



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Produção e caracterização de bioadsorvente obtido da exúvia da larva de *Hermetia illucens* para aplicação na extração de corantes aniônicos em matrizes aquosas

**PABLO RODRIGUES DE SOUZA**

Ilhéus

2016

**PABLO RODRIGUES DE SOUZA**

Produção e caracterização de bioadsorvente obtido da exúvia da larva de *Hermetia illucens* para aplicação na extração de corantes aniônicos em matrizes aquosas

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC – Campus Soane Nazaré, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Ivon Pinheiro Lôbo

Co-Orientadora: Miriam Sanae Tokumoto

Ilhéus

2016

S729

Souza, Pablo Rodrigues de.

Produção e caracterização de bioadsorvente obtido da exúvia da larva de *Hermetia illucens* para aplicação na extração de corantes aniônicos em matrizes aquosas / Pablo Rodrigues de Souza. – Ilhéus, BA: UESC, 2016.  
vi, 120f. : il. ; anexos.

Orientador: Ivon Pinheiro Lôbo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências e apêndices.

1. Química analítica. 2. Larvas de moscas. 3. Corantes. 4. Extração (Química). 5. Mosca soldado negra. I. Título.

CDD 543

PABLO RODRIGUES DE SOUZA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOADSORVENTE  
OBTIDO DA EXÚVIA DA LARVA DE HERMETIA ILLUCENS  
PARA APLICAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS  
EM MATRIZES AQUOSAS**

Ilhéus-BA, 16 de maio de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA:



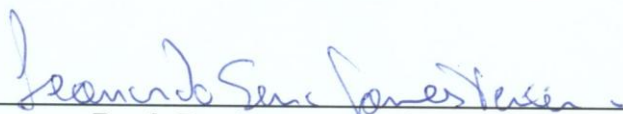
---

**Prof. Dr. Ivon Pinheiro Lôbo**  
Doutor em Química Analítica - UFBA  
Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC  
(Orientador)



---

**Prof. Dr. Daniel de Castro Lima**  
Doutor em Química Analítica - UFBA  
Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC



---

**Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira**  
Doutor em Química - UFBA  
Universidade Federal da Bahia – UFBA

## DEDICATÓRIA

Ao único Deus.

À minha esposa.

Aos meus pais.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me doar a vida, sua graça e capacidade intelectual.

À minha esposa Fernanda do Amor Divino Dias Del Rei, pelo incentivo, paciência e amor.

Aos meus pais, Damares e Jonoel, irmã e demais familiares, pela compreensão e apoio.

Ao professor doutor Ivon Pinheiro Lôbo pela orientação, apoio e exemplo como profissional e pessoa. À professora doutora Miriam Sanae Tokumoto pela co-orientação e apoio.

À banca avaliadora pela disponibilidade e contribuições, na pessoa do professor Dr. Daniel de Castro Lima e do professor Dr. Leonardo Sena G. Teixeira.

Aos colegas e amigos da GERLAB e dos laboratórios: BIOMA e LPQA. Assim como o professor Raildo Mota de Jesus pelo encaminhamento acadêmico, apoio e amizade.

Externo meus agradecimentos aos coordenadores abaixo listados, por garantirem acesso aos laboratórios para realização de análises: professor Dr. Arlicélio de Queiroz Paiva (LFMS), professor Dr. José Olímpio Souza Júnior (LQFS), professor Dr. José Augusto gomes Azevedo (LabNut), Rosenira Serpa da Cruz (BioMA), professor Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos (LaPIMA), professor Dr. Fermin De La Caridad Garcia Velasco e ao Dr. Francisco Heriberto Martinez Luzardo (CPqCTR), professor Dr. Raildo Mota de Jesus (LPQA), professor Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim (GerLab), e estender aos professores e colegas do PPGQuim.

Ao sr. Manuel A. E. Sánchez da Dairix Equipamentos Analíticos Ltda, pela realização das análises de Fluorescência de raios X.

## EPÍGRAFE

“Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca é que vem o conhecimento e o entendimento.

Ele reserva a verdadeira sabedoria para os retos.

Escudo é para os que caminham na sinceridade.”

Bíblia Sagrada Cristã - *Provérbios 2:6,7*

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....  | 9  |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....  | 11 |
| <b>LISTA DE TABELA</b> .....   | 13 |
| <b>RESUMO</b> .....  | 15 |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | 16 |
| <b>1. APRESENTAÇÃO</b> .....   | 17 |
| <b>1.1. Introdução</b> .....   | 17 |
| <b>1.2. Revisão da Literatura</b> .....  | 19 |
| 1.2.1. Adsorção .....  | 19 |
| 1.2.2. Quitina e quitosana .....   | 24 |
| 1.2.3. Mosca Soldado Negra .....   | 28 |
| <b>1.3. Justificativa</b> .....  | 32 |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | 35 |
| <b>2.1. Geral</b> .....  | 35 |
| <b>2.2. Específicos</b> .....  | 35 |
| <b>3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA EXÚVIA ORIGINADA DA LARVA HERMETIA <i>ILUCENS</i></b> .....   | 36 |
| <b>3.1. Materiais e metodologia</b> .....  | 36 |
| 3.1.1. Equipamentos e reagentes .....  | 36 |
| 3.1.2. Produção de exúvia da larva da MSN, <i>H. illucens</i> .....  | 37 |
| 3.1.3. Estudo da matéria prima .....   | 38 |
| <b>3.2. Resultados e Discussões</b> .....  | 43 |
| 3.2.1. Produção .....  | 43 |
| 3.2.2. Caracterização .....  | 43 |
| <b>3.3. Conclusões</b> .....   | 52 |
| <b>4. ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE SÓLIDO BIOADSORVENTE ORIGINADO DA <i>Hermetia illucens</i> L.</b> ..... | 53 |
| <b>4.1. Materiais e metodologia</b> .....  | 53 |
| 4.1.1. Equipamentos e Reagentes .....  | 53 |
| 4.1.2. Estratégias de preparo de amostra para fins de adsorção .....   | 54 |
| <b>4.2. Resultados e Discussões</b> .....  | 59 |
| 4.2.1. Tratamento a partir da reação de desmineralização .....   | 60 |
| 4.2.2. Tratamento a partir da reação de desacetilação .....  | 64 |
| 4.2.3. Equilíbrio de adsorção, cinética e termodinâmica .....  | 69 |



|  |            |
|--|------------|
| 4.2.4. Performance de adsorção do sólido produzido pós reação de desacetilação com aquecimento dielétrico, frente à quitosana comercial..... | 82         |
| 4.2.5. Reutilização do sólido produzido pós reação de desacetilação com aquecimento dielétrico.  | 84         |
| <b>4.3. Conclusões.....</b>  | <b>87</b>  |
| <b>5. CONCLUSÕES GERAIS.....</b>   | <b>88</b>  |
| <b>6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>  | <b>89</b>  |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <b>90</b>  |
| <b>APÊNDICE A .....</b>  | <b>104</b> |
| <b>APÊNDICE B .....</b>  | <b>112</b> |
| <b>APÊNDICE C .....</b>  | <b>115</b> |
| <b>ANEXO .....</b>   | <b>120</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AATCC: American Association of Textile Chemists and Colourists

AB: Azul de Bromofenol

ANOVA: Análise de variância

ASA: Amostra seca ao ar

ASE: Amostra seca em estufa

CI: Colour Index

DRX: Difração de raios X

DTA: Análise térmica diferencial

EDM: Exúvia desmineralizada

EDXRF: Fluorescência de raios X com energia dispersiva

FAAS: Espectrômetro de absorção atômica com chama

FRX: Fluorescência de raios X

GD: Grau de desacetilação

ICP-OES: Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

ICSD: Inorganic crystal structure atabase

LMSN: Larva da mosca soldado negra

MM: Matéria mineral

MO: Matéria orgânica

NT: Nitrogênio total

RMN: Ressonância magnética nuclear

RSD: Desvio padrão relativo

SBMW: Sólido bioadsorvente pós desacetilação por aquecimento dielétrico

SBRT: Sólido bioadsorvente pós desacetilação por aquecimento resistivo

SDC: Society of Dyers and Colourists

TGA: Análise termogravimétrica

WDXRF: Fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda

$\Delta G$ : Variação da Energia livre de Gibbs

$\Delta H$ : Variação da Entalpia

$\Delta S$ : Variação da Entropia

- $C_0$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ): Concentração inicial de adsorvato em solução
- $C_f$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ): Concentração final de adsorvato em solução
- $C_e$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ): Concentração de adsorvato no equilíbrio
- $q_e$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Quantidade adsorvida no equilíbrio (experimental)
- $q_{e, \text{cal}}$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Quantidade adsorvida no equilíbrio (calculado)
- $q_t$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Quantidade adsorvida no instante  $t$
- $q_m$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Máxima adsorção na monocamada
- $t$  (minutos): tempo
- $R^2$ : Coeficiente de determinação
- $K_1$  ( $\text{Lmin}^{-1}$ ): Constante da velocidade de adsorção da equação de pseudo 1ª ordem
- $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): Constante da velocidade de adsorção da equação de pseudo 2ª ordem
- $K_{\text{DIF}}$  ( $\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ): Constante de difusão intrapartícula
- $K_A$ : Constante de velocidade de adsorção da equação de Bangham
- $a$ : Parâmetro de Bangham
- $h$  ( $\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): taxa de adsorção inicial
- $I$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula
- $m$  (mg): massa do adsorvente
- $R$  ( $\text{kJmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ): Constante universal dos gases
- $K_L$  ( $\text{Lmg}^{-1}$ ): Constante da equação de Langmuir
- $R_L$ : Fator de separação da equação de Langmuir
- $K_F$  ( $\text{mgg}^{-1} \text{mgL}^{-1/n}$ ): Constante da capacidade adsortiva
- $n_F$ : Constante de intensidade de adsorção de Freundlich
- $K_E$  ( $\text{Lmg}^{-1}$ ): Constante da equação de Elovich
- $K_{\text{DR}}$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ): Constante da equação Dubinin–Radushkevich
- $q_s$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ): Capacidade teórica de adsorção

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1- Representação da estrutura molecular primária da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c). .....  | 25 |
| Figura 2- Produção de quitosana a partir de hidrólise básica da quitina. ....  | 27 |
| Figura 3 - Ilustração tipo desenho linear da (A) mosca Soldado Negra na fase adulta, (B) larva e (C) pupa. ....  | 29 |
| Figura 4 - Corantes aniônicos (A) Cl ácido amarelo 1 e (B) Cl direto amarelo 12. ....  | 32 |
| Figura 5 - Processo de digestão, destilação com formação de borato de amônio e titulação, com formação de cloreto de amônio.....   | 40 |
| Figura 6 - Curvas TGA-DTA das amostras de exúvia da MSN.....   | 49 |
| Figura 7 – (A) Difratoograma de raios X da exúvia; (B) Padrão de DRX da quitina originada de camarão e (C) Padrão de DRX de carbonato de cálcio. ....  | 50 |
| Figura 8 - Espectro na região do infravermelho obtido da exúvia MSN.....   | 51 |
| Figura 9 - Fluxograma geral das etapas propostas para execução do trabalho.....  | 54 |
| Figura 10 - Tratamento da exúvia a partir de reação de desacetilação por (A) aquecimento resistivo e (B) aquecimento dielétrico, utilizando sistema de refluxo.....  | 56 |
| Figura 11 - Representação do fenômeno de adsorção através da interações eletrostáticas na interface $\alpha\beta$ , entre moléculas de corante (A) e da exúvia desmineralizada (B) .....   | 60 |
| Figura 12 - Porcentagem de remoção de cálcio (eixo y) na amostra de exúvia pós desacetilação, em função da concentração de HCl em molL <sup>-1</sup> (eixo x). ....  | 63 |
| Figura 13 - Difratoograma de raios X das amostras de exúvia in natura e exúvia desmineralizada (EDM).....  | 63 |
| Figura 14 – (a) Espectro de infravermelho, a partir de reflectância difusa atenuada, para quitosana comercial (QTO-C), exúvia e sólido pós desacetilação por aquecimento resistivo (SBRT). Com regiões ampliadas entre (b) 4000-2400 cm <sup>-1</sup> e (c) 2000-500 cm <sup>-1</sup> . .... | 64 |
| Figura 15 - Espectro na região do infravermelho, a partir de reflectância difusa atenuada, obtido do sólido submetido a reação de desacetilação por aquecimento dielétrico. ....   | 67 |

- Figura 16 - Efeito da variação de pH na quantidade adsorvida do corante Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>), pelo sólido SBMW (20 mg), no período de 1 hora de reação ..... 70
- Figura 17- Efeito da variação da dosagem do sólido SBMW na porcentagem de remoção do corante Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>) em pH4, no período de 1 hora de reação. . 70
- Figura 18 - Efeito do tempo de contato na adsorção do Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>) em pH4, pelo sólido SBMW (20 mg)..... 72
- Figura 19 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW, em três temperaturas: 303, 313 e 323 K..... 75
- Figura 20 – Gráfico de ln K<sub>L</sub> versus 1/T obtido da adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW. .... 80
- Figura 21 - Avaliação da porcentagem de remoção do bioadsorvente SBMW e da quitosana a partir da variação de pH da solução do corante azul de bromofenol..... 84
- Figura 22 - Porcentagem de remoção do corante Azul de Bromofenol pelo sólido SBMW a partir de repetidos processos de adsorção. Volume de 20 mL de uma solução de 200 mg.L<sup>-1</sup> de Azul de bromofenol. .... 85

