ocorrer pela formação de complexos de esfera externa ou complexos de esfera interna. No caso dos complexos de esfera externa, há presença de pelo menos uma molécula de água entre o íon metálico e o grupo funcional e, em geral, estão envolvidos mecanismos de ligação eletrostática, enquanto no caso dos complexos de esfera interna o íon metálico e a superfície ligam-se diretamente por meio de ligações covalentes, o que lhes garante maior estabilidade (BARROS, 2006).

O processo de troca iônica é bastante parecido com os processos de adsorção, sendo processos separativos que retêm os solutos nos sólidos por meio de diversas ações. Nesse processo o adsorbato fica retido através de uma reação química com um sólido trocador de íons (zeólitas, resinas etc.). Este processo assemelha-se a uma adsorção química. Num processo comercial, o trocador está geralmente na forma de pequenas partículas que retêm o metal num leito fixo. Quando o leito está quase saturado, o fluxo neste leito é interrompido e o leito regenerado através da troca reversa. O trocador é recuperado deste modo e o sólido está pronto para outro ciclo de operação (RUPP E SOUSA, 1995). A Equação 3.2 representa o equilíbrio de um processo de troca iônica.



Onde “z_A” e “z_B” são as cargas dos íons, e os subscritos “z” e “s” se referem à zeólita e à solução, respectivamente.

O tipo de interação que irá predominar na adsorção dos metais depende de diversos fatores, dentre eles da quantidade e do tipo de sítios associados com a fase sólida do adsorvente, da concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos organo-minerais, do pH, da condutividade elétrica e do potencial redox do substrato. Entretanto, em geral, é difícil distinguir experimentalmente as forças envolvidas na reação de adsorção de metais tóxicos (BARROS, 2006).

Um exemplo de mecanismo de adsorção, envolvendo um composto de ferro utilizado como material adsorvente de metais em solução é o óxido de ferro III (Fe₂O₃). Esse composto sólido (S) quando em suspensão aquosa torna-se hidratado, formando oxi-hidróxidos de ferro como goethita (FeO(OH)) e expõe uma superfície com hidroxilas (MARQUES, 2009). A Figura 3.2 mostra um mecanismo de adsorção onde o metal se liga à superfície por duas formas diferentes, considerando um metal com carga 2+. Na forma I, o metal se coordena com duas hidroxilas da superfície e na forma II, com uma da superfície e outra da água.

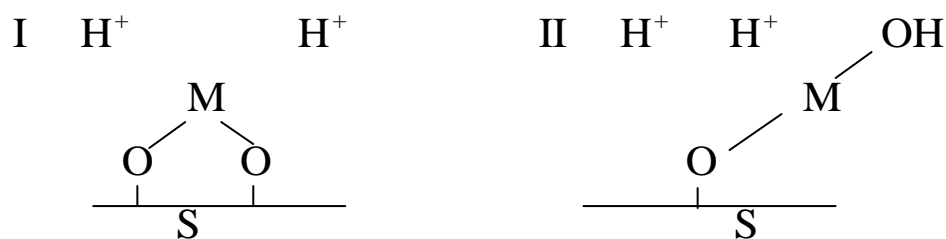
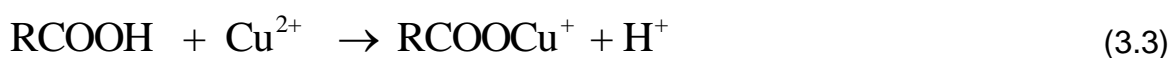


Figura 3.2 - Interação entre um metal e a superfície de um material sólido adsorvente (MARQUES, 2009).

Outro exemplo de reação de complexação de superfície é a reação do íon Cu²⁺, como apresentado na Equação 3.3, em que ≡S—OH representa um grupo funcional de superfície. A formação do complexo em solução é similar à formação do complexo na interface sólido-solução (Equação 3.4). Os ligantes RCOO⁻ e ≡SO⁻, na superfície, comportam-se como bases de Lewis. A adsorção de íons

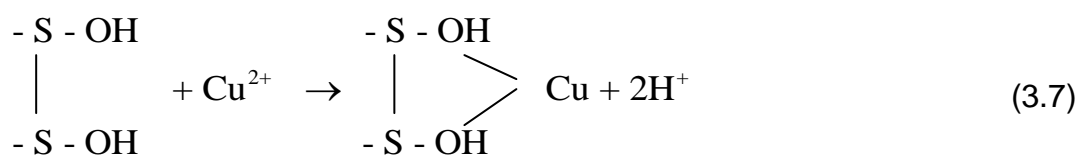
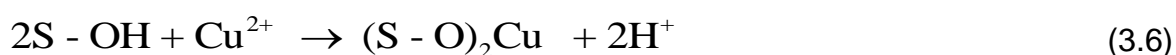
metálicos e prótons podem ser interpretados como uma formação competitiva de complexo.



De acordo com as Equações 3.3 e 3.4, o íon metálico se combina com os grupos aniônicos presentes na superfície dos adsorventes, resultando na formação de complexos de superfície.

Como resultado da adsorção, os metais são removidos da solução e retidos na superfície dos adsorventes. Segundo BARROS (2006), os grupos de superfícies que complexam metais incluem grupos hidratados, nas superfícies dos óxidos e dos minerais, além dos grupos carboxílicos e fenólicos, na superfície da matéria orgânica.

As Equações 3.5, 3.6 e 3.7 demonstram a formação de complexos de superfície com um íon metálico (cátion) pela hidroxila, formando a ligação com o oxigênio e a liberação do próton H^+ , como também a possibilidade da formação de complexos bidentados na superfície.



De forma semelhante, a adsorção de ligantes (ânions e ácidos fracos) pode ser comparada com a formação de complexos em solução. Outro exemplo de reação de adsorção envolvendo solução e superfície de um sólido são apresentados nas Equações 3.8 e 3.9, respectivamente, mostrando o íon central sobre a superfície do mineral. O ferro no hidróxido de ferro (III), comporta-se semelhante ao $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em solução, como um ácido de Lewis e altera a estrutura OH do ligante (STUMM; MORGAN, 2008).



Segundo Stumm e Morgan, 2008, todos os modelos de complexação de superfície apresentam algumas características em comum. Desse modo, o processo de sorção ocorre em sítios específicos de coordenação e as reações de sorção podem ser descritas pela equação da lei das massas.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas importantes para descrever a interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (DOGAN *et al.*, 2008). Em geral, os dados de equilíbrio de adsorção de um determinado adsorvente são facilmente identificados. Assim, indica a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. A Figura 3.3, apresenta isotermas de adsorção segundo a IUPAC (International Union of Pure and Chemistry).

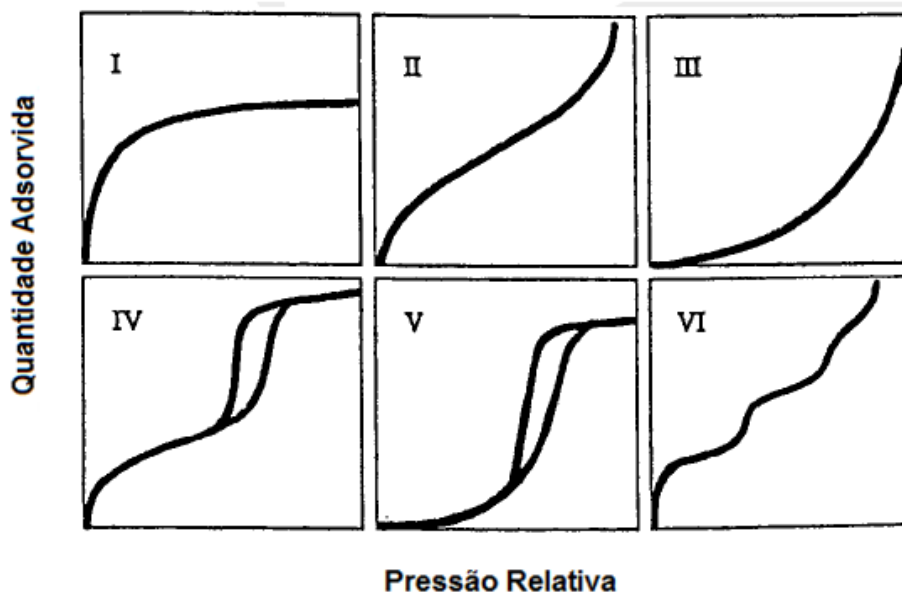


Figura 3.3 - Classificação das isotermas, segundo IUPAC, 1985.

As isotermas do Tipo I apresentam uma curvatura inicial voltada para baixo, ocorre comumente em sólidos microporosos como, carvão ativado,

zeólitas, e em alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção que corresponde à monocamada completa.

As isotermas do Tipo II, são obtidas através de adsorventes não-porosos ou macroporosos. O ponto de inflexão nessa isoterma, em muitos casos, indica que a superfície da monocamada está saturada, e a partir deste ponto tem início à adsorção em multicamada.

As isotermas reversíveis do Tipo III apresentam uma curvatura inicial voltada para baixo, são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. A característica das isotermas de adsorção do Tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Na isoterma do Tipo VI a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa. Cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida.

3.6 MODELOS DE EQUILIBRIOS ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é governado por diferentes fatores que afetam a adsorção como: a natureza do adsorbato e adsorvente, a composição da solução, solubilidade do soluto, o tempo de contato, pH e temperatura (DOGAN *et al.*, 2008).

Equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Dentre elas, estão as equações de Langmuir e Freundlich que são as mais utilizadas nos processos de adsorção e estão relacionados com o equilíbrio de adsorção discutido a seguir.

3.6.1 Equilíbrio de adsorção

3.6.1.1 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir foi proposta para explicar a adsorção sobre uma superfície simples e infinita. Esse modelo admite que a superfície do sólido seja coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula ou íon adsorvido (RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas ou íons adsorvidos não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios são ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato (EVERETT, 1964).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.10 (EVERETT, 1964).

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_m \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.10)$$

Em que: Q_m é a quantidade máxima do metal adsorvida por quantidade em massa por grama do adsorvente (mg g^{-1}); K_L constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L mg^{-1}); C_e concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); Q_e a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1}).

Segundo COCHRANE et al., 2006, o modelo de Langmuir é bastante utilizado para o ajuste dos dados experimentais, na remoção de metais pesados, pois admite a existência de superfície homogênea por adsorção em monocamada sem interação entre os íons adsorvidos e que a energia de ativação é distribuída homogeneamente sobre toda a cobertura da superfície.

O parâmetro de equilíbrio adimensional, fator de separação (R_L), permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável. Esse parâmetro corresponde à avaliação do desempenho de um sistema de adsorção entre um adsorbato – adsorvente em termos qualitativos. A constante de Langmuir pode ser usada para determinar a combinação do adsorvente com o adsorbato usando o parâmetro R_L (HALL et al., 1966). O fator de separação pode ser calculado pela Equação 3.11.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad (3.11)$$

Na Tabela 3.5 está indicada a relação entre o valor de R_L e a possibilidade da adsorção ocorrer de forma favorável ou desfavorável. Esse parâmetro avalia o

desempenho de um sistema de adsorção entre um adsorbato – adsorvente em termos quantitativos e qualitativos.

Tabela 3.5. Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de Separação R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L < 0$	Desfavorável
$R_L = 1$	Favorável
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: DAHIYA et al., 2008.

3.6.1.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo mais tarde derivada matematicamente, 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, relaciona uma equação empírica baseada na adsorção de uma superfície heterogênea e assume que diferentes sítios com várias energias de adsorção são envolvidos (BAILEY *et al.*, 1999).

A capacidade de adsorção Q_e é dada pela Equação 3.12.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3.12)$$

Em que: K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}); n = parâmetro empírico.

As constantes K_F e $1/n$ são constantes de Freundlich características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável.

3.6.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção propõe avaliar informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio, como também descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. As isotermas dos adsorventes obtidas pelos estudos cinéticos podem ser utilizadas no tratamento de águas por técnicas de adsorção, como uma estimativa da capacidade do adsorvente (HO; MCKAY, 1998).

A velocidade de adsorção é um dos fatores de análise para se projetar sistemas de adsorção. O conhecimento da dependência da captura do contaminante com o tempo, sob várias condições do processo, é um fator importante para adsorção.

Os dados cinéticos da adsorção podem ser analisados por três modelos. Esses modelos, que determinam e avaliam a diferença na cinética de adsorção, estão enumerados abaixo:

1. modelo de Lagergren de pseudo primeira-ordem;
2. modelo de pseudo segunda-ordem;
3. modelo de difusão intrapartícula.