## LISTA DE TABELA

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Comparação entre adsorção química e física. ....   | 21 |
| Tabela 2 - Análise de matéria seca para exúvia in natura. ....  | 43 |
| Tabela 3- Teor de matéria mineral na exúvia in natura. ....   | 44 |
| Tabela 4- Teores de matéria orgânica da exúvia da MSN.....  | 45 |
| Tabela 5 - Resultado da análise semi-quantitativa na amostra de exúvia, expresso como porcentagem de massa. ....  | 46 |
| Tabela 6 - Determinação de porcentagem de nitrogênio total na amostra de exúvia.....  | 47 |
| Tabela 7 - Concentração de cálcio e magnésio na amostra de exúvia após reação de desmineralização. ....   | 61 |
| Tabela 8 - Concentração de corante azul de bromofenol após adsorção com sólido em pó da exúvia, com avaliação em pH 6.....  | 61 |
| Tabela 9- Concentração média de cálcio nas amostras após desmineralização. ....   | 62 |
| Tabela 10 – Quantidade de corante adsorvido pelas amostras submetidas a diferentes tempos de reação de desacetilação.....   | 65 |
| Tabela 11 - ANOVA de fator único para amostras pós desacetilação com variação de tempo de reação de 6 e 8 horas.....  | 66 |
| Tabela 12 - Teste-T: para as amostras submetidas à desacetilação, com período de reação de 6 e 8 horas, presumindo variâncias diferentes.....   | 67 |
| Tabela 13 - Quantidade de corante adsorvido pelas amostras submetidas a variação de aquecimento na reação de desacetilação. ....  | 68 |
| Tabela 14 - Teste-T: para os experimentos submetidos a variação na dosagem de sólido SBMW, com massa adicionada de 20 e 40 mg, presumindo variâncias diferentes. Concentração e volume de corante fixos: 200 mgL <sup>-1</sup> e 20 mL..... | 71 |
| Tabela 15 – ANOVA de fator único para amostras do sólido SBMW com variação de tempo de contato com o corante azul de bromofenol.....  | 73 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 16 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.....  | 73 |
| Tabela 17 - Constantes das isotermas na adsorção do corante Azul de Bromofenol pelo sólido SBMW e parâmetros estatísticos.....  | 77 |
| Tabela 18 - Quantidade máxima removida de corante por sólidos de quitosana. ....  | 78 |
| Tabela 19 - Parâmetros da equação de Lagmuir determinador a partir dos dados experimentais de ensaios de adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.....                   | 79 |
| Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.....   | 81 |
| Tabela 21 - ANOVA de fator único para valores de energia de Gibbs calculadas a partir de ensaios de adsorção com variação de temperatura. ....  | 82 |
| Tabela 22 - Efeito da variação do pH da solução do corante azul de bromofenol sobre a solubilidade e porcentagem de corante removido, pelo sólido SBMW e pela quitosana comercial. .... | 83 |
| Tabela 23 - ANOVA de fator único para avaliação da similaridade dos valores de porcentagem de remoção entre os testes de reutilização. ....   | 86 |

## RESUMO

A humanidade tem lançado grande quantidade de resíduos ao meio ambiente, com destaque para a indústria têxtil, que produz em média 18 mil m<sup>3</sup> por dia de efluentes com altos teores de corantes, que não são biodegradáveis e podem apresentar ou gerar produtos com significativa toxidez. Os métodos de adsorção empregando adsorventes de matérias-primas alternativas têm sido explorados para remoção de corantes, a exemplo da quitosana, que é um biopolímero de baixa toxicidade, biodegradável, biocompatível e pode ser obtido com baixo investimento. Porém deficiências mecânicas e solubilidade em meio ácido têm limitado as aplicações utilizando esta matéria prima, direcionando novas estratégias para seu uso. Devido a importância desse biopolímero, este trabalho propôs produzir e investigar a exúvia da larva da mosca soldado negra, *Hermétia illucens Linnaeus*, como matéria prima para produção de bioadsorvente contendo quitosana. A criação das larvas em gaiola, possibilitou a obtenção da exúvia para continuidade do estudo. As amostras de exúvia foram caracterizadas por análise de Matéria seca (MS) 93,1%, Matéria mineral (MM) 36,7%, Matéria orgânica (MO) 63,3%, Nitrogênio total (NT) 6,4%. As técnicas de Fluorescência de raios X (FRX), Espectrometria de absorção atômica com chama foram utilizadas para avaliação elementar. Adicionalmente, análises térmicas (TG e DTA), Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia na região do Infravermelho, permitiram a identificação dos principais grupamentos e espécies químicas presentes na exúvia. Na reação de desacetilação, empregou-se solução alcalina e dois tipos de aquecimento: resistivo (RT) e dielétrico (MW). O sólido bioadsorvente tratado por aquecimento dielétrico (SBMW) apresentou maior eficiência na adsorção do corante azul de bromofenol (AB), empregado como molécula modelo. Neste estudo, a quantidade máxima adsorvida do corante foi de 503,52 mgg<sup>-1</sup>, segundo modelo de Langmuir. Os experimentos foram realizados utilizando pH 4, pois esta condição gerou maior eficácia na adsorção do corante (AB). O equilíbrio de adsorção se deu a partir de vinte minutos de contato entre adsorvente e o corante. O mecanismo de adsorção e etapas controladoras do processo foram modeladas pela equação de Lagergren de pseudo primeira ordem, admitindo um valor de q<sub>e</sub> igual a 192,93 mgg<sup>-1</sup>. O processo de adsorção foi avaliado como exotérmico e espontâneo. Neste sentido, é possível identificar este material como alternativo na utilização de carvão ativo, visto que possui grande potencial para aplicações industriais, principalmente no tratamento de rejeitos líquidos. Possui caráter verde, pois além de ser de origem renovável, pode ser reutilizado por, no mínimo, cinco ciclos, sem perda significativa da eficiência de adsorção.

Palavras-chaves: Aproveitamento de biomassa, Adsorção, Indústria têxteis, Mosca soldado negro.



## ABSTRACT

Humanity has released great volume of waste in the environment, especially from textile industry, which produces an average of 18,000 m<sup>3</sup> per day of wastewater with high levels of dyes which are not biodegradable and can present or generate products with significant toxicity. Adsorption methods employing adsorbents of alternative raw materials have been exploited for dye removal, for example chitosan, which is a biodegradable, biocompatible, low toxicity biopolymer and can be obtained with low investment. However, mechanical deficiencies and acid solubility have limited the applications using this raw material, directing new strategies for its use. Due to the significance of this biopolymer, this work proposed to produce and investigate the exudate of the larva of the black soldier fly, *Hermetia illucens* Linnaeus, as raw material for the production of bioadsorbent containing chitosan. The creation of caged larvae made it possible to obtain the exuviae for the continuity of the study. The exudate samples were characterized by analysis of dry matter (DM) 93.1%, mineral matter (MM) 36.7%, organic matter (OM) 63.3%, total nitrogen (NT) 6.4%. As X-ray Fluorescence (FRX) techniques, flame atomic absorption spectrometry was used for elemental evaluation. In addition, thermal analyzes (TG and DTA), X-ray diffraction (XRD) and Spectroscopy in the Infrared region allowed the identification of the clusters and chemical products present in the exuvia. In the deacetylation reaction, alkaline solution and two types of heating were used: resistive (RT) and dielectric (MW). The biosorbent solid treated by dielectric heating (SBMW) showed greater efficiency in the adsorption of the blue dye of bromophenol (AB), used as a model molecule. In this study, the maximum adsorbed amount of dyes was 503.52 mgg<sup>-1</sup>, according to the Langmuir model. The experiments were carried out using pH 4, as this condition generated higher efficiency in dye adsorption (AB). The adsorption equilibrium occurred after twenty minutes of contact between adsorbent and dye. The adsorption mechanism and the process control stages were modeled by the pseudo first order Lagergren equation, assuming a value of  $q_e$  equal to 192.93 mgg<sup>-1</sup>. The adsorption process was evaluated as exothermic and spontaneous. In this sense, it is possible to identify this material as an alternative in the use of activated carbon, since it has great potential for industrial applications, mainly in the treatment of liquid tailings. It has a green character, as it is renewable, can be reused for at least five cycles, without significant loss of adsorption efficiency.

Keywords: Biomass utilization, Adsorption, Textile industry, Black soldier fly.

## 1. APRESENTAÇÃO

### 1.1. Introdução

O desenvolvimento das cidades a partir do êxodo rural, revolução industrial, impulsionaram o crescimento da economia nas sociedades, que por consequência provocou aumento do consumo de recursos ambientais (ISIKLI; USTUNDAG; CEVIKCAN, 2015; PORTELA; VERSENTINI, 1998). A taxa de crescimento da população mundial ainda se mantém relevante, com previsão de acréscimo de 2,4 bilhões de pessoas até 2040 (UNITED NATIONS, 2014). O alto consumo de diversos insumos naturais têm gerado problemas como aumento da poluição e degradação de ecossistemas. (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION; NATIONS, 2012; HADDELAND et al., 2014).

A água é um insumo natural não renovável, essencial à manutenção da vida no planeta, pois grande parte das reações bioquímicas nos organismos acontecem em meio aquoso (BASIM et al., 2012; GIRÃO et al., 2007; PEREIRA; ALVES, 2007). Do total de água encontrada na natureza, apenas 0,62% é facilmente disponível para consumo humano (SHARMA, 2015). A interferência urbana e principalmente industrial sobre os sistemas aquáticos gera graves consequências, causando desregulação no bioma, eutrofização, risco de letalidade dos organismos e princípios de escassez (GHIGLIERI et al., 2009; KHOO; LIM; TAN, 2010; UN-HABITAT et al., 2010).

Dentre os diversos setores industriais, o têxtil se destaca pela produção de resíduos líquidos, com processos ineficientes de tingimento que demandam o uso de pigmentos e mais de 8 mil corantes sintéticos (OLIVEIRA, 2003; SOUZA, 2013). Estima-se que na fabricação de ~1 kg de produto têxtil são utilizados até 150 m<sup>3</sup> de água, com consequente geração de efluentes (GHALY et al., 2014). É estimada uma descarga de resíduos de 21 milhões de m<sup>3</sup> por dia (SAMAD; AHMED; GULZAR, 2015).

Corantes em corpos d'água provocam restrição de passagem de luz, inibição de processos fotossintéticos, são tóxicos para microrganismos, inibindo crescimento, e para diversos animais do ecossistema aquático. Corantes podem sofrer degradação em solução, por via biológica ou fotoquímica, formando produtos altamente tóxicos e mais nocivos que os de origem (SANCHEZ-PRADO et al., 2006). Muitos corantes também causam problemas à saúde humana, com efeitos alérgicos, hemorrágico, causam danos aos rins, cérebro, sistema nervoso central, provocam câncer, dentre outros (HASSANI et al., 2014).

Existem várias tecnologias para remoção de poluentes em água, dentre elas, a adsorção se destaca pela eficácia nos processos de remediação de águas contaminadas (SABNIS, 2010). A utilização de um adsorvente que conduza a melhores resultados, ambiental, social e econômico é de extrema importância. Nesse sentido, o emprego de adsorventes de origem natural pode ser uma solução atrativa, dentre eles argila, coprodutos de resíduos agrícolas, microrganismos, alguns biopolímeros, a exemplo da celulose, quitosana e derivados. (LANG, 2009; SHARMA, 2015).

A quitosana é um polímero natural, geralmente extraída de crustáceos. Como adsorvente, apresenta vantagens como, baixos custos de obtenção, uma vez que é originária de coprodutos, assim como, reduzido gasto energético na produção (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Adsorventes de quitosana apresentam eficácia na remoção de diversos analitos, porém, períodos com baixo abastecimento de matéria prima, além de instabilidade em meio ácido, limitam as aplicações utilizando este material (GUPTA et al., 2013; JUANG; TSENG, 1996).

Fontes alternativas de quitosana têm sido pesquisadas, assim como métodos mais robustos que sejam efetivos no processo de adsorção de corantes, a exemplo da reticulação e síntese de materiais híbridos com quitosana (DIENER et al., 2009). Diante do problema, este trabalho sugere o uso do exoesqueleto originado da larva da mosca soldado negra, *Hermetia illucens*, como bioadsorvente contendo quitosana para remoção de corantes aniônicos em meio aquoso.

## 1.2. Revisão da Literatura

### 1.2.1. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície, que ocorre entre fases, dentre elas gás-sólido, líquido-sólido, líquido-gás. Quando há contato entre duas fases imiscíveis, a concentração de uma substância em uma fase é maior na interface do que no seu interior. O acúmulo dessa substância na superfície de outra fase é denominado adsorção (MASEL, 1996).

A adsorção ocorre espontaneamente, com a diminuição da energia livre superficial, e perda de graus de liberdade das moléculas adsorvidas, evidenciada pela diminuição da entropia. O fenômeno de adsorção pode ser explicado termodinamicamente através da energia de Gibbs na equação 1:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Equação 1})$$

Dada uma condição de equilíbrio, em um sistema não ideal, esta reação pode ser representada pela seguinte equação 2:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia de Gibbs padrão e  $K_a$  é o quociente apropriado das atividades no equilíbrio. Sendo  $\Delta G^\circ$  uma função de T e p, e  $K_a$  uma função somente de T. As atividades têm a forma  $a_i = \gamma_i m_i$ , logo:

$$K_a = K_\gamma K_m \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $K_\gamma$  e  $K_m$  são os quocientes das atividades e das molaridades, sendo ambos dependentes da composição do sistema. Em situações reais nas quais a solução é diluída, todos os  $\gamma$  se aproximam da unidade, então,  $K_\gamma$  tende a um e  $K_m$  para  $K_a$ .

A avaliação destes parâmetros termodinâmicos de adsorção se torna importante à medida que são correlacionados à performance de adsorção de acordo com a variação térmica, permitindo analisar comportamentos como a espontaneidade do processo de adsorção, a afinidade do adsorvente frente ao adsorvato, a natureza da adsorção, dentre outros.

A capacidade de adesão das substâncias sobre uma interface, dependente das propriedades das fases envolvidas. As possibilidades de concentração de moléculas, torna a adsorção importante em diversas aplicações, como na cromatografia, catálise, além de processos industriais, como a purificação, pois ainda pode apresentar seletividade (ELWAKEEL et al., 2016; LIU et al., 2014).

Após o estabelecimento do fenômeno de adsorção, o adsorvente permanece exercendo influência sobre a substância (adsorvato) através da ação de forças de natureza química, tais como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de London ou Van der Waals. A depender das forças de ligação que envolvem o processo, a adsorção pode ser classificada como química (quimissorção), física (fisissorção) ou interação em função dos dois anteriores.

A adsorção física é descrita quando ocorre atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem quaisquer alterações atômicas ou moleculares nas espécies concentradas. Na fisissorção, o equilíbrio é estabelecido rapidamente, há predominância de forças equivalentes à de Van der Waals, apresenta longo alcance, o que ocasiona um aprisionamento das substâncias, apesar da baixa intensidade. Os calores de adsorção são baixos, equiparando-se ao calor de vaporização do adsorvato (CIOLA, 1981).

A adsorção química é originada de interações nas quais elétrons de interface se reorganizam e a forma dos orbitais são modificadas, como nas reações químicas. Estes processos podem ocorrer de forma parcial, ocasionando apenas deformações dos orbitais. Em geral, os processos são exotérmicos e irreversíveis.

Quando substâncias adsorvidas reagem quimicamente com a superfície do adsorvente, há liberação de calor de adsorção ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) de magnitude superior ao da fisissorção. A adsorção química pode apresentar formação e rompimento de ligações, com calores envolvidos que podem chegar até  $400 \text{ kJmol}^{-1}$  (CASTELAN, 2012). A síntese das propriedades desses dois tipos de adsorção, pode ser visualizado na Tabela 1.

A adsorção por sólidos é bastante efetiva, porém apresenta grande número de fatores que influenciam diretamente na retenção de moléculas. O processo de adsorção é relacionado à tensão superficial das soluções e à sua intensidade. Também pode ser acentuada a depender da temperatura, natureza do adsorvato, natureza do adsorvente, dentre elas porosidade, tamanho de partícula, pressão do gás ou concentração da substância na fase aquosa.

As propriedades estruturais dos adsorventes, como quantidade, tamanho e distribuição dos poros, podem ser relacionadas à área superficial disponível, pois alteram as características adsorptivas dos sólidos. A área superficial específica dada em  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , em geral, indica que quanto maior for a superfície disponível, mais intensa será a adsorção. No entanto, a área superficial exposta pelo adsorvente pode não ser diretamente proporcional à sua atividade, devido aos efeitos estéricos (CIOLA, 1981).

Tabela 1 - Comparação entre adsorção química e física.

| Características     | Física   | Química   |
|---------------------|--|---|
| Calor de adsorção   | Unidades em quilojoule.  | Variação em até centenas de quilojoule.                                   |
| Interação           | Conservação da natureza do adsorvato.  | Transformação do adsorvato.   |
| Influência          | Quantidade adsorvida possui maior dependência sobre o adsorvato.                         | Quantidade adsorvida possui dependência sobre o adsorvato e o adsorvente. |
| Temperatura         | Adsorção considerável é limitada à temperatura abaixo do ponto de ebulição do adsorvato. | Adsorção pode ser apreciável em temperaturas elevadas.                    |
| Energia de ativação | Energia de ativação baixa.   | Energia de ativação elevada.  |
| Cobertura           | Adsorção em mono e multicamadas.   | Adsorção em monocamadas.  |
| Reversibilidade     | Reversível   | Geralmente irreversível   |

Fonte: MASEL, 1996; SCHMAL, 2011 (*modificado*)

A adsorção geralmente envolve fases com características eletrolíticas, que podem apresentar caráter ácido ou básico. As reações envolvidas neste fenômeno são dependentes da relação entre as constantes de dissociação das espécies em solução (VOGEL et al., 1992). A interação entre moléculas e solventes ionizantes, afetam diretamente o equilíbrio das reações, a exemplo da água e da amônia:



Os mecanismos de adsorção também são parâmetros importantes, pois associam as etapas controladoras do processo, que podem ser através de transferência de massa e até reações químicas. Os parâmetros cinéticos permitem determinar a velocidade das etapas, que são correlacionados com a energia de ativação e temperatura, no processo de adsorção (LUO et al., 2015; SADA; KUMAZAWA; BUTT, 1976). Estes parâmetros norteiam aplicações de

remoção em escala na indústria (FENG et al., 2015; XIA; MONTEIRO-RIVIERE; RIVIERE, 2010).

Cada mecanismo de adsorção apresenta fases e taxas de transferências distintas, os parâmetros cinéticos auxiliam na aquisição dessas informações. Desta forma, o tempo necessário para remoção de contaminantes, quantidade adsorvida, além de tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido podem ser estudados. Modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para descrever de maneira mais completa eventuais processos de adsorção desconhecidos, complementando dados termodinâmicos, que em geral descrevem o estado final do sistema (YOON et al., 2014).

A equação de Lagergren, pseudo primeira ordem, é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de substâncias em soluções líquidas por sólidos, assim como a equação de Ho e McKay, pseudo segunda ordem. Se o processo de adsorção for realizado através de difusão intraparticular, as equações anteriores não podem ser utilizadas, sendo necessários utilizar outros modelos. Muitos estudos têm sido realizados para investigar a cinética de processos de adsorção de poluentes em sistemas aquáticas, a exemplo de remoção de corantes em meio aquoso (DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2010; SHAKER, 2015; SOUMIA; PETRIER, 2016).

A adsorção não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e dessorvidas. Esse equilíbrio é uma função da temperatura (ATKINS; PAULA, 2002). O princípio de Le Chatelier mostra como a mudança de temperatura ou pressão afeta o valor de equilíbrio de avanço ( $\xi_e$ ) de uma reação. A expressão a seguir descreve quantitativamente esta relação de dependência do avanço da reação no equilíbrio sob influência da variação de temperatura (T), a pressão constante (p):

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{T G_e} \quad (\text{CASTELAN, 2012}). \quad (\text{Equação 6}),$$

sendo  $\Delta H$ , Entalpia e  $G_e$  a Energia livre de Gibbs no equilíbrio. Este princípio ainda prevê que, em certas faixas de temperatura, a introdução de calor no sistema provoca diminuição na quantidade adsorvida.

A natureza da superfície do sólido é um fator que se relaciona com a variação térmica nos processos de adsorção. Sob condições térmicas específicas, a interação da superfície de um sólido que apresenta valências livres com um adsorvato, pode resultar na formação de

ligações químicas, característica do fenômeno de quimissorção. A alta porosidade também pode interferir nas relações térmicas, visto que sólidos com esta característica podem apresentar adsorção de alta extensão.

Sob temperatura específica, a relação de equilíbrio entre a concentração de uma determinada substância na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes é dada por modelos de isotermas. As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e suas interpretações. Quando o equilíbrio é estabelecido, uma quantidade definida de adsorvato está presente no adsorvente, e as relações que governam este processo são representadas através desses modelos matemáticos (FOO; HAMEED, 2010).

Alshabanat e colaboradores estudaram a remoção do corante violeta de metila em solução aquosa, a partir de filtro de tamareira com modelagem dos dados experimentais através da equação de Langmuir (ALSHABANAT; ALSENANI; ALMUFARIJ, 2013). Este modelo prevê uma representação simples, na qual a superfície do sólido contém um número fixo de sítios de adsorção, a espécie adsorvida não interage entre si, porém em um sítio, em monocamada, sendo a adsorção reversível. Os sítios apresentam equivalência energética e as forças de atração intermolecular diminuem rapidamente com a distância (LANGMUIR, 1916).

Pesquisas têm sido realizadas aplicando a técnica de adsorção em conjunto com diferentes modelos de isotermas, para interpretação dos dados (JUANG; WANG; LEE, 2006; RANGABHASHIYAM et al., 2014). Os modelos são aplicados a partir das suas implicações, como o modelo de Freundlich que descreve a adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas, em superfícies heterogêneas. Outro modelo é o de Dubinin-Radushkevich que é dependente da temperatura, já o modelo de Elovich, propõe o aumento exponencial de sítios de adsorção a partir do início da adsorção, o que implica em multicamada.

A adsorção é correlacionada com as propriedades estruturais dos adsorventes, pois estes condicionam os mecanismos e taxas de adsorção. Neste sentido, alguns adsorventes como carvão ativo, sílica gel, resinas de troca iônica, são comumente utilizados, para aumento da performance da técnica (ALOTHMAN et al., 2015; HASSANI et al., 2014; PIS, 1998). A exemplo da utilização adsorventes de carvão ativo, modificados físico-quimicamente, para tratamento de efluentes contendo corantes, produtos farmacêuticos e outros resíduos (HU et al., 2016; NABIL; EL-MALLAH; MAHMOUD, 2014; PENG et al., 2014). Todavia, a



produção e a implementação de sistemas contendo estes adsorventes requer alto investimento financeiro, restringindo a aplicação na indústria.

Pesquisas têm direcionado esforços para propor métodos de adsorção alternativas, com utilização de fontes naturais, menos onerosas, que demandem menos energia e que apresentem eficácia (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Estudos apontam o emprego de biomassa como fonte natural para produção de novos adsorventes (LIMA et al., 2007; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; SALLEH et al., 2011). Dentre outras fontes, a quitosana é um biopolímero natural potencial para criação de novas tecnologias de adsorção (AGOSTINI DE MORAES et al., 2013; CHETHAN; VISHALAKSHI, 2013; LIU; BAI, 2014; SILVA et al., 2010; VERMA; GUPTA, 2015).

### 1.2.2. Quitina e quitosana

Compostos orgânicos naturais que apresentam grande potencial de aplicação na indústria, têm sido objeto de diversas pesquisas científicas (SILVA; KÁTIA; FERREIRA, 2006). A quitina e a quitosana são moléculas que apresentam biodegradabilidade, segurança ambiental, segurança alimentar, biocompatibilidade, possibilidades de modificação estrutural, etc. As vantagens econômicas são relevantes pois são obtidas a baixo custo e podem ser encontradas com grande disponibilidade, características que geram aumento continuidade nas investigações (DIAS et al., 2013).

A quitina (Figura 1b) é um polissacarídeo abundante na natureza. Apresenta unidades de dissacarídeo, formada por 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose unidos por ligação glicosídica do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , assemelhando-se com a estrutura da celulose (Figura 1a) que apresenta grupamento hidroxila na posição dois no anel. (BATTISTI et al., 2008).

Quitosana é um derivado da quitina, obtido a partir da reação de desacetilação. A quitosana (Figura 1c) apresenta predominância do monômero 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose, sendo unido na cadeia por ligação do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  (HONGPATTARAKERE; RIYAPHAN, 2008).

A expressiva produção de quitina como biopolímero, é justificada pela grande quantidade de animais de diversas classes que sintetizam esta molécula, como artrópodes, cnidários, anelídeos, zigomicetos, dentre outros. Geralmente este biopolímero é aproveitado como co-produto de matérias primas utilizadas na indústria alimentícia. A produção total de

quitina é promovida pela aquisição de resíduos de siri, caranguejo, camarão, que são disponíveis a baixo custo, para separação deste polímero. (DASH et al., 2011; KHAN; BADSHAH; AIROLDI, 2011).