3.6.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A expressão de Lagergren de pseudo-primeira ordem é um modelo baseado na atribuição de que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres do adsorvente, utilizando a Equação 3.13 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q_t) \quad (3.13)$$

Em que: q_e e q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos sobre o material (mg g^{-1})

¹⁾ no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e $k_{1,ad}$ = constante de primeira ordem (min^{-1}).

3.6.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétron entre o adsorvente e o adsorbato . Esse modelo é baseado na aproximação de que a velocidade da reação está relacionada com o quadrado do número de sítios, através da Equação 3.14 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad} (q_e - q_t)^2 \quad (3.14)$$

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

Os modelos de pseudo primeira ordem ou segunda ordem são aplicáveis quando o coeficiente de correlação apresenta um valor próximo a 1, como também o valor de q_e calculado seja próximo ao q_e experimental.

3.6.3 Estudos Termodinâmicos da Adsorção

Os aspectos termodinâmicos da adsorção podem ser analisados através da variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos, como variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação de entropia (ΔS^0). A energia livre de Gibbs (ΔG^0) pode ser determinada pela Equação 3.15 (ZHU *et al.*, 2000).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{ad} \quad (3.15)$$

Em que: R é a constantes universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T a temperatura absoluta (K) e K_{ad} a constante de equilíbrio do processo de adsorção em Langmuir (L mg^{-1}).

As equações responsáveis pelas variáveis ΔH^0 e ΔS^0 são obtidas do gráfico de Van't Hoff no estudo termodinâmico sendo baseado pelas Equações 3.16 e 3.17 (ZHU *et al.*, 2000).

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.16)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.17)$$

O gráfico de Van't Hoff é construído colocando-se $\ln K_a$ em função de $1/T$, originando uma reta que fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 a partir da inclinação e da interseção da reta, respectivamente (ZHU *et al.*, 2000).

A energia livre de Gibbs (ΔG^0) é um critério importante para espontaneidade nos processos de adsorção seu valor negativo, indica se a reação ocorre de forma espontânea. A variação de entalpia informa a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de entalpia ($\Delta H > 0$) resultam em processos endotérmicos e valores negativos de entalpia ($\Delta H < 0$), indicam adsorção de natureza exotérmica. A variação de entropia (ΔS) indica a desorganização do sistema de adsorção. Valores positivos de ΔS são interpretados como aumento na desorganização do processo de adsorção envolvendo o bioadsorvente e o adsorbato.



CAPÍTULO IV
PARTE
EXPERIMENTAL



4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste item são descritos os procedimentos da obtenção e preparação da matéria-prima, os métodos analíticos utilizados para a caracterização físico-química do bioadsorvente e os estudos de adsorção do Ferro.

4.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E EQUIPAMENTOS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico e utilizou-se água deionizada, com condutividade menor que $10 \mu\text{S cm}^{-2}$. A relação completa dos reagentes e equipamentos encontra-se no Apêndice A e B, respectivamente.

4.2 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

As conchas de marisco foram obtidas com o apoio do Departamento de Sistemática e Ecologia (DSE) da UFPB e das comunidades dos marisqueiros do Distrito de Acaú no Município de Pitimbu–PB. A Figura 4.1, mostra a coleta dos mariscos e as conchas colocadas nas ruas e residências da comunidade em Acaú.



Figura 4.1 - Coleta de mariscos e suas conchas nas ruas em Acaú - PB.

Inicialmente as conchas de marisco foram lavadas exaustivamente, com água corrente e com água deionizada. Em seguida, o material foi seco, em estufa a 110°C e colocado em um moinho de bolas de cerâmica. Após este procedimento o produto foi submetido ao peneiramento para obtenção de três diferentes granulometrias (0,59; 1,18 e 2,00 mm), utilizando peneiras com numeração 10, 16 e 18, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. A granulometria utilizada nos experimento foi a que possuía o menor tamanho, devido possuí a maior área de contato para a solução com o adsorbato. A Figura 4.2, mostram as conchas de marisco antes e após a moagem e peneiramento.



Figura 4.2 - Conchas de marisco antes e após moagem, lavadas, secas e moídas (0,59 mm).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

4.3.1 Parâmetros físico-químicos das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliana*

As caracterizações físico-químicas das conchas dos mariscos foram realizadas utilizando algumas técnicas, tais como: determinação dos teores de cinzas, proteínas e de cálcio, determinação da densidade aparente, determinação do pH, caracterização da estrutura porosa pela determinação da área superficial de BET, determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raio X.

4.3.1.1 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado por método gravimétrico de volatilização, em que 2,00 g de amostra foi calcinada a 900°C em uma mufla, até obtenção de um resíduo branco ou cinza claro. O material foi resfriado em dessecador e o resíduo após a calcinação foi pesado para calcular o valor das cinzas, aplicando a Equação 4.1 (AOAC, 1990).

$$C_z = \frac{m_{rz}}{m_c} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Em que,

C_z = Teor de cinzas do bioadsorvente (%);

m_{rz} = Massa da concha calcinada (g);

m_c = Massa da concha (g);

4.3.1.2 Determinação do teor de cálcio

A determinação do teor de cálcio do bioadsorvente foi realizada a partir das cinzas das conchas da amostra e adicionou-se 2,00 mL de ácido clorídrico concentrado e volume completado a 100,00 mL com água destilada. Uma alíquota da solução foi tratada com trietanolamina 30% e solução de hidróxido de sódio 20% e titulada com solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹, utilizando calcon como indicador (AOAC, 1990).

O teor de cálcio foi calculado de acordo com a Equação 4.2.

$$\% Ca = \frac{V_t \cdot 0,004 \cdot V_c}{V_{al} \cdot m_c} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Em que: m_c = Massa da concha (g); V_t = Volume de EDTA 0,10 mol L⁻¹ gasto na titulação (mL); V_c = Volume total (mL); Fator = 0,004 g EDTA 0,10 mol L⁻¹; V_{al} = Volume da alíquota (mL).

4.3.1.3 Determinação do teor de proteína

A determinação do teor de proteína foi realizada pelo método de Kjeldahl que envolve três etapas: digestão, destilação e titulação. Na digestão a amostra foi pesada, transferida para um frasco de digestão de Kjeldahl juntamente com a mistura catalítica constituída de dióxido de titânio e sulfato de cobre e 10,00 mL de ácido sulfúrico concentrado. A digestão foi realizada aumentando-se a temperatura gradualmente a 400°C até que a solução fique incolor ou levemente azulada. Na etapa de destilação, o material foi submetido à destilação com solução de ácido bórico a 4%, adicionando lentamente (10,00 mL) da solução de hidróxido de sódio 40% no tubo de digestão. A destilação foi realizada até mudança da cor do ácido bórico amarelada. Por fim, na etapa da titulação, o destilado foi titulado com solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. O cálculo do teor de proteínas totais foi encontrado com a Equação 4.3, relacionado à conversão do nitrogênio – proteína (AOAC, 1990).

$$\text{Proteínas totais em g/100 g} = \frac{(V_{ac} - V_b) \cdot fa \cdot F \cdot 0,14}{m_c} \quad (4.3)$$

Em que, m_c = Massa da concha (g); V_{ac} = volume do ácido (mL); V_b = volume do branco (mL); F = Fator de conversão, 6,25; fa = fator de correção referente à concentração de HCl

4.3.1.4 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente foi determinada utilizando-se um método simples, que relaciona a massa do bioadsorvente e o volume ocupado em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta graduada de 5,0 mL, sendo compactada até que não fossem observadas variações no volume. A densidade aparente foi calculada segundo a Equação 4.4 (GRATUITO *et al.*, 2007; NAMANE *et al.*, 2005).

$$d = \frac{m_c}{V_{oc}} \quad (4.4)$$

Em que: d = densidade aparente (g cm^{-3}); m_c = massa da concha (g); V_{oc} = volume ocupado pelo bioadsorvente (cm^3).

4.3.1.5 Determinação do pH

Na determinação do pH, utilizou-se um método potenciométrico que é frequentemente empregado para adsorventes sólidos (JIS, 1992). Para essa análise, adicionou-se 1,00 g da concha do marisco, em um *erlenmeyer* de 250 mL contendo 100 mL de água deionizada. A mistura foi então levada à ebulição por 5 minutos. Após resfriar a temperatura ambiente, adicionaram-se mais 100 mL de água deionizada e o pH da suspensão foi medido utilizando um pH-metro com precisão de $\pm 0,01$.

4.3.1.6 Determinação da área superficial específica e diâmetro médio

A área superficial específica obtida pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e o diâmetro médio dos poros das conchas de mariscos em pó foram determinados através de adsorção de N_2 a 77 K em um analisador de área. Para análise a amostra, primeiramente, foi submetida a um tratamento a 200°C por aproximadamente 2 horas, para remoção de água ou outros gases facilmente evaporados da amostra. A massa utilizada na análise foi de 3,14g.

4.3.1.7 Determinação do pH do ponto de carga zero

A determinação foi feita utilizando amostras de 1,00g do bioadsorvente e 100 mL de solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes valores de pH (2 – 11). Após um período de 24 horas de contato, sob agitação de 150 rpm, mediu-se o pH. Com os valores medidos, foi construído um gráfico com ΔpH em função de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (AYRANCY *et al.*, 2005).

4.3.1.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} , a amostra foi analisada na forma de uma pastilha prensada com KBr.

4.3.1.9 Difratometria de Raio X

O difratograma de Raio X foi obtido utilizando um difratômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, na faixa de $2\theta = 20 - 80^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos, utilizando como fonte de radiação monocromática a radiação $\text{K}\alpha$. Os resultados da análise foram interpretados com o auxílio das fichas cristalográficas JCPDS.

4.4 AMOSTRA SINTETICA

Antes de iniciar os testes de adsorção, todo material de vidro e frascos utilizados foram mantidos em solução de ácido nítrico 10% por 24 horas. A seguir foram lavadas com água deionizada para evitar qualquer interferência de contaminantes.

As soluções padrão de ferro foram preparadas a partir do sulfato ferroso amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, segundo procedimento da literatura especializada (APHA, 2005). A quantificação de ferro foi realizada por espectroscopia de absorção molecular em um Espectrofotômetro UV-Visível, através do método colorimétrico da o-fenantrolina, com a formação de um complexo estável, $[\text{Fe}(\text{Fen})_3]^{2+}$, de cor laranja-avermelhada e da técnica de adição padrão conforme recomendado SKOOG *et al.*, 2002.

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 (SKOOG *et al.*, 2002). O método utilizado neste trabalho foi adição de padrão por partição da amostra, em que se varia o volume da solução padrão a ser adicionado, mantendo-se constante o volume da amostra e da concentração do padrão adicionado. O sinal foi medido antes e após a adição dos padrões.

4.5 PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA

A determinação do Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) foi efetuada a partir dos parâmetros da curva analítica, com 7 níveis de concentração, variando de 0,05 a 0,60 mg L⁻¹ de Ferro. Em seguida, os cálculos foram efetuados, obtendo como desvio padrão da curva ($S_{x/y}$) o valor igual a 0,004. O LD e LQ obtidos foram 0,07 mg.L⁻¹ e 0,21 mg.L⁻¹, respectivamente. O coeficiente de variância (CV) obtido foi 7,59 %.

4.6 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO AMOSTRA SINTÉTICA

Para os experimentos de adsorção de Fe (II) foram colocados 100 mL da solução padrão de ferro a 3,0 mg L⁻¹, juntamente com massa do material seco (0,050; 0,10 g; 0,25 g e 0,50g). Esta mistura foi colocada no banho agitador sob agitação de 150 rpm, à temperatura ambiente, durante períodos variando de 30 até 360 minutos. Logo após foram retiradas alíquotas de 20 mL do sobrenadante e transferidas para quatro balões de 100 mL. Em seguida, utilizando o método de adição de padrão, a fim de se minimizar o efeito de matriz foram realizadas as adições de 0,0, 2,5; 5,0 e 7,5 mL do padrão de Fe (II). A seguir, foram adicionados 10 mL da solução tampão de acetato de amônio e 4 mL da solução de o-fenantrolina. Os balões foram aferidos com água deionizada e após 10 minutos, a absorbância de cada solução foi determinada no Espectrofotômetro a 510 nm (APHA, 2005). Para cada experimento foi realizado branco nas mesmas condições.