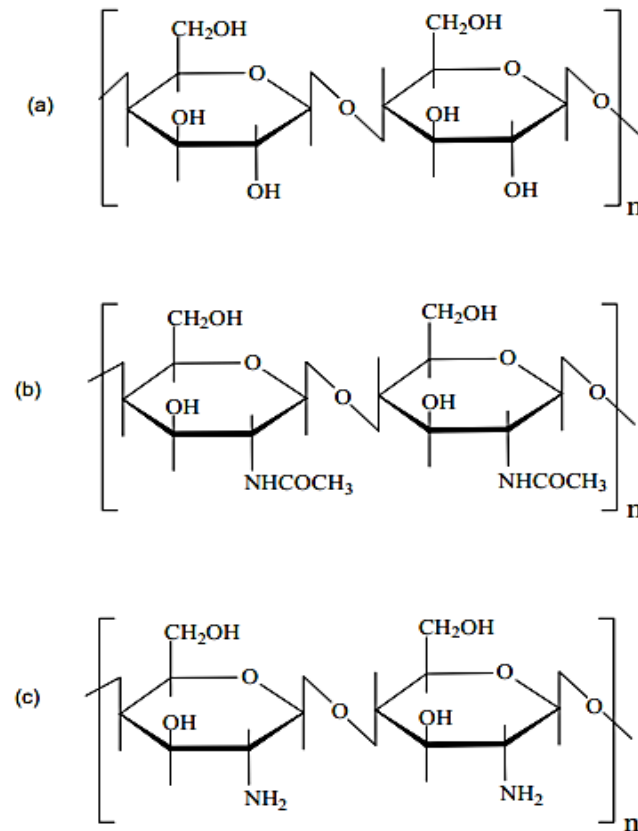


Figura 1- Representação da estrutura molecular primária da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c). *Fonte: (SANTOS, 2004)*

Desvantagens também são citadas para essas matérias primas, como incerteza de abastecimento, estocagem, preparo de amostra. As altas concentrações de minerais, como carbonato de cálcio, que podem chegar a 55% da massa seca, podem fazer com que os tratamentos de extração sejam mais agressivos (MATHUR; NARANG, 1990). Logo, para evitar problemas de baixa oferta temporal, outras fontes potenciais devem ser investigadas, como resíduos da carneicultura, estruturas de insetos, dentre outros (ASSIS; BRITTO, 2008).

Insetos têm sido alvo de estudo como fonte alternativa para obtenção de quitina e quitosana. Extrações foram realizadas na exúvia da larva do bicho-da-seda (*Bombyx mori*), algumas espécies de abelha como a *Apis mellifera*, *Bombus terrestris*, cigarras (*Cicada orni*), formigas, baratas, escorpião, contendo de 5-25% de quitina na massa corporal seca

(CAUCHIE et al., 2002; MAJTÁN et al., 2007; MATHUR; NARANG, 1990; NEMTSEV et al., 2004; PAULINO et al., 2006; SAJOMSANG; GONIL, 2010; ZHANG et al., 2000).

A quitina possui estrutura linear, ordenada como microfibras geralmente cristalina. Quando isolada, é um pó branco amarelado, praticamente insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e soluções alcalinas. Frente a ácidos minerais concentrados sofre despolimerização, com a quebra das ligações glicosídicas. Também é solúvel em soluções de LiCl/dimetilacetamina e N-metil-2-pirrolidona.

A quitosana isolada é um pó branco-bege, praticamente insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos, porém, bastante solúvel em ácidos diluídos. Em geral, possui uma superfície regular com grãos de diferentes tamanhos e formas, distribuídos aleatoriamente, e praticamente não são observados poros em sua estrutura (SANTOS, 2004). O nulo ou baixo número de poros, assim como o reduzido tamanho de poro, pode provocar impedimento de penetração na estrutura interna deste copolímero.

Novos materiais de quitosana têm sido propostos não apenas utilizando ligações químicas, mas também através de manipulação da estrutura superficial. Pesquisadores produziram membranas macroporosas de quitosana, utilizando etilenoglicol diglicidil como agente reticulante, para separação proteica (ZENG & RUCKENSTEIN, 1998). Pesquisadores empregaram óleo para produção de um sólido nanoporoso de quitosana (LIU et al., 2005)

A presença de grupos amino na estrutura, confere à molécula características de base fraca, frente a outros polissacarídeos, o que também caracteriza sua solubilidade. Quando há dissolução, ligações intermoleculares e ligações entre cadeias são quebradas, desdobrando as cadeias e diminuindo a cristalinidade, formando polieletrólitos solúveis. Devido à protonação desses grupos em meio ácido, cargas positivas são distribuídas ao longo de suas cadeias, conferindo um pKa aparente entre 5,5 e 6,5 (KHAN, 2011).

Industrialmente, a quitosana é produzida a partir de reação de desacetilação. Esta reação é caracterizada pela presença de solução concentrada de hidróxido de sódio que promove hidrólise alcalina na molécula, via processo termoquímico, removendo grupamentos acetila, que resulta na formação de grupos amina, ilustrado na Figura 2. O polímero formado é termodinamicamente estável em condições normais de temperatura e pressão e apresenta caráter catiônico em soluções ácidas.

A quitina sofre influência de alguns parâmetros na reação de desacetilação, que estabelecem as características finais da quitosana. Alguns fatores são mais citados como tempo, temperatura e concentração da solução alcalina. A alteração nas condições experimentais nesta reação promove diferença nas propriedades intrínsecas da quitosana, como grau de desacetilação, viscosidade e massa molar (OLIVEIRA, 2006).

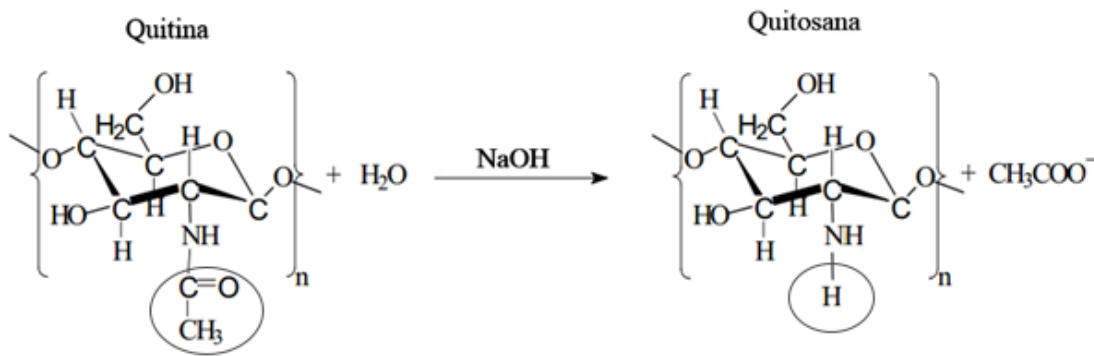
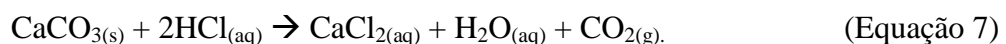


Figura 2- Produção de quitosana a partir de hidrólise básica da quitina. *Fonte: KHAN, 2011. (modificado)*

A obtenção de quitina consiste em três etapas majoritárias (desmineralização, desproteíntização e despigmentação). Para a produção de quitosana a etapa é denominada desacetilação, esquematizada no Anexo 1. A desmineralização consiste na remoção de minerais associada à aplicação de ácidos, e a concentração do ácido utilizado será diretamente proporcional ao conteúdo mineral da matéria prima, sendo os produtos da reação cloreto de cálcio e dióxido de carbono, como segue na Equação 7.



A etapa de desproteíntização segue com utilização de uma base diluída, e visa a remoção de proteínas no sólido. A etapa de despigmentação pode ser realizada a partir de reagentes variados, a exemplo de NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta última etapa serve para remoção dos pigmentos e dos odores oriundos das matérias primas.

As características bioativas e biocompatíveis desses copolímeros, permitem sua incorporação em estudos acadêmicos em áreas como medicina, química, engenharia, além de aplicabilidade industrial (DAI et al., 2011; MUKHOPADHYAY et al., 2012; VERMA; GUPTA, 2015). É utilizada como suporte para imobilização de enzimas específicas para aplicação em reações de biotransformação. A disponibilidade destes biopolímeros, facilita a

produção de materiais de quitosana que são ambientalmente favoráveis, devido à baixa ou nula toxicidade (KEAN; THANOU, 2010).

A macroestrutura da quitosana, que possui grupamentos que podem ser ionizados, como amina e hidroxila, permite sua inclusão em sistemas de separação, controle, remediação, atuando principalmente como adsorvente (AGOSTINI DE MORAES et al., 2013; ESQUERDO et al., 2014; FAN et al., 2012). Suas características estruturais permitem que atue na redução de altos teores de metais e compostos orgânicos (KHAN; BADSHAH; AIROLDI, 2011). Outras aplicações são apresentadas na Tabela A1 do Apêndice A.

O emprego de derivatização da quitosana para potencializar suas características, assim como suprir suas limitações estruturais tem sido expressivo. Esta estratégia contribui principalmente com suas propriedades físicas, também pode atribuir características químicas adicionais. A busca por novos processos e novas fontes de quitosana tem sido intensificadas, principalmente, para evitar processos de reticulação, que muitas vezes, torna a aplicação da quitosana menos viável econômica e ambientalmente, pois minimiza a capacidade adsorptiva do sólido, além de tornar o processo menos verde.

A larva da mosca soldado negra (LMSN), *H. illucens*, é indicada como uma potencial fonte alternativa para a produção de quitosana, pois apresenta um exoesqueleto constituído com teores significativos de quitina (FINKE, 2013).

### 1.2.3. Mosca Soldado Negra

A LMSN, *Hermetia Illucens* Linnaeus é da família Stratiomyidae que possui 250 espécies conhecidas na América do Norte, mais de 370 gêneros em todo o mundo e 12 subfamílias (TRIPLEHORN; JOHNSON, 2005). Quando adulta é preta, Figura 3A, possui tamanho comparado à vespa, porém não possui ferrão, dispõe de duas asas e voa (II; KAUFMAN, 2012). Estão distribuídas em todas as regiões tropicais e temperadas, é encontrada em locais que contêm materiais em decomposição (KIM et al., 2011; ZHANG et al., 2010).

A mosca Soldado Negra é naturalmente encontrada em grandes quantidades em resíduos orgânicos, dejetos suínos, esterco, resíduos agrícolas como torta de oleaginosa, pasta de grão de café, carniça (AXTELL; EDWARDS, 1970; DIENER et al., 2009; TOMBERLIN, 2001; ZHANG et al., 2010). Depositam os ovos nesses locais, o motivo primordial é a atração provinda dos odores, que contêm frações nutritivas naturais necessárias ao desenvolvimento

da espécie (II; KAUFMAN, 2012). As larvas são compostas ~44% de proteína bruta, 35% de gorduras, além de aminoácidos essenciais, polissacarídeos, carbonatos (ST-HILAIRE et al., 2007).

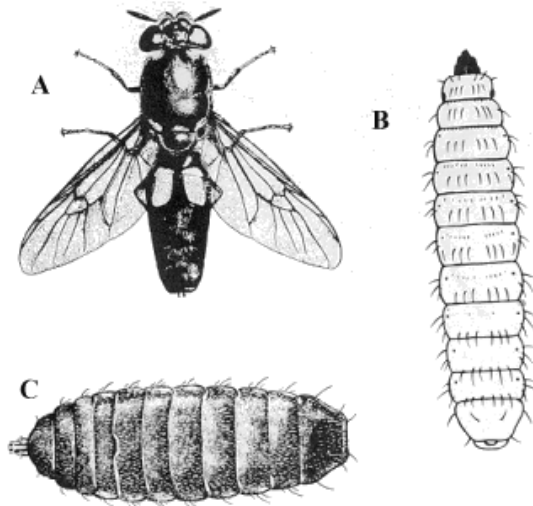


Figura 3 - Ilustração tipo desenho linear da (A) mosca Soldado Negra na fase adulta, (B) larva e (C) pupa. Fonte: [http://ipm.ncsu.edu/AG369/notes/black\\_soldier\\_fly.html](http://ipm.ncsu.edu/AG369/notes/black_soldier_fly.html)

Adquirem reservas de gordura durante as primeiras fases de vida, fato que garante a sua sobrevivência quando adultas (Anexo 2). Na fase adulta não possui mandíbulas e não se alimentam, apenas necessitam de água para reprodução (TOMBERLIN; SHEPPARD; JOYCE, 2002). O ciclo de vida da mosca Soldado Negra possui quatro fases, primeiramente ovo, larva, em seguida pupa e adulta.

Após fecundação, a fêmea pode depositar até 1200 ovos, que necessitam de 100 h para começarem a eclodir a 24°C. (TOMBERLIN; SHEPPARD; JOYCE, 2002). As larvas, ilustradas no Anexo 3, apresentam 6 estágios de crescimento, com duração de 14 dias aproximadamente para desenvolvimento completo, neste período, são alimentadas de forma contínua (HALL; GERHARDT, 2002; NEWTON et al., 1977). Larvas MSN são polífitas, ou seja, podem consumir variedades de resíduos orgânicos, substratos lignocelulósicos, em grandes quantidades com alta eficiência, que são utilizados como suprimento nutricional (WILLIS; OPPERT; JURAT-FUENTES, 2010).

Os resíduos orgânicos são convertidos e incorporados à estrutura do inseto, que passa a ser uma biomassa rica em gordura e proteína. Este processo é realizado devido às peças

buciais eficientes e enzimas digestivas (KIM et al., 2011; TOMBERLIN; SHEPPARD; JOYCE, 2002).

No último estágio larval, migram da fonte de alimentação para um ambiente protegido, como um mecanismo de defesa. Desta forma, podem ser amostradas com facilidade. Logo após, o exoesqueleto escurece e a fase de pupa é iniciada, com duração de duas semanas aproximadamente, então o adulto sai do exoesqueleto em forma de mosca (Figura A1 - APÊNDICE A). (DIENER; STUDDT, 2011; HALL; GERHARDT, 2002)

Muitas pesquisas estão utilizando a *Hermetia illucens* como objeto de estudo, visto o grande potencial de aplicação desta matriz em diversas áreas, como exemplificado no Anexo 4 (NEWTON et al., 2005). Esta espécie é empregada em processos de gerenciamento de lixo, pois se alimenta de resíduos orgânicos, como ilustrado na Figura A2 (APÊNDICE A), sem necessidade de separação entre resíduos de origem animal e vegetal. O desenvolvimento da larva sob alimentação constante, concentra teores apreciáveis de óleo, proteína, polissacarídeos (II; KAUFMAN, 2012; LI et al., 2011; ŽÁKOVÁ; BORKOVCOVÁ, 2013).

A principal potencialidade do cultivo da larva da mosca Soldado Negra é a extração de gordura, que pode ser destinada à produção de biodiesel (LI et al., 2015; ZHENG et al., 2012). O custo de produção é o principal problema do biodiesel, sendo este, direcionado à matéria prima que contribui com cerca 75% do custo total de produção do biocombustível (LIAO et al., 2008; PREDOJEVIĆ, 2008). A produção nacional de Biodiesel Puro - B100 em 2015 foi de ~25 milhões m<sup>3</sup>, sendo que a maior porcentagem de produção foi a partir de óleo de soja (ANP, 2015).

A soja possui teor de óleo 18-20%, com rendimento entre 0,2 e 0,4 toneladas de óleo/ha (CAMARGOS, 2005). A criação da larva MSN em uma área de 1000 m<sup>2</sup>, pode apresentar a partir do 120º dia, potencial de produção superior a 45% de óleo bruto/dia, se comparado ao óleo de soja (DEMIRBAS, 2011; NUNES, 2007). Também apresenta vantagens como reduzido custo de obtenção, não concorrência com a indústria alimentícia, não consome defensivos agrícolas, não utiliza grandes extensões de terra.

Quando adulta, ou seja, após transição do estágio de pupa para mosca, a *H. illucens* elimina o exoesqueleto (exúvia). Essa exúvia é uma estrutura rica em cálcio, carbonatos, polissacarídeos. Este sólido possibilita o desenvolvimento de adsorventes, que podem ser empregados na remediação de efluentes contendo corantes, pois sua estrutura possui teores de

quitina, um biopolímero com propriedades adsorventes (A. JOSEPH LASZLO, 1994; ESQUERDO et al., 2014; SHAFAEI; ASHTIANI; KAGHAZCHI, 2007).



### 1.3. Justificativa

Os corantes apresentam alta toxicidade, alta instabilidade sob processo de oxidação, luminosidade e calor, fato que prejudica sua remoção em tratamentos específicos. Estes fatores influenciam a contaminação de rios, estações de reserva de água e outros reservatórios de água de consumo (IMMICH, 2006). Estratégias têm sido implementadas com a finalidade de diminuir os impactos sobre os corpos d'água, dentre elas: estações de tratamento, barreiras semipermeáveis, processo fotocatalítico, biorremediação, adsorção (TAVARES, 2013; ZHU; BATES, 2013; ZURBRÜGG et al., 2007).

A indústria têxtil se destaca pela produção de resíduos líquidos, os processos de tingimento demandam o uso de pigmentos e principalmente corantes, a etapa de lavagem apresenta perdas de até 50% dos corantes fixados, o que gera problemas ambientais devido à eliminação imprópria de efluentes tóxicos (AI; LI, 2013; GUPTA et al., 2013; SADRI MOGHADDAM; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2010).

Os corantes podem ser classificados de acordo com critérios distintos, como classe química, aplicação, origem, dentre outros (VELOSO, 2012). O Colour Index (CI), classifica os corantes segundo grupo químico ou aplicações, o núcleo de Nomenclatura do Mercosul, classifica por posições (SABNIS, 2010; SDC; AATCC, 2015). A exemplo dos corantes aniônicos CI ácido amarelo 1 e CI direto amarelo 12, Figura 4, que geralmente são sais de ácido sulfônico ou carboxílico e podem ser classificados a partir da aplicação na indústria têxtil, nas classes ácida e direta, respectivamente (GUARATINI; ZANONI, 1999). A Tabela A2 (APÊNDICE A), descreve a classificação de corantes segundo os campos de aplicação.

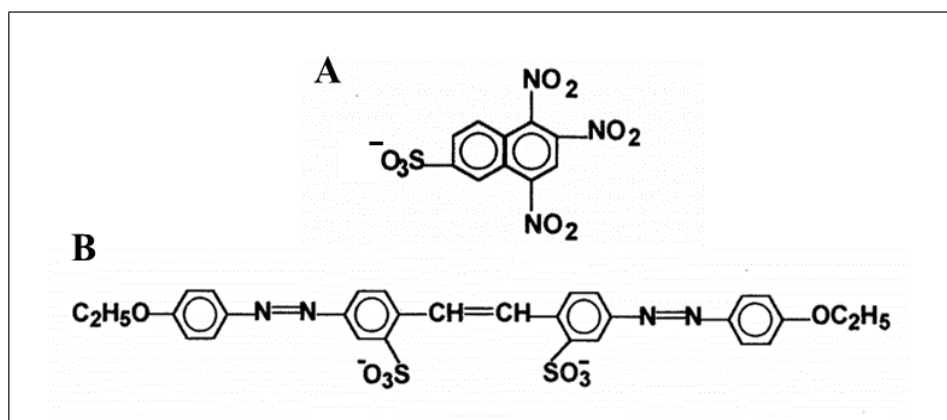


Figura 4 - Corantes aniônicos (A) CI ácido amarelo 1 e (B) CI direto amarelo 12.

Indústrias de beneficiamento têxtil (médio porte), com produtividade média 600 toneladas por mês, podem consumir ~70 mil litros de água por hora. Com o aumento das contaminações de sistemas aquáticos, pesquisas que apontam métodos de remediação de rios e outros corpos d'água ganharam maior importância (BILOTTA et al., 2012; COMPANY PROFILES, 2015; SHI et al., 2014).

Algumas leis têm sido implementadas afim de assegurar que indústrias têxteis e de outros setores, tratem seus efluentes de modo que sejam ajustados aos padrões requeridos. Tais leis indicam que é vetado o lançamento de efluentes em corpos d'água, contendo corantes de origem antrópica, que não possam ser removidos por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005).

A adsorção é comumente explorada para tratamento de efluentes, por apresentar vantagens como facilitada manipulação, alta eficiência, reutilização de adsorvente. Esta técnica foi empregada na remoção de diversos metais tóxicos como crômio, cádmio, produtos farmacêuticos, compostos fenólicos, dentre outros. (CELANO et al., 2014; MORI et al., 2014; PARK; CHAE, 2004; POLLARD et al., 1992; SOTO et al., 2011). Os métodos de adsorção convencionais, para remoção de corantes em água, em sua maioria, vinculam adsorventes de carvão ativo, bastante explorados pela alta eficácia de extração.

O carvão ativo pode apresentar diversos grupamentos, poros de diferentes tamanhos, profundidade e formas, que lhe confere alta performance nos processos de adsorção (LÁSZLÓA; PODKOŚCIELNYB; DĄBROWSKI, 2006). Baniamerian e colaboradores exploraram a porosidade do carvão para remoção de chumbo em meio aquoso (BANIAMERIAN et al., 2009). Entretanto, a dessorção é complexa, devido às elevadas forças de ligação, seu preparo pode envolver maior consumo de reagentes, gastos energéticos, o que requer alto investimento (GUPTA; SUHAS, 2009; OLIVEIRA, 2009).

Novos procedimentos que empregam adsorventes não convencionais são sugeridos. A utilização de biopolímeros originados de biomassa, é uma alternativa por possuir, em sua maioria, biocompatibilidade com outras moléculas, biodegradabilidade e são abundantes (MACKIE, 2014; VILLARES et al., 2014). Estudos têm sido realizados empregando polímeros naturais para remediação de metais tóxicos, hidrocarbonetos e outros compostos (DOS SANTOS; DE ALSINA; DA SILVA, 2007; GUPTA; SUHAS, 2009).

Nesse sentido, estudos que potencializem as propriedades adsorventes de sólidos contendo quitosana, para remoção de corantes em água, vinculando tecnologia com questões econômicas e ambientais, são de extrema importância. Adicionalmente, pesquisas que direcionem novas formas de obtenção deste biopolímero são de extrema relevantes.

A larva MSN, *H. illucens*, pode ser utilizada como fonte alternativa de quitosana, pois possui estrutura rica em quitina, biopolímero que quando submetido ao processo de desacetilação é convertida em quitosana (ESCOBEDO-LOZANO et al., 2015; SADRI et al., 2013). Portanto, este trabalho propõe a utilização de exúvias das larvas da MSN, geradas a partir do consumo de lixo orgânico, para a produção de adsorvente que tem como finalidade a remoção de corantes aniônicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Produzir um material sólido com propriedades adsorventes, a partir da exúvia originada da *Hermetia illucens*, para extração de corantes aniônicos em matrizes aquosas.

### **2.2. Específicos**

Obter e caracterizar a exúvia (exoesqueleto) produzida pela espécie.

Investigar condições de tratamento da exúvia, visando sua destinação como material bioadsorvente.

Estudo de parâmetros experimentais para produção de sólido com características adsorventes, a partir da exúvia tratada.

Produzir e caracterizar sólido bioadsorvente.

Realizar experimentos de adsorção com o sólido adsorvente preparado, para avaliar a performance na adsorção do corante azul de bromofenol (AB), empregado como molécula modelo em meio aquoso.

Avaliar parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos nas interfaces sólido-corante a partir de modelagens matemáticas.

### 3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA EXÚVIA ORIGINADA DA LARVA *HERMETIA ILUCENS*.

A MSN, *H. illucens*, apresenta um ciclo de vida no qual a última fase é a formação adulta. Ao atingir esta fase, perde o esqueleto externo, que a envolvia e servia para proteção dos órgãos internos, suporte para músculos e preservação de água e nutrientes do indivíduo. O exoesqueleto (exúvia) é um coproduto do processo de desenvolvimento da espécie, que pode ser aproveitado como biomassa, visto que apresenta uma estrutura composta por minerais, aminoácidos essenciais, carboidratos, principalmente quitina (FINKE, 2013).

#### 3.1. Materiais e metodologia

##### 3.1.1. Equipamentos e reagentes

- Analisador térmico DTG-60 – Shimadzu;
  - Agitador magnético, com controlador de temperatura – RCT b. s32, IKA;
  - Balança analítica – AUW220D, Shimadzu;
  - Destilador de Nitrogênio Kjeldahl – MA-036, Marconi;
  - Difrátômetro de Raio X - MiniFlex 600, Rigaku;
  - Espectrômetro sequencial de Fluorescência Raios-X por comprimento de onda dispersiva, de bancada - Supermini200, RIGAKU;
  - Espectrômetro de infravermelho – Nicolet S10, Thermo Scientific;
  - Estufa de circulação forçada – 420-6D, Nova Técnica;
  - Forno mufla – Fornitec TM1200 N°3773, controlado Digimec;
  - Prensa hidráulica- Crushir IStan, Pike Technologies;
  - Processador de facas – Samurai 800W, Philco;
  - Ultrapurificador de Água – MS2000, Gehaka;
- Todos os reagentes utilizados nesse trabalho foram de grau analítico (PA), utilizados sem tratamento prévio. A água utilizada no preparo de soluções e nos ensaios foi obtida do ultra purificador de água. Para fins de comparação foi utilizada como referência a quitosana comercial, originada de cascas de camarão, obtida da empresa Sigma Aldrich, com grau de desacetilação ~75%, CAS, 9012-76-4.

### 3.1.2. Produção de exúvia da larva da mosca Soldado Negra, *H. illucens*

Os sólidos utilizados para os testes de adsorção foram produzidos a partir das amostras de exúvia de larva MSN. A obtenção das amostras de exúvia para o desenvolvimento deste trabalho foi realizada através do cultivo das larvas, no Campus Soane Nazaré da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), na cidade de Ilhéus - Bahia.