A quantidade de Fe (II) adsorvido por grama do bioadsorvente, q_e , foi calculada com a Equação 4.5 (RUTHVEN, 1984):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V_t}{m_c \cdot 1000} \quad (4.5)$$

Em que: m_c = massa do material seco (g); q_e = quantidade de Fe (II) ou Fe total adsorvida no equilíbrio por grama do material seco (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) e V_t = volume total da solução (mL).

A porcentagem de ferro adsorvida (%Ads) ou taxa de retenção do metal adsorvido foi calculada através do decréscimo da concentração do íon metálico, com a Equação 4.6.

$$\% ads = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (4.6)$$

Em que: % ads = Porcentagem de adsorção (%); C_i = concentração inicial da solução de Fe (II) (mg L^{-1}) e C_e = concentração de Fe (II) que permanece em solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

4.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO AMOSTRA REAL

Foram analisadas cinco amostras de águas subterrâneas identificadas como (A, B, C, D e E) para realização dos experimentos de adsorção, suas procedências são amostra A (Poço/ Itabaiana-PB), amostra B (Poço/ Granja, João Pessoa-PB), amostra C (Poço/Conde – PB), amostras D e E (Poço/Prédio residencial/João Pessoa-PB).

Os testes de adsorção de ferro total dissolvido, utilizando as amostras reais de águas subterrâneas foram realizados, filtrando as amostras e colocando alíquota de 100 mL da mesma em contato com uma massa conhecido do bioadsorvente, em um *erlenmeyer*. A mistura permaneceu no banho agitador sob agitação de 150 rpm, à temperatura ambiente, durante 240 minutos.

Alíquotas de 20 mL das amostras de águas subterrâneas foram retiradas e transferidas para 4 *erlenmeyrs* em que foram adicionados 1,0 mL de hidroxilamina e 2,0 mL de HCl concentrado. As soluções foram aquecidas até ebulição, e posteriormente resfriadas até a temperatura ambiente. A seguir, foram feitas as adições de 0,0, 2,5, 5,0; e 7,5 mL de solução padrão de Ferro, 10 mL da solução tampão acetato de amônio e 4 mL da solução o-fenantrolina. Os balões foram aferidos com água deionizada e após 10 minutos, a absorbância de cada solução foi determinada no Espectrofotômetro a 510 nm. 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).

4.8 PARÂMETROS DE ADSORÇÃO

Alguns parâmetros experimentais foram variados para analisar seus efeitos no processo de adsorção, como pH, massa do bioadsorvente (m_b), tempo de contato (t_c), e efeito da concentração inicial do padrão. Como também foram obtidos os parâmetros termodinâmicos através da variação da temperatura.

4.8.1 Efeito do pH da solução padrão

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, tendo sido ajustado previamente o pH da solução padrão nos valores pré-determinados com solução de HCl ou NaOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Foram feitas experiências a pH 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0.

4.8.2 Efeito da massa do bioadsorvente

Para analisar a influência da massa do bioadsorvente na adsorção de ferro, foram realizadas experiências com as seguintes massas, pesadas analiticamente: 0,05; 0,10; 0,25 e 0,50 g. As condições experimentais aplicadas foram velocidade de agitação de 150 rpm, granulometria do bioadsorvente de 0,59 mm, pH 2,00, tempo de contato de 240 min, concentração da amostra de $3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e temperatura ambiente de 298 K.

4.8.3 Efeito do tempo de contato e da concentração

Para este estudo foi utilizada massa de 0,25 g e solução padrão de ferro com diferentes concentrações inicial ($C_i = 3,0; 5,0 \text{ e } 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$), entre 30 a 360 minutos, a temperatura ambiente. Foram obtidas curvas cinéticas para analisar o efeito do tempo de contato e da concentração na adsorção.

4.8.4 Equilíbrio de adsorção

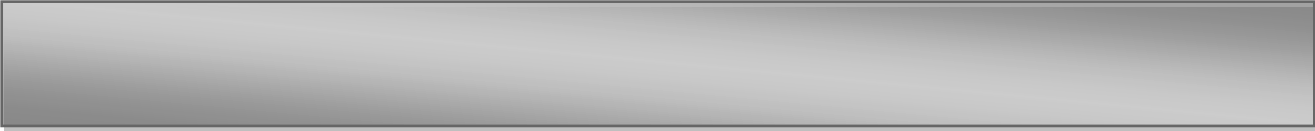
Este experimento relacionou a variação da concentração do padrão de Ferro entre 1-10 mg.L⁻¹ com um tempo de contato fixo de 240 minutos, utilizando as seguintes condições de trabalho: granulometria do bioadsorvente de 0,59 mm, velocidade de agitação de 150 rpm, pH 2,0 e massa do bioadsorvente de 0,25g a temperatura ambiente de 298 K.

4.8.5 Parâmetros termodinâmicos

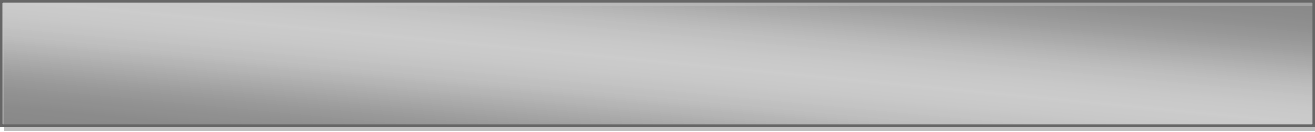
Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos a partir do gráfico de Van't Hoff para o Fe (II) através de experimentos relacionando três diferentes temperaturas (298, 308 e 318K) com diferentes concentrações de 1-10 mg L⁻¹, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de contato de 240 min. granulometria do bioadsorvente de 0,59 mm, velocidade de agitação de 150 rpm, pH 2,00 e massa do bioadsorvente de 0,25g. Foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos, como a variação de entalpia e de entropia ΔH° e ΔS° , posteriormente, determinou a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), segundo as Equações (3.16) e (3.17), respectivamente.

4.8.6 Determinação de cálcio

A liberação de cálcio, proveniente da concha de marisco, para solução sobrenadante após contato do bioadsorvente com a solução de Fe (II), foi investigada utilizando diferentes tempos (60 a 360 minutos). O teor de cálcio foi determinado pelo método de titulação com solução padrão de EDTA (APHA, 2005).



CAPÍTULO V
RESULTADOS
E DISCUSSÕES



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre a caracterização físico-química das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana*, bem como a identificação dos grupos funcionais do bioadsorvente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios-X. Além disso, serão discutidos os resultados das variáveis de adsorção, o estudo cinético de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos do biomaterial, referente ao processo de adsorção de íons ferro.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DO BIOADSORVENTE

5.1.1 Parâmetros físico-químicos das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana*

Os resultados da caracterização físico-química do bioadsorvente são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Caracterização físico-química das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana*.

Parâmetros	Valor
pH	8,98
pH _{pcz}	8,82
C _Z (%)	54,89
Proteína (%)	0,26
Ca (%)	23,20
d (g cm ⁻³)	1,26
DMP (nm)	2,11
VM (cm ³ g ⁻¹)	0,091
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	0,4

De acordo com a Tabela 5.1 pode-se verificar que a área superficial (S_{BET}) foi de 0,4 m² g⁻¹, sendo um valor baixo indicando que se trata de um material mesoporoso. O valor de pH 8,98 e do pH_{pcz} de 8,82, sugere que a superfície do

bioadsorvente é básica. O pH alcalino da superfície (8,98) é coerente com afirmação de LEE e DAVIS (2001), de que os sítios de coordenação da superfície de bioadsorventes, consistem principalmente de grupos hidroxila com contribuição de grupos funcionais carboxílicos e amina.

O teor de cinzas de 54,89% confirma ser um material rico em sais minerais, contendo 23,20% de cálcio. As análises para obtenção dos resultados do diâmetro médio dos poros de 2,11 nm e volume de microporos ($0,091 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) são obtidas, juntamente com a área de BET na obtenção da isoterma de adsorção de N_2 , assim o valor do DMP indica tratar-se de um material mesoporoso. O teor de proteína apresentado é relativamente baixo, 0,26%, assim como o valor da densidade ($1,26 \text{ g cm}^{-3}$) indicando que o bioadsorvente é leve. Segundo RUPPERT *et. al.*, 2005 a camada mais externa da concha de marisco conhecida como conchiolina, contem quantidades de proteínas.

5.1.2 Isotherma de adsorção de N_2

A Figura 5.1 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 (g), onde verifica-se que a isoterma apresenta um perfil próximo do tipo IV comum em materiais mesoporosos de acordo com a classificação segundo a IUPAC.

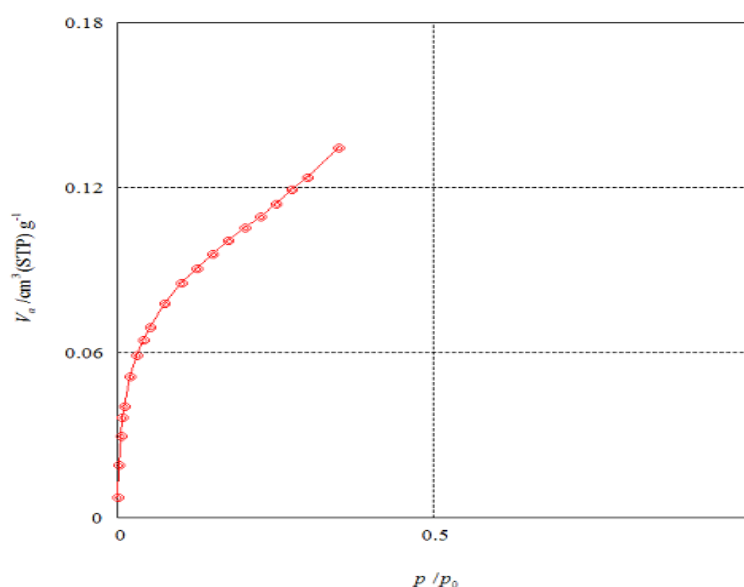


Figura 5.1 - Isotherma de adsorção de N_2 a 77K.

5.1.3 Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ)

A partir da relação entre os valores de pH, após um período de 24 horas, determinou-se o pH_{PCZ} apresentado na Figura 5.2.

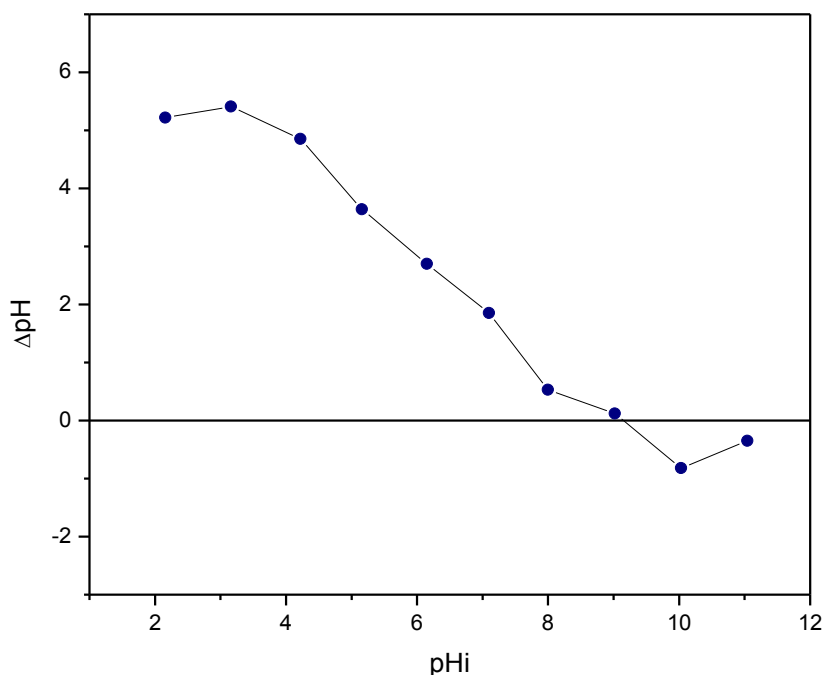


Figura 5.2 - Determinação pH do ponto de carga zero (PCZ) das conchas de mariscos *Anomalocardia brasiliana*.

De acordo com a Figura 5.2, pode-se observar que o valor encontrado para o pH_{PCZ} das conchas de mariscos foi de 8,82, indicando que o bioadsorvente tem superfície de carga positiva até o referido pH, sendo um material muito promissor para adsorção de materiais com cargas negativas. De fato, essa conclusão pode ser verificada com os experimentos de adsorção, pois a adsorção do bioadsorvente com o metal ferro foi relativamente baixa.