Inicialmente algumas moscas da espécie foram amostradas nos arredores do campus, através de armadilhas (frascos caça-moscas). Esta técnica consiste na utilização de uma garrafa PET rosqueável, tamanho médio, com furos ou abertura para entrada das moscas. No fundo é colocado resíduo orgânico, que ao fermentar, atrai as moscas, que entram na garrafa e ainda podem depositar ovos no atrativo (HUSCH et al., 2012).

As moscas foram transferidas para gaiola, local destinado à ovulação. A gaiola foi construída para este experimento, com dimensões de 1,50 m x 0,79 m x 1,35 m. Revestimento de tela de plástico e metal, sistema elétrico integrado com times (controlador de passagem de corrente elétrica) para funcionamento das lâmpadas, instaladas na parte superior, e aquecedor, instalado na lateral da gaiola. A Figura A3 (APÊNDICE A) possui imagens da gaiola construída para produção das larvas. Para a fase de pré-pupa, as larvas foram condicionadas em bandejas específicas, contendo alimentação adequada para o crescimento e desenvolvimento até a último estágio larval. Na fase de pupa, os indivíduos eram transferidos para recipientes adequados, onde os adultos da espécie abandonavam a exúvia.

A massa de exúvia foi amostrada e submetida a processo de peneiração, para retirada de resíduos grosseiros, originados do processo de alimentação. Pesou-se a massa de exúvia in natura e submeteu a aquecimento em estufa de circulação a 50°C, por 2 horas, para retirar parcelas externas de humidade. Em seguida, o material seco foi triturado e dividido por tamanho de partícula, através de peneira com tamanho de malha de 0,5 mm, para padronização da matriz. Logo, foi armazenada em recipiente plástico descontaminado e etiquetado.

### 3.1.3. Estudo da matéria prima

Para obtenção de parâmetros físicos e químicos da matriz, exúvia, estudos foram realizados, através de algumas técnicas de caracterização, dentre elas: Gravimetria, Espectrometria de absorção atômica com chama, Difração de raio X, Espectrometria de fluorescência de raios X, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

#### 3.1.3.1 Análise de matéria seca

Este método baseia-se na perda de teores de umidade após processo de dessecação em estufa, e visa avaliar a massa da amostra, após eliminação de água e outras substâncias voláteis qualquer natureza que foram perdidas após o processo.

O procedimento foi iniciado com lavagem de um cadinho, utilizando água destilada, secagem em estufa de circulação formada a 105°C por 16 horas, com posterior pesagem. A amostra passou por processo de redução de tamanho, com auxílio de um processador de facas. Pesou-se 2,00 gramas da amostra em balança analítica e transferiu-se para cadinho. A amostra foi submetida a aquecimento, em estufa de circulação forçada por 16 horas a 105°C. Após o período, deixou-se o conjunto resfriar em dessecador até temperatura ambiente e registou-se o peso. Essas medidas foram realizadas em quadruplicata. A porcentagem de massa após processo de secagem, foi obtida através da Equação 8:

$$M_s (\%) = [ (P_2 - P_1) / P_0 ] \times 100, \quad (\text{Equação 8})$$

em que  $P_2$  representa o peso do cadinho contendo a amostra após a dessecação,  $P_1$  o peso do cadinho e  $P_0$  o peso da amostra (DETMANN, 2012).

#### 3.1.3.2 Matéria mineral

Este procedimento consiste na incineração de determinado material e consideração dos resíduos inorgânicos que permanecem após a queima da matéria orgânica, que é transformada em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_2$ . A composição desse resíduo é dependente da natureza da matriz e método empregado na análise.

O procedimento foi realizado com a separação de um cadinho de porcelana para lavagem e posterior secagem a 105° C por 16 horas, este foi armazenado em dessecador por 30 minutos, e pesado em balança analítica, com auxílio de uma pinça. Adicionou-se 2,00 gramas de amostra ao cadinho. O conjunto foi submetido a aquecimento em forno mufla, sob atmosfera oxidante, temperatura de 600,0°C (de forma gradual), por um período de 4 horas.

Após resfriamento até ~120°C, transferiu-se o cadinho para um dessecador e registou-se o peso. Esse procedimento foi realizado em quadruplicata. A porcentagem de matéria mineral foi determinada a partir da Equação 9:

$$MM (\%) = [ (P_2 - P_1) / P_0 ] \times 100, \quad (\text{Equação 9})$$

em que  $P_2$  representa o peso do cadinho contendo a amostra após calcinação,  $P_1$  o peso do cadinho e  $P_0$  o peso da amostra (matéria seca) (DETMANN, 2012).

### 3.1.3.3 Matéria orgânica

A matéria seca de um material é constituída por frações inorgânica e orgânica. Nesse sentido, o conteúdo de componentes orgânicos totais foi determinado a partir da correlação com o teor de matéria mineral contida na amostra. A Equação 10, representa a formulação matemática para a determinada da porcentagem de matéria orgânica:

$$MO (\%) = 100\% - MM (\%). \quad (\text{Equação 10})$$

### 3.1.3.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica de emissão atômica, que objetiva avaliar a constituição elementar do exoesqueleto do inseto. A fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF), é uma técnica de detecção dos raios-X emitidos, que geram um espectro de intensidade em função da energia. A intensidade da energia emitida é diretamente relacionada com a concentração do componente da amostra.

Para realização da análise, a amostra in natura foi transferida para porta amostra de plástico, para “pó solto”, sem a necessidade de prensar a amostra. A célula possui a parte inferior revestida com filme transparente, que é a face da irradiação dos raios-X, e parte superior revestida com filme de nylon (fabricante NRK) poroso.

Em seguida, foram realizadas duas medições com filmes de revestimento diferentes: a primeira com filme de Prolene (fabricante Chemplex), que possui nível de interferência mais baixa para os elementos de menor massa atômica; segunda medição com filme de polipropileno (PP). O aparelho possui tubo de raio X de paládio (Pd), diâmetro de medição com 30 mm, atmosfera à vácuo, PHA diferencial. Os tempos de medição para análise regular foram de 20 minutos e para análise longa de 30 minutos. Os parâmetros de configuração para a análise qualitativa estão descritos na Tabela A3 (APÊNDICE A).



### 3.1.3.5 Análise de nitrogênio total

O método de Kjeldahl tem sido amplamente utilizado para determinação de nitrogênio, e consiste nas etapas de digestão por via úmida, em sistema aberto, empregando ácidos minerais, e destilação do nitrogênio, seguido pela determinação.

Na primeira etapa, realizou-se a digestão da amostra em sistema aberto, permitindo a conversão de todo o nitrogênio amínico, além da formação de outros produtos de oxidação como dióxido de carbono, dióxido de enxofre, água. Para etapa de destilação, hidróxido de sódio em excesso foi adicionado ao sistema, para liberação de amônia, em uma reação de dupla troca. Com a transferência de calor do sistema para a solução digerida, a amônia é volatilizada e condensada, é condicionada no erlenmeyer contendo ácido bórico, que reage com a amônia para formação de borato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ ). Após destilação, a solução contendo ácido bórico e indicador (vermelho de metila, verde de bromocresol), apresentou coloração esverdeada. Por fim, a determinação foi realizada por titulação do borato de amônio. Os processos químicos ocorridos durante a realização da análise são apresentados na Figura 5:

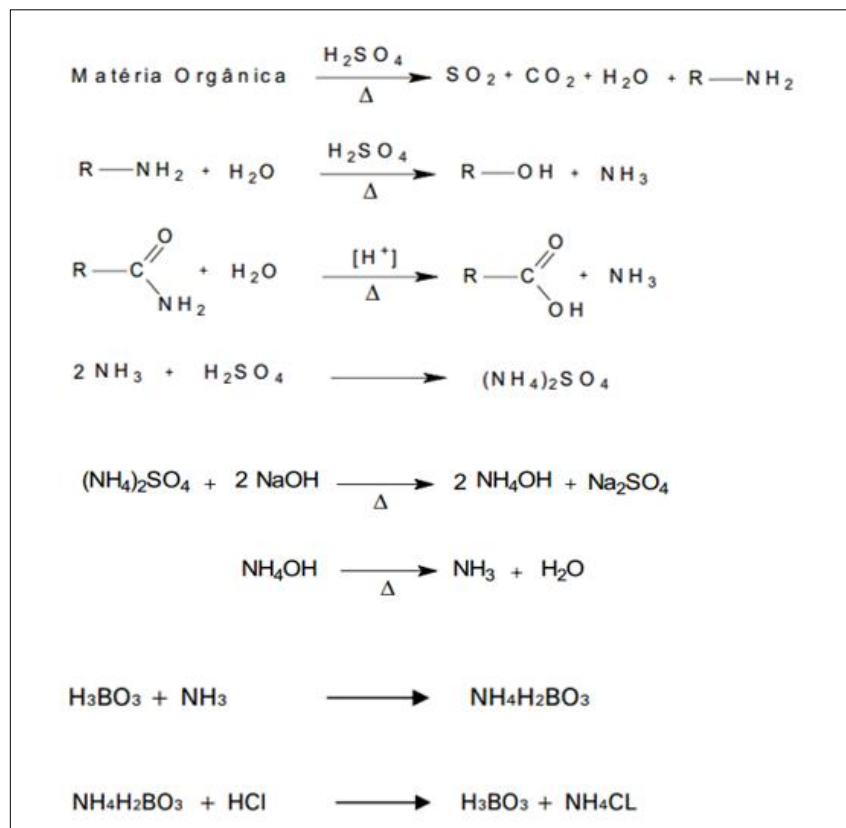


Figura 5 - Processo de digestão, destilação com formação de borato de amônio e titulação, com formação de cloreto de amônio.

Fonte: (GALVANI; GAERTNER, 2006)

Os resultados foram avaliados através da Equação 11:

$$\% N_T = [ ( V_{ac.} - V_{br} ) * C_{ac.} * 0,014 ] * 100\% / M_{as}, \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo  $V_{ac}$ = volume de ácido;  $V_{br}$ = volume de base;  $C_{ac}$ = concentração ácido ( $\text{mol}^{-1}$ );  $M_{as}$ = massa da amostra seca em gramas.

No processo de digestão, pesou aproximadamente 0,2500 gramas de amostra em tubos de digestão, além de ~0,20 g da mistura catalisadora (sulfato de cobre e sulfato de sódio, 1:10) e 5,00 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado. Os tubos foram colocados no bloco digestor e aquecidos lentamente até  $350^\circ\text{C}$ , durante 2 horas ou até obtenção de um líquido viscoso esverdeado.

Na etapa seguinte, os tubos de digestão com os extratos digeridos, foram transferidos para o equipamento Kjeldahl, para adição de solução de hidróxido de sódio 50% e início da destilação. A quantificação de nitrogênio total foi realizada através de análise titulométrica, com adição de solução de ácido bórico e utilização de solução de ácido clorídrico  $0,05 \text{ molL}^{-1}$  como titulante, com fator de correção de 1,020. Foi utilizado um amostra de cilagem padronizada, porcentagem de proteína bruta (pb):  $13,900 \pm 0,430$ , como referência para análise (NOGUEIRA; SOUZA, 2005; VOGEL et al., 1992).

### 3.1.3.6 Análise térmica

Técnicas termoanalíticas expressam resultados de perda de massa em função da temperatura, são empregadas em estudos cinéticos e mecânicos. As análises térmicas produzem curvas que fornecem informações sobre a estabilidade térmica, que são relativas à composição e estrutura da amostra empregada, a partir de aquecimento.

Das técnicas térmicas empregou-se a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) por serem bastante exploradas e difundidas em diversas aplicações. A TGA é uma técnica térmica que avalia a variação de massa da amostra que é determinada como uma função da temperatura, ou tempo de aquecimento. A DTA também utiliza um programa de controle de temperatura, sendo esta técnica baseada na diferença de temperatura entre a substância e o material de referência, termodinâmica estável, é medida em função da temperatura.

As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu analisador térmico DTG-60, com detector DTG-60H e software FC-60A. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 11,0 mg de exúvia, transferida para porta amostra de alumina. Essa amostra foi submetida a aquecimento a uma razão de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , inicialmente da temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$  em atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , com uma vazão de  $50\text{mL.min}^{-1}$  (SANTOS; SOARES; DOCKAL, 2003).

### 3.1.3.7 Difração de raios X

Difração de raio X é uma técnica indicada para determinação de fases cristalográficas. A partir da incidência de radiação em uma amostra, fótons são difratados, provocando um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética.

Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro de raios X modelo Miniflex-600, Rigaku, nas seguintes condições: tensão de 40kV, corrente: 15mA; faixa de varredura do goniômetro:  $5$  a  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ); passo:  $0,01\theta/\text{min}$ ; velocidade de varredura:  $10^{\circ}/\text{min}$ .

### 3.1.3.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de absorção, que explora o espectro eletromagnético na região do infravermelho. Quando uma molécula é irradiada com um espectro de radiação infravermelha, gera frequência de vibrações específicas, às quais correspondem aos níveis de energia de ligações específicas da molécula.

Para a avaliação da amostra a partir dessa técnica, foram obtidos espectros de um espectrômetro da Thermo Scientific, na região  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Para análises, as amostras previamente maceradas e secadas (12 horas a  $40^{\circ}\text{C}$ ), foram misturadas em pó de KBr (Sigma Aldrich) qualitativamente, e prensadas a uma pressão de 10,0 toneladas, com auxílio de uma prensa hidráulica, formando uma pastilha, que seguiu para análise.

### 3.2. Resultados e Discussões

#### 3.2.1. Produção

O cultivo apresentou uma produção de larvas de pequeno porte, se comparada à produção de empresas e pecuaristas que produzem essa espécie em escala massal. A produção atendeu os objetivos do trabalho, fornecendo quantidade de larvas necessárias para o desenvolvimento do trabalho. As estratégias de aumento de exposição à luminosidade e aquecimento proporcionaram a potencialização do sistema de produção.

Outro fator importante, foi o clima tropical, que proporcionou calor e luminosidade propícios para aumento da reprodução e número de larvas, que por consequência, gerou um grande número de exúvias para posteriores aplicações. Em períodos de longos períodos chuvosos, a partir de julho, a temperatura caiu e o nível de luminosidade diminuiu, entre os horários de 7:00 da manhã e 17:00 da tarde. Como alternativa, aquecedores foram instalados para conservar a temperatura mais alta, além disso lâmpadas amarela e branca, para prolongar o período ativo das moscas.

#### 3.2.2. Caracterização

##### 3.2.2.1 Análise de matéria seca

A análise de matéria seca demonstrou que a exúvia possui baixo teor de água associada à estrutura. Os valores obtidos na análise estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Análise de matéria seca para exúvia in natura.

| Rep | Cad<br>(g) | ASA<br>(g) | Cad+<br>ASE | ASE<br>(g) | %MS   | % MS $\bar{x}$ | Desvio<br>Padrão | RSD<br>% | Int. de<br>Confiança |
|-----|------------|------------|-------------|------------|-------|----------------|------------------|----------|----------------------|
| 1   | 17,08      | 2,001      | 18,94       | 1,86       | 93,14 |                |                  |          |                      |
| 2   | 16,65      | 2,000      | 18,52       | 1,86       | 93,16 | 93,13          | 0,02             | 0,027    | 0,02                 |
| 3   | 16,72      | 2,000      | 18,58       | 1,86       | 93,12 |                |                  |          |                      |
| 4   | 14,95      | 1,261      | 16,12       | 1,17       | 93,10 |                |                  |          |                      |

Cad= cadinho; ASA= amostra seca ao ar; ASE= amostra seca em estufa; MS= Matéria seca.

A obtenção desses valores é relevante, pois direcionam estratégias para preparo da amostra, auxiliando na estratégia de processamento mecânico e no modo de conservação da

matriz. Desta forma, é possível que se tenha amostras mais homogêneas que possibilitem resultados mais repetitivos e confiáveis frente a diversas análises.

Matrizes que apresentam teores reduzidos de humidade são de preferência industrial, visto que facilitam a logística nos processos de transporte, empacotamento e armazenamento. Para o presente trabalho estas características foram relevantes, uma vez que houve necessidade de armazenamento da exúvia enquanto aguardava tratamento químico.

### 3.2.2.2 Matéria mineral

A análise demonstrou a presença de ~36,7% de matéria mineral que constitui a exúvia. Esse valor, evidenciado na Tabela 3, demonstra que este material possui maiores características orgânicas, concordando com sua origem. Esta porcentagem de matéria mineral pode ser correlacionada com teores de carbonatos presentes na matriz.

Tabela 3- Teor de matéria mineral na exúvia in natura.

| Rep | Cad<br>(g) | ASA<br>(g) | ASE<br>% | ASE<br>(g) | Cad +<br>MM | MM<br>(g) | %MM <sub>ms</sub> | %MM <sub>ms</sub><br>z | Desvio<br>Padrão | RSD<br>% | Int. de<br>Confiança |
|-----|------------|------------|----------|------------|-------------|-----------|-------------------|------------------------|------------------|----------|----------------------|
| 1   | 17,07      | 2,00       | 93,14    | 1,86       | 17,76       | 0,68      | 36,51             |                        |                  |          |                      |
| 2   | 16,65      | 2,00       | 93,16    | 1,87       | 17,36       | 0,70      | 37,74             |                        |                  |          |                      |
| 3   | 16,72      | 2,00       | 93,12    | 1,86       | 17,38       | 0,66      | 35,65             | 36,68                  | 0,86             | 2,35     | 0,84                 |
| 4   | 14,94      | 1,26       | 93,10    | 1,17       | 15,38       | 0,43      | 36,83             |                        |                  |          |                      |

Cad= cadinho; ASA= amostra seca ao ar; ASE= amostra seca em estufa; MM= matéria mineral.

### 3.2.2.3 Matéria orgânica

A porcentagem de matéria orgânica (MO) do exoesqueleto da *H. illucens* demonstra que esta matriz apresenta quantidades significativas de matéria orgânica. O estudo das moléculas constituintes desta fração pode ser realizado através do emprego de algumas técnicas, como espectroscopia no infravermelho, espectrômetro de massas, análise elementar, RMN, etc. Os valores podem ser identificados na Tabela 4:

Tabela 4- Teores de matéria orgânica da exúvia da MSN.

| Rep | %MM <sub>ms</sub> | % MO  | %MO $\bar{x}$ | Desvio<br>Padrão | RSD % | Int. de<br>Confiança |
|-----|-------------------|-------|---------------|------------------|-------|----------------------|
| 1   | 36,50             | 63,49 | 63,32         | 0,86             | 1,36  | 0,84                 |
| 2   | 37,73             | 62,26 |               |                  |       |                      |
| 3   | 35,64             | 64,35 |               |                  |       |                      |
| 4   | 36,82             | 63,17 |               |                  |       |                      |

MM<sub>ms</sub>= Matéria mineral na matéria seca; MO= Matéria Orgânica.

A predominância de matéria orgânica na matriz pode ser consequência do teor de quitina presente na amostra, além de outros compostos de contribuição minoritária. É necessário o auxílio de outras técnicas para identificação deste copolímero, porém o caráter orgânico da matriz contribui para legitimidade desta hipótese.

#### 3.2.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF)

A EDXRF é uma técnica que emprega detectores semicondutores de silício e germânio, que podem discriminar raios X de energias próximas. Porém ainda possui a desvantagem de apresentar limites de detecção altos, se comparado a técnicas com WDXRF (Fluorescência de raios X dispersão de comprimento de onda), FAAS (Espectrofotômetro de absorção atômica com chama), ICP-OES (Espectrofotômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado). Esta técnica se mostrou vantajosa devido ao baixo tempo e custo de análise (PATAÇA; BORTOLETO; BUENO, 2005). Os dados resultantes da medição foram analisados no programa ZSX, desenvolvida pela própria Rigaku.

A análise semi-quantitativa da amostra de exúvia, utilizando filme de Prolene, foi realizada com tempo regular de 20 minutos e apresentou teores detectáveis dos elementos de menor massa atômica. Ainda utilizando filme de polipropileno (PP) com tempos longos de 30 minutos, evidenciou-se que os elementos de maior massa atômica foram detectados.

A constituição do exoesqueleto de insetos contém quantidades apreciáveis de macro elementos e outros elementos de menor massa atômica como carbono, hidrogênio e oxigênio, porém estes não são detectados pelo fluorescência de raios X. A amostra de exúvia possui maiores teores de elementos de menor massa atômica, com destaque para cálcio, que constitui

8,5% da massa. Este dado pode estar relacionado com quantidades de carbonato de cálcio na matriz, como descrito na literatura. Os valores de percentagem de massa para a amostra de exúvia, a partir dos filmes, são encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado da análise semi-quantitativa na amostra de exúvia, expresso como percentagem de massa.

| <b>Elemento</b>                |    | <b>Porcentagem<br/>(Prolene/20 minutos)</b> | <b>Porcentagem<br/>(PP<sup>2</sup>/ 30 minutos)</b> |
|--------------------------------|----|---|---|
| <b>Menor massa<br/>atômica</b> | F  | -- <sup>1</sup>                             | --  |
|                                | Na | 0,116                                       | --  |
|                                | Mg | 0,609                                       | 0,1421  |
|                                | Al | 0,0933                                      | 0,0382  |
|                                | Si | 0,279                                       | 0,2531  |
|                                | P  | 1,1   | 0,7045  |
|                                | Si | 0,321                                       | 0,2097  |
|                                | Cl | 0,404                                       | 0,2879  |
|                                | K  | 1,36  | 1,1458  |
|                                | Ca | 8,74  | 7,2483  |
| <b>Maior massa<br/>atômica</b> | Ti | 0,0103                                      | 0,007   |
|                                | Mn | 0,0861                                      | 0,0666  |
|                                | Fe | 0,0862                                      | 0,0787  |
|                                | Cu | 0,002                                       | 0,0017  |
|                                | Zn | 0,0153                                      | 0,0123  |
|                                | Rb | --  | 0,0016  |
|                                | Sr | 0,0481                                      | 0,0405  |

<sup>1</sup> Elemento não detectado; <sup>2</sup>PP: Polipropileno.

Elementos de menor massa atômica, compreendidos entre o sódio e o cálcio, foram detectados. Entre os elementos de maior massa atômica é importante citar que não foi possível detectar o Paládio devido a interferência espectral, uma vez que o alvo do tubo de raio X era composto por esse elemento. Como metais mais abundantes foram encontrados Mg, Al, Fe, Mn, Zn, Ti, Cu, também metais menos abundantes como Sr, Rb.

O uso do filme Prolene na 1ª análise possibilitou a identificação do Na na amostra. Nesta análise também foi evidenciada maior sensibilidade para todos os outros elementos, principalmente para os elementos de menor massa atômica como Ca e Mg.

### 3.2.2.5 Análise de nitrogênio total

Os resultados de nitrogênio total nas amostras estão descrito na Tabela 6. Os dados foram ajustados, com base no fator de correção da matéria seca e teste dos brancos, afim de eliminar a interferência do processo e dos reagentes, e por consequência diminuir o erro na análise.

Tabela 6 - Determinação de porcentagem de nitrogênio total na amostra de exúvia.

| <b>Amostra</b>    | <b>Massa (g)</b> | <b>Volume<br/>HCl (mL)</b> | <b>%Nt</b>   | <b>%PB</b>   |
|-------------------|------------------|----------------------------|--------------|--------------|
| Branco $\chi$     | 0,00             | -- <sup>1</sup>            | 0,00         | 0,00         |
| Padrão $\chi$     | 0,2504           | 7,22                       | 2,2156       | <b>13,84</b> |
| E1                | 0,2501           | 20,67                      | 6,3451       |              |
| E2                | 0,2506           | 21,09                      | 6,4611       |              |
| E3                | 0,2503           | 21,11                      | 6,475        |              |
| E $\chi$          |                  |                            | <b>6,427</b> |              |
| Desvio Padrão     |                  |                            | 0,071        |              |
| RSD %             |                  |                            | 1,109        |              |
| Int. de Confiança |                  |                            | 0,080        |              |

<sup>1</sup>Abaixo do limite de quantificação da técnica; NT= Nitrogênio total; PB= Proteína bruta; E: Experimento.

O teor médio de nitrogênio total na amostra de 6,4%, originado de espécies químicas orgânicas e inorgânicas, como proteínas e polissacarídeos. Todavia, sabe-se que a massa corporal da LMSN possui quitina, que por sua vez possui grupamentos amido que são fontes de nitrogênio, detectados na análise em questão (FINKE, 2013).



### 3.2.2.6 Análise térmica

Esta análise permitiu avaliar a variação de massa da amostra em função da temperatura (TGA) junto com registros de eventos exotérmicos e endotérmicos (DTA). Na Figura 6, é possível observar a curva TGA e a análise térmica diferencial na amostra de exúvia.

O diagrama de TGA demonstra que a exúvia é termicamente instável em praticamente toda a faixa de temperatura de trabalho. Observa-se uma pequena perda de massa devido à desidratação superficial da amostra e ocluída, entre 100°C e 200°C, também demonstrado no diagrama de DTA, que apresentou um pico endotérmico em torno de 120°C, referente à perda de água de hidratação presente na exúvia, com perda de massa de ~7,5%. Ainda ocorrem mais dois picos exotérmicos acentuados em 380°C e 590°C respectivamente, podem ser referentes à carbonização do material, envolvendo reações de degradação térmica, vaporização e eliminação de produtos voláteis. E por fim um pico em 720°C que pode representar a degradação de compostos inorgânicos, como o carbonato de cálcio.

Através da TGA verificou-se a perda de aproximadamente ~57,5% em peso da amostra de exúvia, após a carbonização. Esta perda em massa corrobora com o resultado do teor de matéria orgânica para a exúvia, visto que essas reduções ocorrem devido a liberação dos compostos de menor massa atômica e outros compostos orgânicos. A massa residual corresponde a ~35,0%, que pode ser atribuída à fração mineral da matriz.