5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 5.3 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para as conchas de marisco *Anomalocardia brasiliana in natura* e o espectro de

infravermelho referente às conchas com o metal, após o processo de adsorção com o Fe (II).

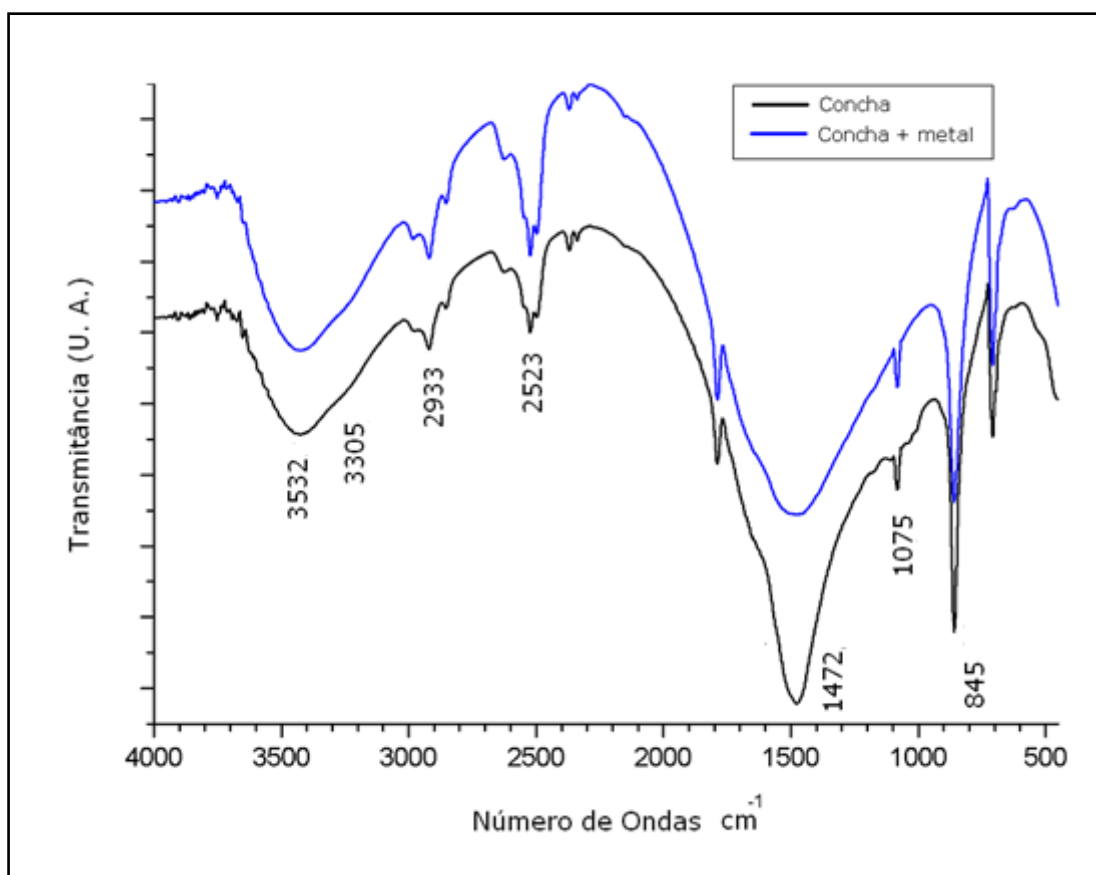


Figura 5.3 - Espectro na região do infravermelho das conchas de marisco *in natura* e com o metal.

Analisando-se os espectros apresentado na Figura 5.3, podem-se destacar bandas referentes à presença de deformações axiais nos intervalos de 3600 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹, 3000 cm⁻¹ a 2400 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹.

Na Tabela 5.2, estão apresentados os comprimentos de ondas referentes aos grupos químicos das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana* e os resultados obtidos por COSTA (2008) para a quitosana e os tipos de vibrações envolvidos.

Tabela 5.2 - Grupos químicos das conchas do marisco e da quitosana.

(cm ⁻¹) Conchas do marisco	(cm ⁻¹) quitosana * (COSTA, 2008)	Atribuições **
3532	3570	Deformação axial referente a presença do grupo O-H
3305	3450	Deformação axial referente a presença do grupo N-H
2933	2922	Deformação axial referente a presença do grupo C-H assimétrico
2523	-	Deformação axial referente a presença do grupo C-H simétrico
1472	1423	Deformação angular simétrica ao plano CH ₂
1790	-	Deformação axial assimétrica do grupo C=O acoplado
1075	1070	Deformação axial referente à presença do grupo C-O
845	897	Deformação angular referente à confirmação do grupo NH ₂
710	-	Deformação angular fora do plano C-H

Fontes: *COSTA, 2008; **SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000.

É possível observar de acordo com a Tabela 5.2, bandas semelhantes às bandas referentes ao espectro da quitosana. Segundo COCHRANE *et al.* (2006), biomassas com alta quantidade de quitina e quitosana são promissoras no processo de biossorção de metais.

5.1.5 Difractometria de Raio x (DRX)

A Figura 5.4 apresenta o difratograma para as conchas do marisco, onde se observa um material com estrutura cristalina bem definida, contendo uma mistura de fases compostas por aragonita e calcita.

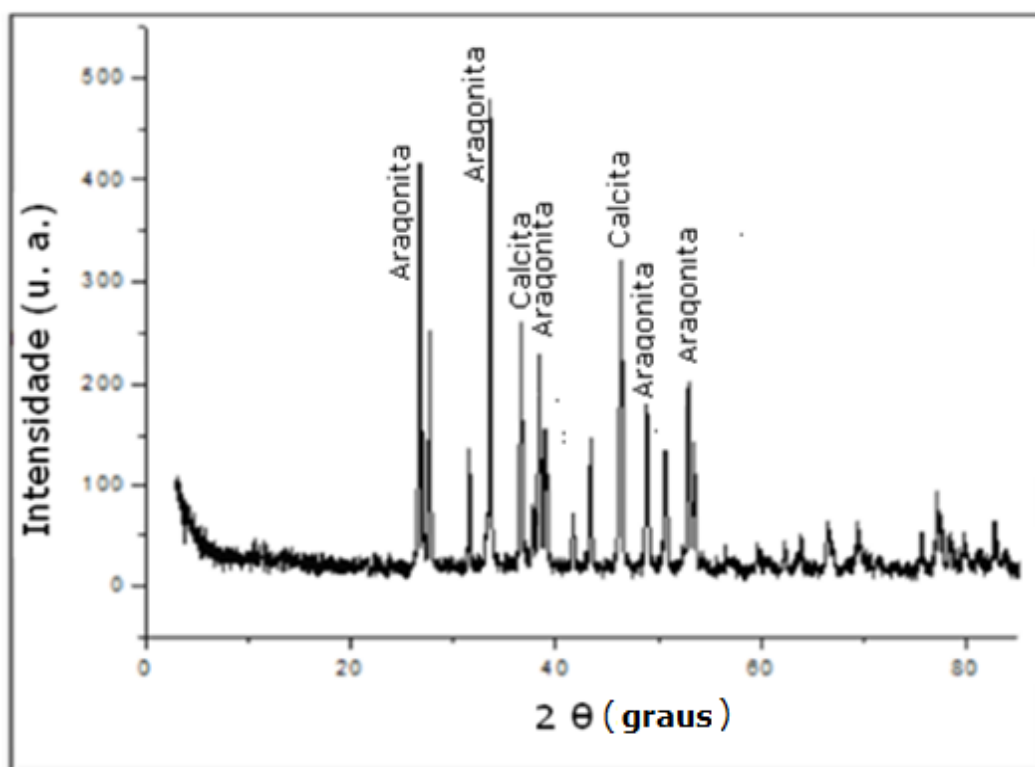


Figura 5.4 - Difratograma de raios-x da concha do marisco.

Os planos de indexação característicos da fase calcita apresentam-se em torno de 38° (110) e 47° (018). Os planos de indexação característicos da fase aragonita apresentam-se em torno de 26° (012), 33° (006), 39° (113), 50° (116) e 55° (122). A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação com a base de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD).

Comparando-se os difratogramas das conchas de marisco, com o das conchas de outro molusco bivalves, por exemplo, das conchas de ostras, pode-se verificar, que são quimicamente muito similares, pois são formadas por dois componentes, sendo uma matriz orgânica de natureza protéica (conchiolina) e, um depósito inorgânico de carbonato de cálcio que cristaliza-se na forma de aragonita ou de calcita (SILVA E DEBACHER, 2010).

5.2 ADSORÇÃO DE FERRO

5.2.1 Efeito do pH da solução

Ao iniciar os experimentos, fez-se necessário a variação dos principais parâmetros de adsorção, como o pH. Observou-se, que a medida que o pH aumentava ocorria a oxidação do Fe(II) a Fe(III) e a precipitação na forma de hidróxido férrico. Assim, para evitar a precipitação, todos os experimentos de adsorção foram feitos em soluções com pH 2,0.

5.2.2 Efeito da massa do bioadsorvente

As massas do bioadsorvente de 0,05, 0,10, 0,50 e 1,00g foram avaliadas para a adsorção de Fe (II), no tempo de contato de 240 minutos e pH 2,0. Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados na Figura 5.5.

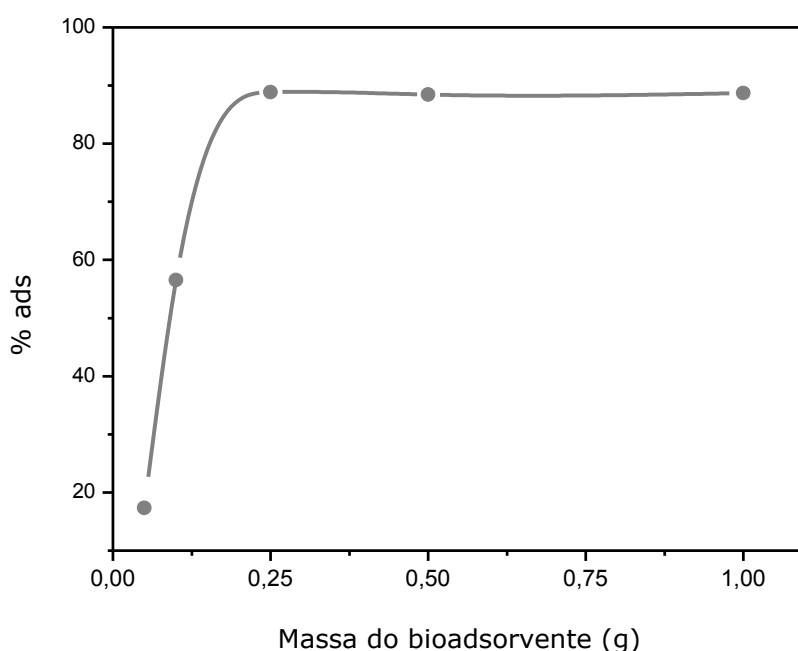


Figura 5.5 - Efeito da quantidade do bioadsorvente na adsorção: $t = 240$ min; $\text{pH} = 2,00$; $C_i = 3,00 \text{ mg g}^{-1}$.

De acordo com a Figura 5.5, pode-se observar que a porcentagem do Fe (II) adsorvida aumenta com o aumento da massa do bioadsorvente até 0,25 g,

quando alcança o equilíbrio. Por esta razão foi selecionada a massa de 0,25 g do bioadsorvente para realização dos ensaios de adsorção.

5.2.3 Avaliação da concentração e do tempo de contato

Foram construídas as curvas cinéticas de adsorção de Fe (II) com diferentes concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ e tempo de contato variando de 30 a 360 minutos como demonstrado na Figura 5.6, e de eficiência de remoção do metal pelas conchas de mariscos Figura 5.7.

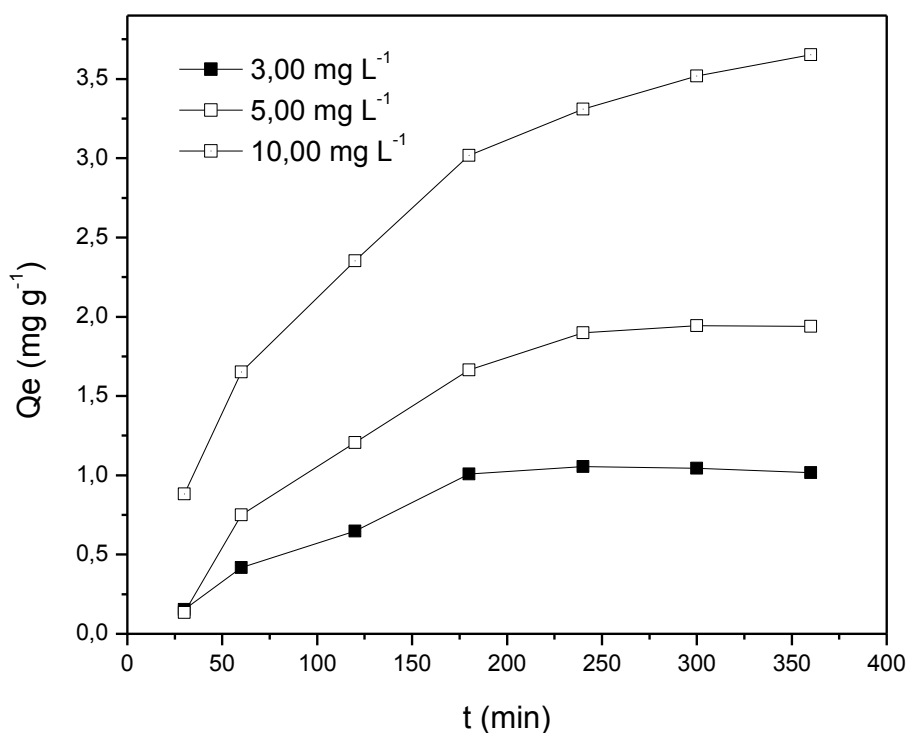


Figura 5.6 - Curvas cinéticas de adsorção de Fe (II) com concentrações de 3,00, 5,00 e 10,00 mg L⁻¹, utilizando conchas de mariscos *Anomalocardia brasiliiana*.

A partir das curvas cinéticas ilustradas na Figura 5.6, relacionando Qe (quantidade adsorvida por grama do adsorvente) e o tempo de contato, pode-se observar que a adsorção de Fe (II) aumenta com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio de adsorção após 240 min para as concentrações de 3,0 e 5,0 mg L⁻¹.

¹ e para concentração de 10,0 mg L⁻¹, observa-se um comportamento diferente, não atingindo um equilíbrio para o tempo avaliado.

As curvas de eficiência de remoção em função do tempo apresentadas na Figura 5.7, mostram 88, 97 e 91% de remoção para as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente.

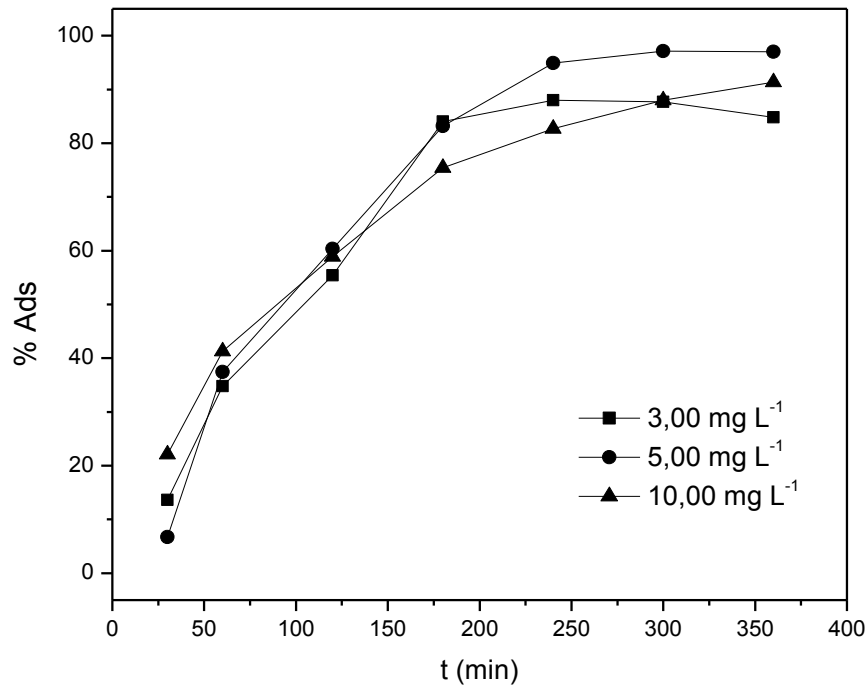


Figura 5.7 - Eficiência de remoção do Fe (II) pelas conchas de mariscos *Anomalocardia brasiliana* com concentrações de 3,00, 5,00 e 10,00 mg L⁻¹.

Com os resultados obtidos através da Figura 5.7, relacionando a porcentagem adsorvida e o tempo de contato do metal pelo bioadsorvente, pode-se observar que ocorre um aumento de remoção do metal para as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, atingindo uma eficiência de remoção de Fe(II), com mais de 80% nas concentrações estudadas.

5.2.4 Avaliação do estudo de equilíbrio

Relacionando-se a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (Q_e) e a concentração do analito no equilíbrio (C_e), obteve-se a isoterma de adsorção apresentada na Figura 5.8.

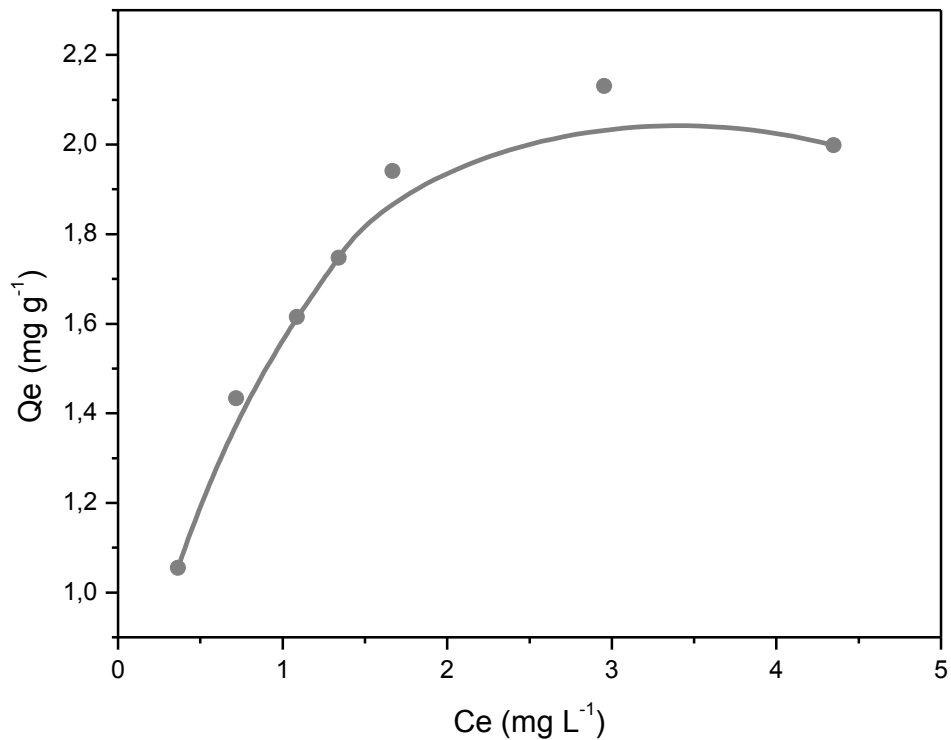


Figura 5.8 - Isoterma de adsorção do bioadsorvente: $t = 240$ min; $\text{pH} = 2,00$; $C_i = 3,00 \text{ mg g}^{-1}$; $m = 0,25\text{g}$.

De acordo com a Figura 5.8, pode-se observar que a isoterma de adsorção do bioadsorvente para o Fe (II), segue a classificação das isotermas segundo a IUPAC (1985), apresentando uma curva voltada para baixo, sendo conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção que corresponde à monocamada completa.

Esta apresentada na Tabela 5.3, uma comparação de estudos publicados na literatura relacionando a quantidade adsorvida por grama (Q_e) do ferro utilizando como adsorventes diferentes biomassas.

Tabela 5.3 - Estudos publicados na literatura utilizando diferentes materiais alternativos para remoção de ferro.

Materiais Adsorventes	Qe (mg.g⁻¹)	Referências
Quitina	1,37	KARTHIKEYAN <i>et al.</i> , 2005
Casca de ovo	8,73	YEDDOU E BENSMALI, 2007
Casca de oliveira	58,47	ANBER <i>et al.</i> , 2008
Quitosana	53,90	YALINCA <i>et al.</i> , 2010
Casca de caranguejo	1,11	PORPINO <i>et al.</i> , 2011.
Casca de tomate	19,83	MENDIETA <i>et al.</i> , 2012
Concha de marisco	2,68	PRESENTE TRABALHO

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.3, pode-se observar que o bioadsorvente em estudo neste trabalho a concha de marisco mostra uma capacidade adsorviva de 2,68 mg g⁻¹, resultado próximos dos bioadsorventes casca de caranguejo com 1,11 mg L⁻¹ (PORPINO *et al.*, 2011) e Quitina com 1,37 mg g⁻¹ (KARTHIKEYAN *et al.*, 2005).

5.2.5 Efeito da temperatura e concentração

O perfil da quantidade de Fe (II) adsorvida (Qe) em função da concentração inicial do analito (Ci), utilizando diferentes temperaturas (298, 308 e 318K), está ilustrado na Figura 5.9.

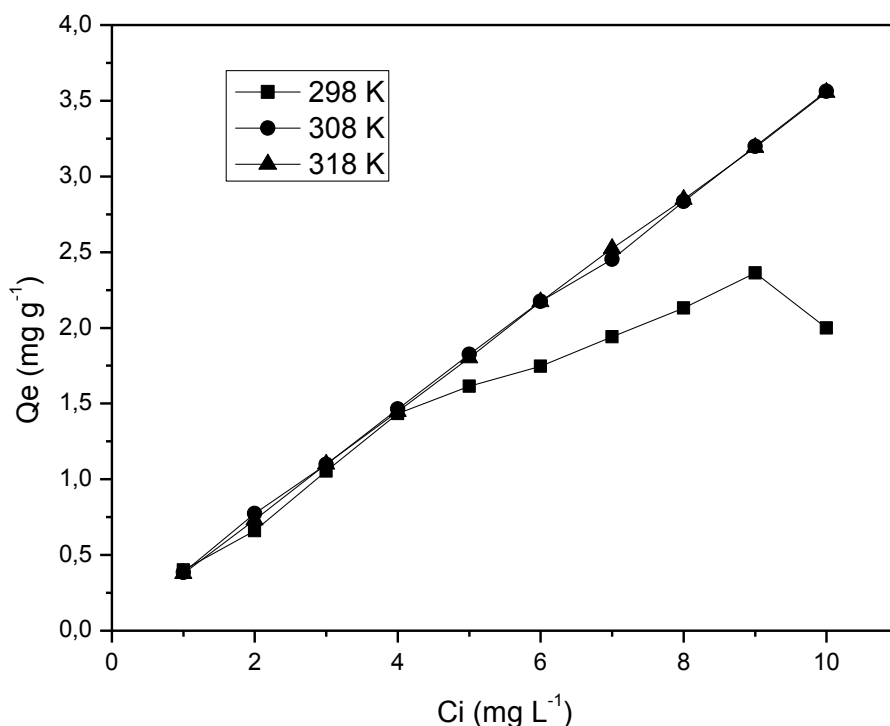


Figura 5.9 - Isotermas de concentração para adsorção de Fe (II) em função da temperatura. Condições: pH=2,00, t= 240 min, m= 0,25g.

De acordo com a Figura 5.9, pode-se notar que a adsorção teve um comportamento semelhante utilizando as temperaturas de 308 e 318K, com um aumento proporcional da quantidade adsorvida por grama do material ao aumento da concentração inicial de Fe(II), até 10 mg L⁻¹. Enquanto na temperatura ambiente de 298K, percebe-se uma mudança no processo de adsorção, comparando-se com as isotermas de 308 e 318K.

5.3 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

A partir dos dados cinéticos de adsorção, obtidos com a variação do tempo de contato, utilizando-se as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, foi possível aplicar os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para as três concentrações estudadas, de acordo com os ajustes não lineares apresentados nas Figuras 5.10A, 5.10B e 5,10C.

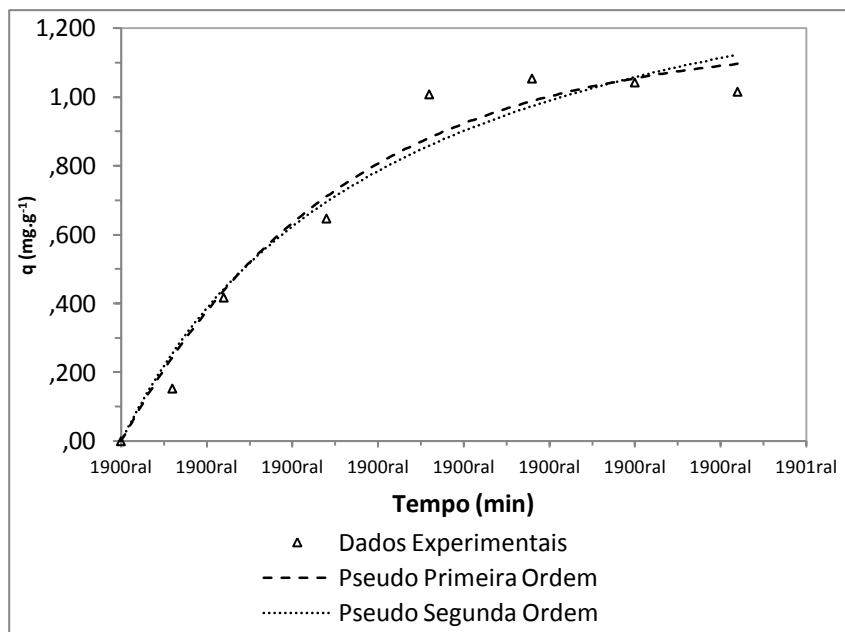


Figura 5.10A - Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para concentração de 3,0 mg L⁻¹.

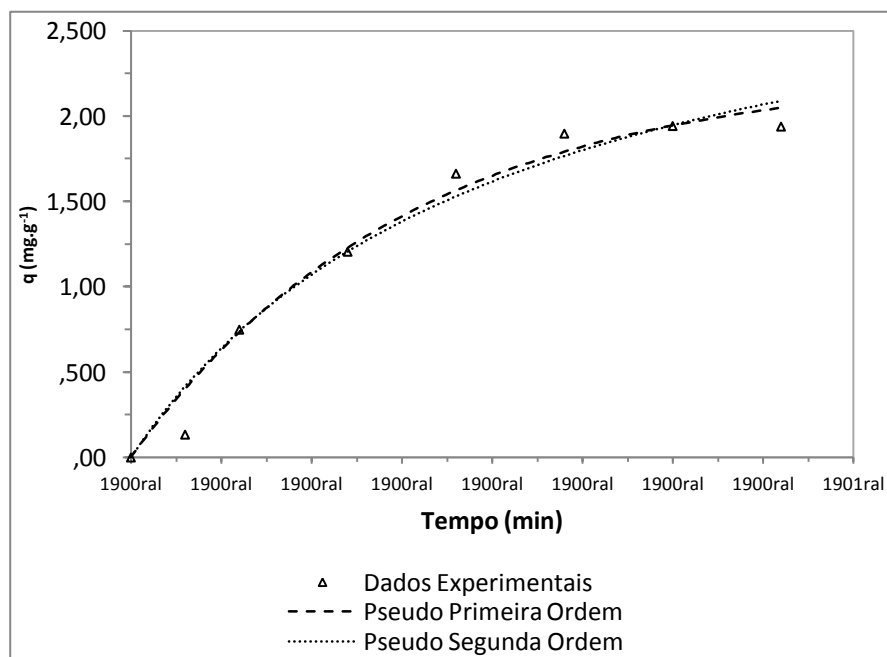


Figura 5.10B - Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para concentração de 5,0 mg L⁻¹.

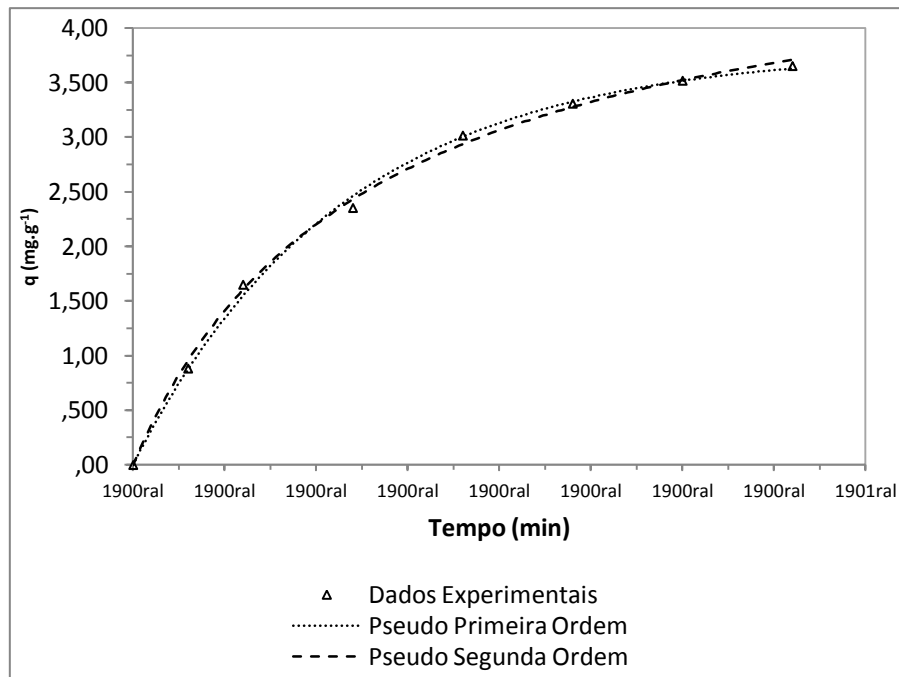


Figura 5.10C - Ajuste não linear dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para concentração de 10,0 mg L⁻¹.

A partir dos ajustes não lineares dos dados cinéticos para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, pode-se obter os valores de k_1 (constante de pseudo primeira ordem), k_2 (constante de pseudo segunda ordem), Q_e (quantidade máxima adsorvida) e R^2 (coeficientes de correlação), obtidos para as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, assim como as variâncias para cada concentração estudada, que estão apresentados na Tabela 5.4.

De acordo com os valores do $Q_{e\text{calculado}}$ apresentados na Tabela 5.4, comparando-se com o $Q_{e\text{experimental}}$ de 1,04 mg g⁻¹, 1,94 mg g⁻¹ e 3,58 mg g⁻¹ para as concentrações 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente. Pode-se verificar que para todas as concentrações em estudo o $Q_{e\text{experimental}}$ é próximo do valor do $Q_{e\text{calculado}}$ para os modelos cinéticos estudados. Isto significa que a adsorção do Fe (II) sobre o bioadsorvente pode ser adsorção em monocamada que é típica de adsorção química (PORPINO, 2011).

Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe (II) na sua forma não linear. Condição: T= 298 K, pH =2,00, m= 0,25 g e C = 3,00, 5,00 e 10,00 mg L⁻¹.

Modelos	K	Q _{ecalculado} (mg g ⁻¹)	R ²	S ²
3,00 mg L⁻¹				
Pseudo primeira ordem	7,80 x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	1,165	0,934	0,04
Pseudo segunda ordem	3,85 x 10 ⁻³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,623	0,951	0,05
5,00 mg L⁻¹				
Pseudo primeira ordem	6,50 x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	2,266	0,973	0,10
Pseudo segunda ordem	1,46 x 10 ⁻³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,296	0,965	0,13
10,00 mg L⁻¹				
Pseudo primeira ordem	8,72 x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	3,793	0,997	0,02
Pseudo segunda ordem	1,55 x 10 ⁻³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,028	0,997	0,02

Aplicando-se o teste *F*, utilizando as variâncias dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, pode-se concluir que não há diferença significativa entre os dois modelos estudados. De acordo com MOREIRA *et al.*, (2009), o modelo de pseudo segunda ordem envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

5.4 MODELOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A partir dos dados dos modelos de equilíbrio de adsorção, pode-se obter os gráficos nas Figuras 5.12A e 5.12B referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando ajustes não lineares.

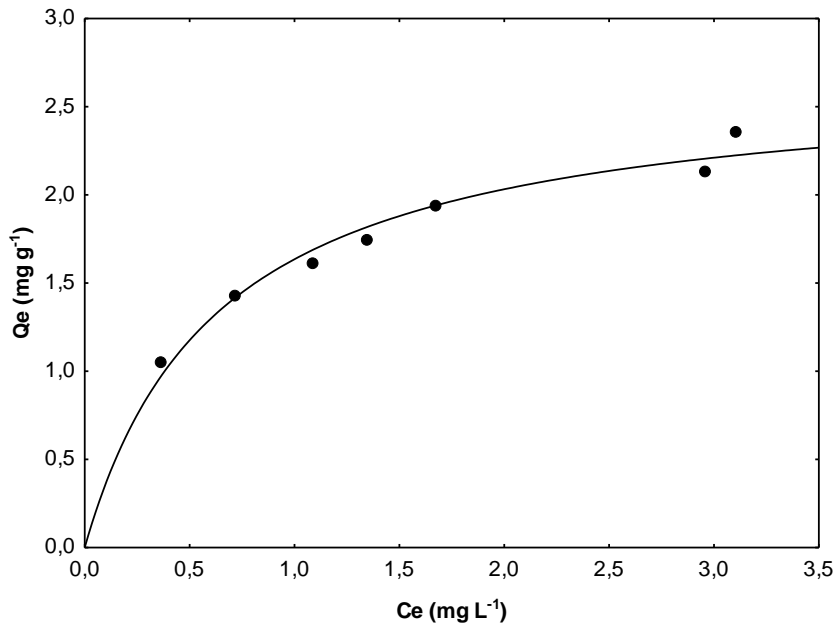


Figura 5.12A - Ajuste não linear dos dados experimentais de adsorção de ferro (II) ao modelo de Langmuir a 298K. • (dados experimentais); — (ajuste do modelo).

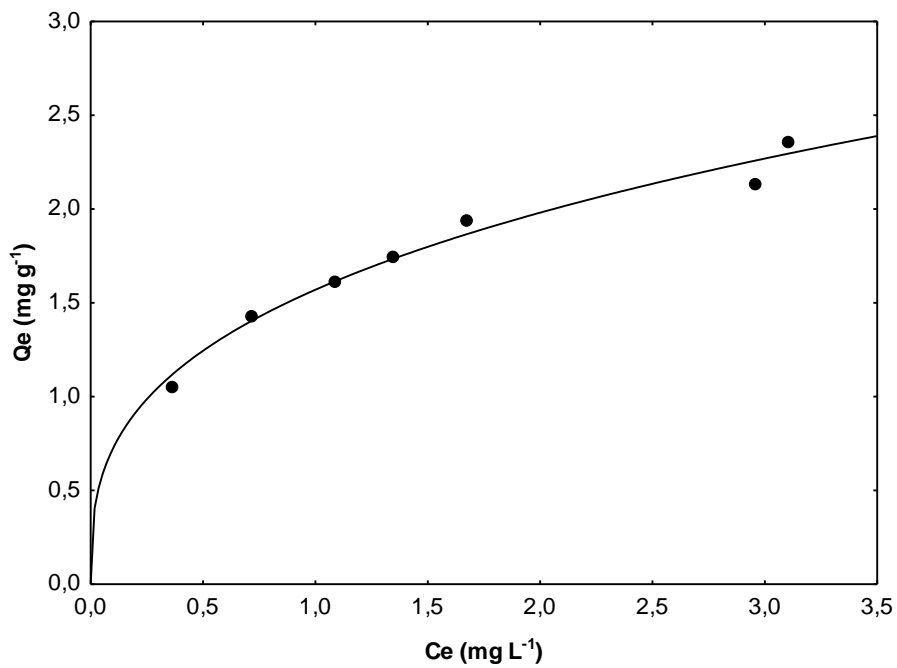


Figura 5.12B - Ajuste não linear dos dados experimentais de adsorção de ferro (II) ao modelo de Freundlich a 298K. • (dados experimentais); — (ajuste do modelo).

Após a construção dos gráficos de Langmuir e Freundlich utilizando regressão não linear dos dados (Figura 5.12A e Figura 5.12B), foi possível calcular os valores das constantes referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, bem como dos coeficientes de correlação, apresentado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Dados referentes às constantes de Langmuir e Freundlich, utilizando regressão não linear, a 298 K.

Constantes de Langmuir					Constantes de Freundlich		
Q_m (mg g^{-1})	$Q_{m(\text{exp})}$ (mg g^{-1})	K_L (Lmg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L g^{-1})	R^2
2,34	2,68	1,55	0,19	0,966	0,10	1,57	0,970

Pode-se verificar a partir dos dados das constantes de Langmuir e Freundlich apresentados nas Tabelas 5.6, correspondendo à regressão não linear, que os dois modelos de equilíbrio estudados se ajusta bem ao bioadsorvente, não havendo diferença significativa. O valor do parâmetro de equilíbrio (R_L) apresentado foi de 0,19, que é indicativo de adsorção favorável entre o bioadsorvente e o adsorbato. Como também, igualando o parâmetro de Freundlich $1/n$ com 0,10, temos n igual a 10, indicando comportamento favorável.

5.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A partir dos dados utilizados na determinação dos parâmetros termodinâmicos foi possível a construção do gráfico de Van't Hoff apresentados na Figura 5.13, como também foram obtidos os valores de K_{ad} através do estudo de Langmuir.

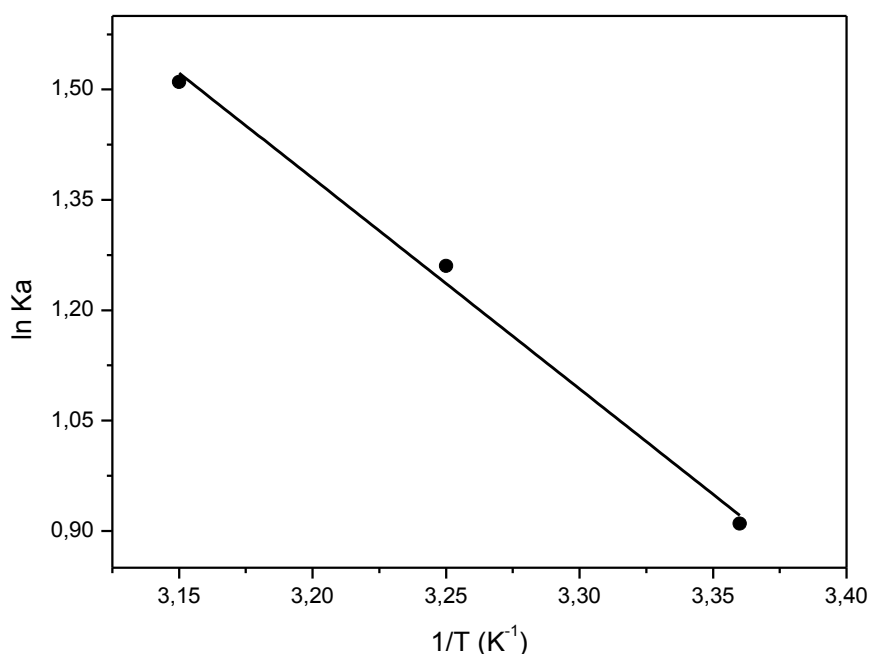


Figura 5.13 - Gráfico de Van't Hoff para Fe (II). Condições: t = 240 min, T= 298, 308 e 318 K; Ci ≈ (1,00-10,00 mg L⁻¹).

Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 calculados a partir do gráfico de Van't Hoff (Figura 5.13) foram obtidos através da Equação 3.20 e os valores de ΔG^0 foram calculados pela Equação 3.22 e estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 para o Ferro (II). Condições: T= 298, 308 e 318 K; Ci = (1,00-10,00 mg L⁻¹).

Parâmetros termodinâmicos	Valores
ΔH^0	0,023 KJ mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔS^0	0.087 KJ mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔG^0_{298}	-2,260 KJ mol ⁻¹
ΔG^0_{308}	-3,244 KJ mol ⁻¹
ΔG^0_{318}	-3,999 KJ mol ⁻¹

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.7, obtidos os parâmetros termodinâmicos, indicam que o processo de adsorção é de natureza endotérmica, ou seja, com variação de entalpia positiva ($\Delta H^0 > 0$) sendo este tipo de processo favorecido com a elevação da temperatura.

A variação de entropia também foi positiva ($\Delta S^0 > 0$), contribuindo para o aumento na desordem do processo a temperaturas mais elevadas.

Os valores referentes à energia livre de Gibbs (ΔG^0) demonstram o mesmo comportamento termodinâmico. A adsorção ocorre de forma espontânea, nas temperaturas estudadas, uma vez que ($\Delta G^0 < 0$).

5.6 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO

Na tentativa de se entender o mecanismo de interação matriz/Fe (II), foi realizado um monitoramento do teor de cálcio na solução final. Os dados utilizados para investigação da liberação de cálcio da concha de marisco para o sobrenadante estão ilustrados na Figura 5.14.

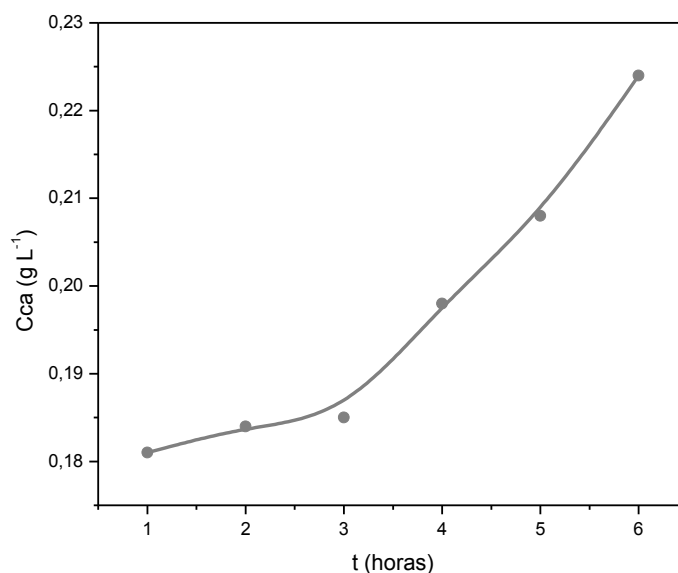
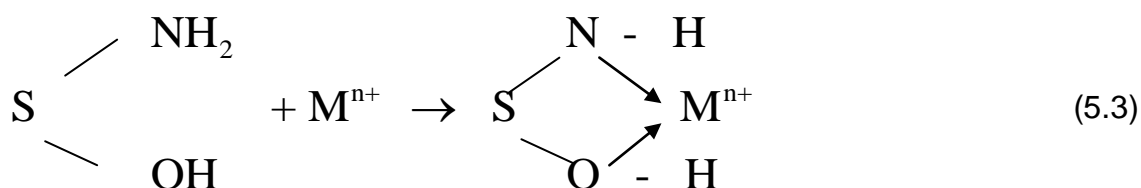
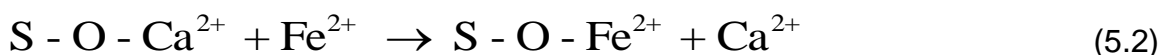
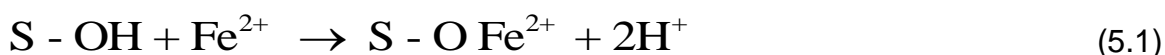


Figura 5.14 - Gráfico da concentração de cálcio liberado da concha do marisco para o sobrenadante com variação de tempo. Condição: $m=0,25g$, $pH=2,00$, $C= 3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

A Figura 5.14, mostra que a concentração de cálcio na solução aumenta com o tempo de contato, indicando que pode estar ocorrendo a solubilidade da concha do marisco. Visto que, a solução de Fe (II) usada nos testes de adsorção, é ácida (pH=2,0), poderia estar havendo a dissolução do bioadsorvente. Pelos resultados mostrados no difratograma (Figura 5.4), pode-se observar que a concha de marisco é composta de aragonita e calcita (RUPPERT *et al.*, 2005), que são minerais a base de carbonato de cálcio.

Uma proposta de mecanismos de interação de adsorção entre os grupos funcionais presente na superfície do bioadsorvente OH⁻ e NH₂ e o metal em estudo, serão propostos nas Equações 5.1, 5.2 e 5.3.



De acordo com as Equações 5.1. e 5.2, observa-se duas reações de troca iônica entre o Fe²⁺ e o hidrogênio da hidroxila e entre o Fe²⁺ e o Ca⁺² do sobrenadante, respectivamente. Segundo JANEGITZ *et al* (2007) na Equação 5.3, ocorreu um aumento do grau de complexação do íon metálico pelos grupos amino e a hidroxila presentes na superfície do bioadsorvente. De acordo com RODRIGUEZ *et al* (2010) e STUMM E MORGAN (2008) os grupos de superfície como a hidroxila (OH⁻) e o grupo amino (NH₂) são grupos funcionais de superfície que possuem sítios de ligações de metais em soluções.

5.7 DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO

Os resultados do estudo da adsorção de ferro total dissolvido em cinco amostras de águas subterrâneas estão apresentados na Tabela 5.8. Foram

determinadas as concentrações inicial e final de Ferro total dissolvido, antes e após o processo de adsorção.

Tabela 5.8 - Concentrações de ferro total dissolvido das amostras reais de águas subterrâneas, antes e após o processo de adsorção.

Amostras	Concentrações iniciais (mg L⁻¹)	Concentrações finais (mg L⁻¹)
A	1,556	0,994
B	0,895	0,387
C	2,175	0,711
D	0,857	0,490
E	0,311	0,300

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.8, observa-se que a amostra E após ser tratada com o bioadsorvente, apresenta-se em conformidade com a Portaria 2.914/2011 – MS, que estabelece valor máximo permitido (VMP) de 0,3 mg L⁻¹. Para as amostras A, B, C e D, também se observa a diminuição do teor de ferro total dissolvido, mas ainda acima do VMP.

A porcentagem de adsorção de ferro total dissolvido pelas conchas de mariscos sugere que as amostras que apresentaram maior eficiência na remoção do metal foram às amostras B e C, com 56,76 e 57,32 %, respectivamente. Em relação às amostras A, D e E, observa-se um teor de ferro total removido de 36,12 % para amostra A, 42,79 % para a amostra B e 9,87 % para a amostra E.



CAPÍTULO VI
CONCLUSÕES



6 CONCLUSÕES

- Das características físico-química as conchas de marisco *Anomalocardia brasiliiana* apresentam pH alcalino, S_{BET} e diâmetro médio dos poros pequena, alto teor de cinza e cálcio, pequeno teor de proteínas e densidade aparente.
- O valor encontrado para o pH_{PCZ} das conchas de mariscos foi de 8,82, indicando que o bioadsorvente tem superfície de carga positiva, obtendo a Partir do metal estudado uma capacidade adsortiva baixa.
- A isoterma de adsorção de N_2 apresenta um perfil próximo do tipo IV, de acordo com a classificação proposta pela IUPAC.
- Na análise de espectroscopia na região do infravermelho, verificou-se uma semelhança entre os grupos do bioadsorvente e os da quitosana, relatados na literatura.
- O difratograma das conchas do marisco indica tratar-se de um material com uma estrutura cristalina bem definida, de carbonato cálcio, na forma de aragonita e de calcita.
- A isoterma de adsorção segue a classificação das isotermas segundo a IUPAC, apresentando uma curva voltada para baixo, sendo conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção que corresponde à monocamada completa.
- Aplicando-se o teste F , utilizando as variâncias dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para as concentrações de 3,0, 5,0 e 10,0 mg L^{-1} , pode-se concluir que não há diferença significativa entre os dois modelos estudados.
- O equilíbrio de adsorção mostra, utilizando regressão não linear dos dados, que os dois modelos de equilíbrio estudados se ajusta bem ao

bioadsorvente, não havendo diferença significativa entre os modelos de Langmuir e Freundlich.

- Os parâmetros termodinâmicos para o sistema estudado ocorreu com ($\Delta H^0 > 0$) indicando processo endotérmico. A variação de entropia também foi positiva ($\Delta S^0 > 0$) para a espécie de ferro em estudo, contribuindo para o aumento na desordem do processo e a energia livre de Gibbs se comportou de forma diferente, ou seja, $\Delta G^0 < 0$ (negativa), indicando um sistema espontâneo.
- Dos resultados da adsorção de ferro total em amostras reais de águas pelas conchas de mariscos, pode-se concluir que a remoção de ferro foi satisfatória.




CAPÍTULO VII
TRABALHOS FUTUROS

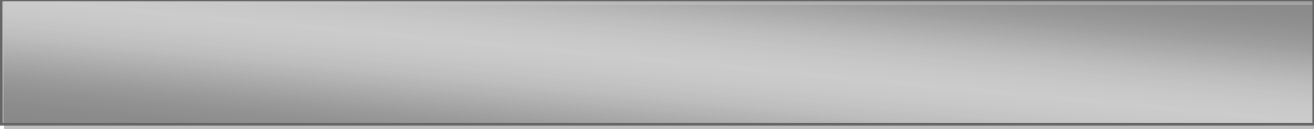


7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar as conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em experiências de adsorção com ânions;
- Investigar a capacidade adsortiva do bioadsorvente em condições dinâmicas de adsorção e comparar com os valores obtidos nas experiências em batelada;
- Utilizar as conchas do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em experiências de adsorção em coluna de leito fixo;
- Realizar ensaios de dessorção e regeneração do bioadsorvente;
- Estudar a aplicação do processo de adsorção com a concha de marisco e outros tipos de metais;
- Aplicar o modelo de *Fritz-Schlunder* para sistemas sólido-líquido.



CAPÍTULO VIII
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS



REFERÊNCIAS

ARICAN, B.; GOKEAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. *Process Biochemistry*, 37, 2002, 1307.

APHA – Standart methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. Wasghington D.C. American Public Health Association. 1995.

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

ANBER, Z. A., ANBER, M. A. S., Thermodynamics and kinetic studies of iron (III) adsorption by olive cake in a bacht system. *J. Chem. Soc.*, 52, 2008, 108.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E., Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 2005, 83.

BARROS, A. J. M., Estudos da formação de complexos pelo processo de bioissorção. Curso Pós-Graduação em Química, UFPB. Tese de Doutorado, 2006.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Processo de bioissorção de metais pesados em bioreatores carregados com lodo de esgoto. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO. Curitiba, 2004.

BAILEY, S. E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, 33, 1999, 2469.

BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., MAKHFOUK, M. E., Biosorption characteristic of cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus L.* as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, 258, 2010, 66.

CAMPOS, A. R. N., Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*Anarcadium occidentale* L.) por fermentação semi-sólida. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2003.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F. Q.; SOUSA, D.N.R.; GIRÃO, J. H. S.; RODRIGUES, E. A., Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em solução aquosas. *Química nova*, 32, 2009, 1378.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N., Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, 303, 2012, 1.

CHING, S. L., YUSOFF, M. S., AZIZ, H. A. A., UMAR, M., Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate. *Desalination*, 279, 2011, 225-234.

CHUAH, T.G., JUMASIAH, A., AZNI, I., KATAYON, S., CHOONG, T., Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175, 2005, 305.

COELHO, T. L., *Estudos de adsorção de Cobre (II) em micro de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina, Florianópolis, Pós-graduação em Química, Mestrado, 2006.*

COCHRANE, E. L.; LU, S.; GIBB, S. W.; VILLAESCUSA, I., A compararison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 2006, 198.

COSTA, E. S. J., “Desenvolvimento de matriz de quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial”. Tese de doutorado. Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, 2008.

CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97, 2006, 106.

CRUZ, R. Exercícios de adsorção. *Fonte:* <http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/raphael/didatico>. Acessado em 14 de agosto de 2010.

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, 2008, 179.

DOGAN, M., ABAK, H., ALKAN, M., Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms. *Water air Soil Pollut*, 192, 2008, 141.

EVERETT, D. H., Thermodynamics of adsorption from solution. Part 1. Perfect systems. *Trans faraday Society*, 60: 1803, 1964.

FATTA, K. D, KALAVROUZOTIS I K, KOUKOULAKIS P. H, VASQUEZ M. I. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci Total Environ* 409, 2011, 3555.

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, 2007. 4887.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Academic Press*, London, 1998, 4.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, 26, 2006, 651.

HO, Y. S.; MCKAY, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 1998, 332.

HO, Y. S. Removal of copper ions from solution by tree fer. *Water Reseach*, 37, 2003, 2323.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVON, A.; VERMECULEN, T., *Ind. Eng. CHEM.*, 5, 1996, 212.

IUPAC, Recommendation *Pure Appl. Chem*, 57, 1985, 603.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FILHO, O. F., Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, 4, 2007, 879.

JANNOTTI, L. L.; TIELSCH, J.M.; BLACK. M.M.; BLACK, R. E., Iron supplementation in early childhood: health benefits and risks. *Am. J. Clin. Nutr.* 84, 2006, 126.

JACQUES, R. A., DIAS, S. L. P., MAZZOCATO, A. C., PAVAN, F. A., Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 57, 2007, 193.

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

JIANG, Y.; PARG, H.; LIAO, B., Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 2009, 1.

KARTHIKEYAN, G., ANDAL, N. M., ANBALAGAN, K., Adsorption studies of iron (III) on chitin. *J. Chem. Sci*, 117, 2005, 663.

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

LIMA, H. C.; BARBOSA, J. M.; CORREIA, D. S., Extração de mariscos por moradores da comunidade de Beira-mar 2, *Manqueizais*, 2000, 108.

LI, X.; ZENG G. ;, HUNG J. H; ZHANG D. M; SHI L. J, HE S. B, Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants. *Desalination* 276, 2011, 136.

LU, S.; GIBB, S. W., Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology*, 99, 2008, 1509.

MAHMOOD, T.;DIN, S. U.; NAEEM, A.; MUSTAFA, S.; WASEEM, M.; HAMAYUN. *Chemical Engineering Journal*, 192, 2012, 90.

MARQUES, M. S., Influência da modificação química de superfície de óxido de ferro na adsorção de cádmio e chumbo. Programa de pós graduação em agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Dissertação de Mestrado, 2009.

MENDIETA, A. G., OLGUÍN, M. T., RIOS, M. S., Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica Lam*) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 2012, 167.

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

MEYERS, D., *Surfactant Science and Technology*, 20 th ed., VCH Publishers, Inc. New York. 1988.

MOREIRA, S. A., SOUSA F. W., OLIVEIRA, A.G., NASCIMENTO, R. F., BRITO, E. S., Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química nova*, 7, 2008, 1717.

NAMANE, A; MERKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N; HELLAL, A. , Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal of Hazardous Materials*, 119, 2005, 189.

NIU, H., VOLESKY, B., Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 7, 2003, 209.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. Suíça: Nações Unidas – UN;. Disponível em: www.who.int. Acesso em 29/06/2010.

PARK, B. Y.; AN, H. K.; KIM, D.S., Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 35, 2001, 355.

PRADHAN, S.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L., Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *Journal of Hazardous Materials*. 125, 2005, 201.

PAVAN, F., LIMA, I. S., LIMA, E. C., AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y., Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 2006, 527.

PEHLIVAN, E., ALTUN, T., Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, 155, 2008, 378.

PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F., Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN, *Ciênc. Tecnol. Alime*, Campinas, 21, 2001, 154.

PINTO, A. L., Saneamento Básico e Qualidade das Águas Subterrâneas. In: Moretti, Edvaldo C. E Calixto, Maria José M. S. (Org.); *Geografia e Produção Regional: Sociedade e Ambiente*. Campo Grande–MS, Editora da UFMS, 55, 2003, 11.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L. S., SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amaz.* 43, 2013, 73.

PORPINO, K. K. P., BARRETO, M. C. S., CAMBUIM, K. B., CSRVSLHO, J. R., TOSCANO, I. A. S., LIMA, M. A. Fe (II) adsorption on *Ucides cordatus* crab shells. *Química Nova*, 34, 2001, 928.

Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Regulamenta os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial União*. 14 dez 2011.

POZZA, A. A. A., CURI, C., GUILHERME, L. R. G., MARQUES, J., J., G., S., M., COSTA, E. T., S., ZULIANE, D. Q., MOTTA, P., E., E., MARTINS, R. S., OLIVEIRA, L. C., A., Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. *Química Nova*, 32, 2009, 99.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 2006, 116.

RODRIGUEZ, S. P., CALVINO, D. F., MUNOZ, J. C., ESTÉVEZ, M. A., DELGADO, A. N., SANJURJO, M. J., RODRIGUEZ, E. A., Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells, *Journal of Hazardous Material*, 180, 2010, 622.

RUPP, M. T. C., SOUSA-AGUIAR, E. F., "Troca Iônica em Zeólitas". In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, SP 397, 1995, 418.

RUPPERT, E. E.; FOX, R. R.; BARNES, R. D., *Zoologia dos Invertebrados (Uma abordagem funcional evolutiva)*. Editora ROCA, 7 ed., São Paulo, 2005.

RUTHVEN, M. D., *Principles of adsorption and processes*, New York , 1984.

SILVA, D.; DEBACHER, A.; Características físico químicas e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Química Nova*, 5, 2010, 1053.

SILVA, E. L. P., CONSERVA, M. S., OLIVEIRAS, P. A., Socioecologia do processo de trabalho das pescadoras artesanais do estuário do Rio Paraíba, Nordeste, Brasil. *Ecologia*, 3, 2011, 44.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6 ed. Rio de Janeiro, 2000.

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

STUMM, W., MORGAN, J. J., Chemical equilibrium and rate in natural waters, third edition. Environmental Science and technology, 2008.

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

VOLESKY, B.; Biosorption of heavy metal. CRC press. Montreal, 1989.

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

YALINCA, Z., YILMAZ, E., BULLICI, T. Evaluation of chitosan tripolyphosphate gel beads as bioadsorbents for iron in aqueous solution and in human blood *in vitro*. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 2012, 1493.

YEDDOU, N., BENSMAILI, Equilibrium and kinetic modeling for iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination*. 206, 2007, 127.

ZHU, L.; REN, X.; YU, S. Use of cetyltrimethyl ammonium bromide- bentonite to remove organic species sorption onto surfactant modified monomolhonite clay, *J. Colloid Interf*, 229, 2000, 230.



CAPÍTULO IX
APÊNDICE



APÊNDICE A - Lista de reagentes e soluções utilizados nos experimentos para realização deste trabalho.

- ✚ 1,10 - fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)(VETEC);
- ✚ Acetato de amônio ($NH_4C_2H_3O_2$) (VETEC);
- ✚ Ácido acético glacial ($HC_2H_3O_2$) (VETEC);
- ✚ Acido clorídrico concentrado (HCl) (MERCK);
- ✚ Sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) (SYNTH);
- ✚ EDTA – Ácido Etilenodiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) (REAGEM);
- ✚ Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) (REAGEM);
- ✚ Hidróxido de sódio (NaOH) (MERCK);
- ✚ Calcon ($C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$) (VETEC);
- ✚ Cloreto de Sódio (SYNTH);
- ✚ Molibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) (MERCK);
- ✚ Ácido 1 amino – 2 naftol – 4 sulfônico ($C_{10}H_8NNaO_4S$) (VETEC);
- ✚ Fosfato de potássio monobásico (K_2HPO_4) (SYNTH);
- ✚ Éter Etilico anhidro ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) (DINÂMICA);
- ✚ Metanol (CH_3OH) (QUIMEX);
- ✚ Clorofórmio ($CHCl_3$) (SYNTH);
- ✚ Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (SYNTH);
- ✚ Sulfato de cobre ($CuSO_4$) (VETEC);
- ✚ Sulfito de sódio (Na_2SO_3) (VETEC);
- ✚ Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (MERCK);
- ✚ Ácido Bórico (H_3BO_3) (MERCK);
- ✚ Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) (VETEC);
- ✚ Murexida (VETEC);
- ✚ Cloreto de sódio (NaCl) (MERCK);

APÊNDICE B – Lista de equipamentos utilizados para a realização deste trabalho

- ✚ Agitador magnético, Cimarec;
- ✚ Balança analítica, Bioprecisa, FA 2104N;
- ✚ Banho Maria Dubnoff, Marconi;
- ✚ Deionizador, TKA DI 800;
- ✚ Difratorômetro, Siemens, D – 5000;
- ✚ Espectrofotômetro infravermelho UV-VIS, HP,G3;
- ✚ Espectrofotômetro Quimis modelo Q798 U 2VS;
- ✚ Estufa de secagem Fanem 310
- ✚ Mufla, Digimec;
- ✚ Moínho de bolas;
- ✚ Porosímetro Modelo BELSOP MIINE II;
- ✚ pHmetro, Quimis, Q 400A;
- ✚ Peneiras 10, 16 e 18, de acordo com a ABNT.