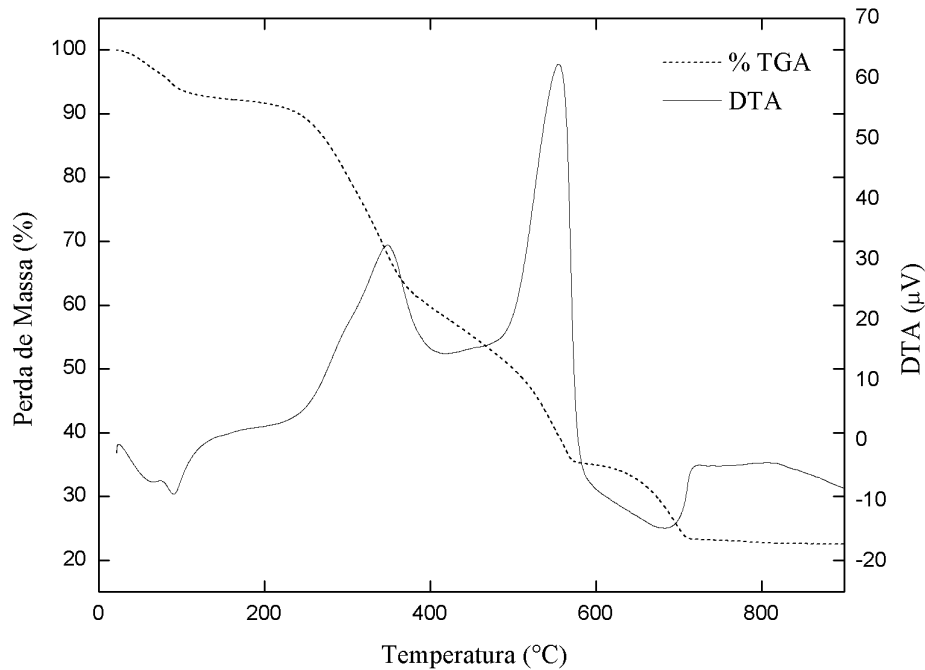


Figura 6 - Curvas TGA-DTA das amostras de exúvia da MSN

### 3.2.2.7 Difração de raios X

Os resultados desta análise foram comparados com padrões de difratograma da quitina e do carbonato de cálcio (calcita), e foram interpretados de maneira qualitativa.

Observou-se a presença de alguns picos referentes à presença de carbonato de cálcio na amostra de exúvia, indicados na Figura 7, com destaque para o pico em  $2\theta \approx 30^\circ$ , com alta intensidade de sinal. Também foi observada a presença do polissacarídeo quitina na amostra, devido ao pico de baixa intensidade, próximo a  $2\theta \approx 10^\circ$ , que é relativo a regiões de baixa cristalinidade e um pico em  $2\theta \approx 20^\circ$ , relativo a regiões cristalinas.

Estes dados podem ser associados às frações elementares de exúvia apresentadas na análise de FRX. A elevada porcentagem de cálcio pode ser parâmetro que confirma a presença de carbonato de cálcio na exúvia. A quantidade resumida de picos é justificada pela origem da matriz, ou seja, composta majoritariamente por quitina e carbonato de cálcio.

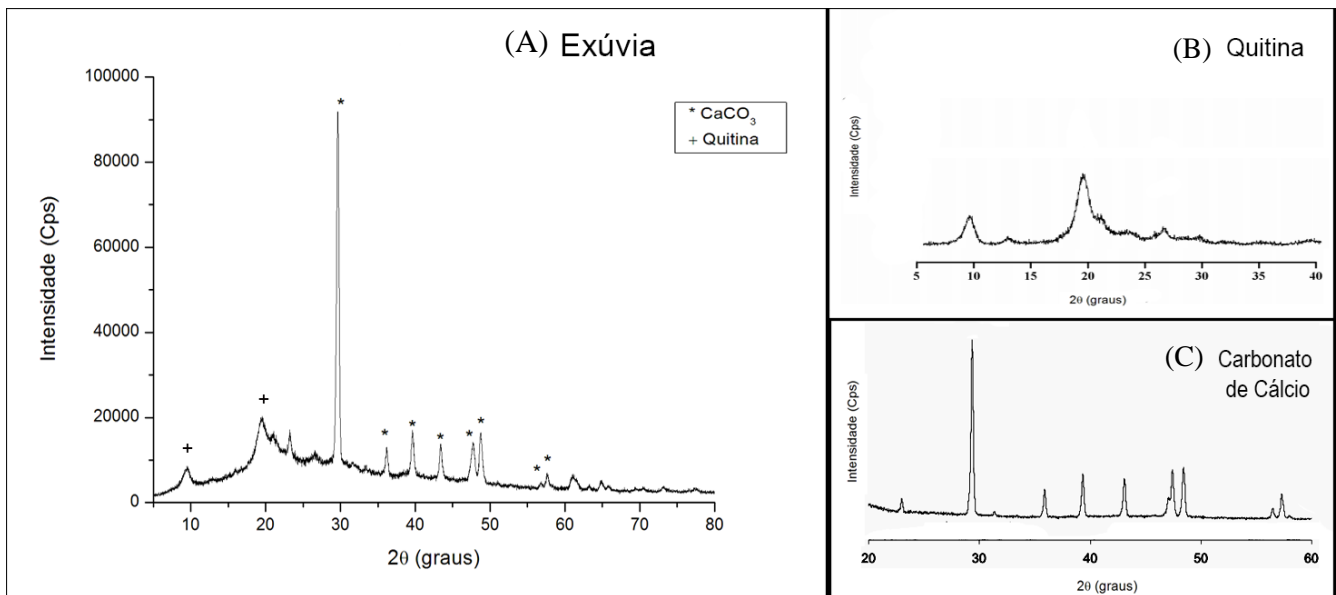


Figura 7 – (A) Difratoograma de raios X da exúvia; (B) Padrão de DRX da quitina originada de camarão e (C) Padrão de DRX de carbonato de cálcio. *Fonte: (LIU et al., 2012; NI; RATNER, 2008).*

### 3.2.2.8 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de absorção no infravermelho foi utilizado para caracterização da exúvia. A Figura 8 mostra as bandas características dos compostos presentes na amostra. Apresenta bandas na região de  $3265\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à vibração de estiramento N-H, banda na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , larga e de intensidade relativamente alta, devido às vibrações de estiramento axial do grupo O-H, porém sobreposta à banda de estiramento N-H.

As bandas na região de  $2900\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C-H. A banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial de C=O. A banda em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  pode corresponder à mistura de dois modos vibracionais, N-H no plano e o estiramento C-H. A banda  $1380$  é atribuída à deformação axial C-N de amina terciária. Na região entre  $870$  a  $1150$  aproximadamente, existem algumas bandas sobrepostas, que podem ser atribuídas a

polissacarídeos. Os dados obtidos a partir do espectro de infravermelho indica a presença de quitina na amostra de exúvia, confirmando as indicações nas análises anteriores.

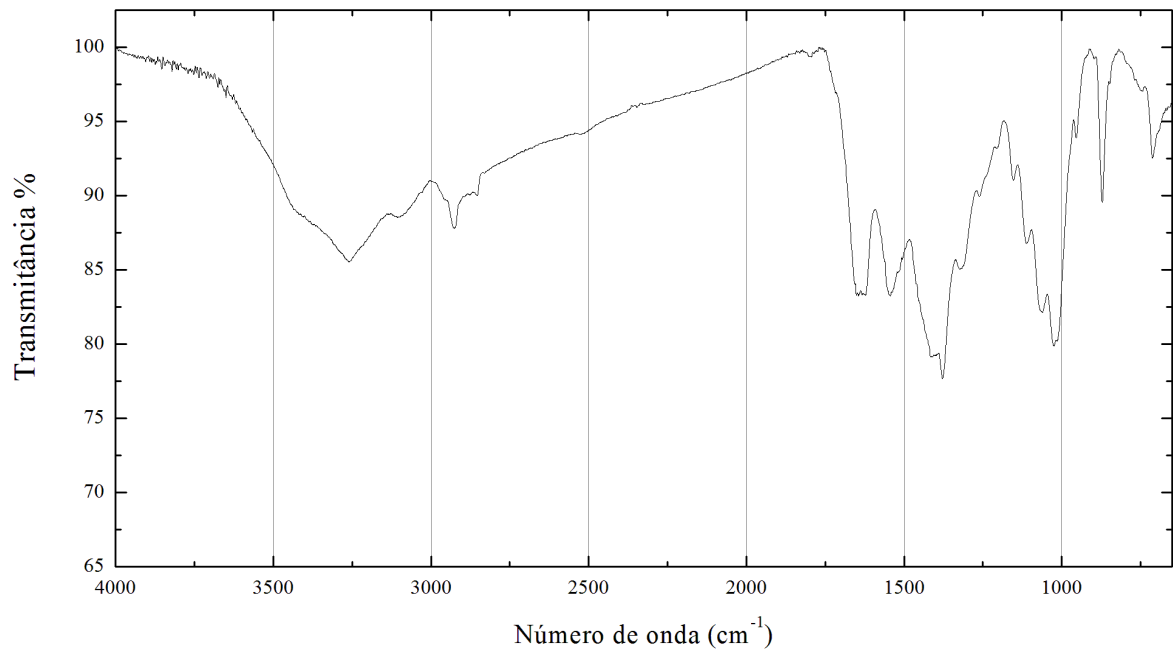


Figura 8 - Espectro na região do infravermelho obtido da exúvia MSN.

### 3.3. Conclusões

A produção de larvas MSN, *H. illucens* se mostrou bastante promissora, visto que em um período curto, sob condições apropriadas de calor e iluminação, gerou quantidade de larvas suficientes para posterior geração de matriz (exúvia). Em períodos mais frios e chuvosos, houve a necessidade da aplicação de métodos alternativos, como instalação de aquecedores e lâmpadas, que mantiveram a produção e o desenvolvimento das larvas.

O preparo de amostra foi realizado de forma simplificada, isso foi possível devido ao baixo teor de umidade da amostra, porém, é preciso garantir atenção na etapa de secagem, pois a amostra apresentou instabilidade em temperatura baixas, na análise térmica. O perfil morfológico da matriz ficou mais evidente, a partir dos teores de matéria orgânica, que podem ser associadas à sua origem. Ainda apresentou alta concentração de carbonato de cálcio, que pode ser claramente visualizada no difratograma de raio X, e é confirmado pelas altas contagens de cálcio, determinadas pela técnica EDXRF, que estimou valores altos para carbono, oxigênio e hidrogênio, concordando com os altos valores de matéria orgânica determinados.

Com base na literatura e interpretação dos dados nas caracterizações, principalmente da espectroscopia de infravermelho, que indicou bandas características de polissacarídeos, além de bandas específicas de quitina, pôde-se concluir que a matriz apresenta teores significativos deste biopolímero.

## 4. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE SÓLIDO BIOADSORVENTE ORIGINADO DA *Hermetia illucens* L.

### 4.1. Materiais e metodologia

#### 4.1.1. Equipamentos e Reagentes

- Agitador magnético, com controlador de temperatura – RCT b. S32, IKA;
  - Balança analítica – AUW220D, Shimadzu;
  - Banho termostático – q-21452, Quimis;
  - Bloco digestor – TE-007MP, controlador TCM44, Tecnal;
  - Centrífuga de bancada – SL-700, Solab;
  - Espectrofotômetro de absorção atômica com chama - SpectrAA 240 FS Varian;
  - Espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível – Libra 522, Biochrom;
  - Estufa de circulação forçada – 420-6D, Nova Técnica;
  - Forno micro-ondas – BMC 38, Brastemp;
  - Incubadora de bancada, rot. horizontal – TE-4200, Tecnal;
  - pHmetro – TEC-5, Tecnal;
  - Ultrapurificador de Água – MS2000, Gehaka;
- Este trabalho foi conduzido com uso de reagentes de grau analítico (PA). O corante aniônico selecionado para os testes de adsorção foi o azul de bromofenol (AB), QHEMIS, empregado neste trabalho como molécula modelo. Este corante apresenta grupamento sulfônico e pKa ~4,0; seu equilíbrio de ionização pode ser visualizado no Anexo 5. Como reagente também utilizou-se: Hidróxido de Sódio (VETEC), Ácido Clorídrico (VETEC), Acetato de Sódio (QUIMEX), Ácido Acético (QUÍMICA MODERNA).
- Uma solução estoque aquosa do corante AB, a  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ , foi preparada pela dissolução da massa adequada. A partir dessa solução foram obtidas, por diluição, outras com concentrações menores. As soluções padrão de Ca e Mg, foram preparadas a partir de uma solução padrão de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  (SpecSol). A água utilizada no preparo de soluções e nos ensaios foi obtida de um ultra purificador de água.

#### 4.1.2. Estratégias de preparo de amostra para fins de adsorção

O procedimento experimental para formação do sólido adsorvente foi resumido através do esquema na Figura 9:

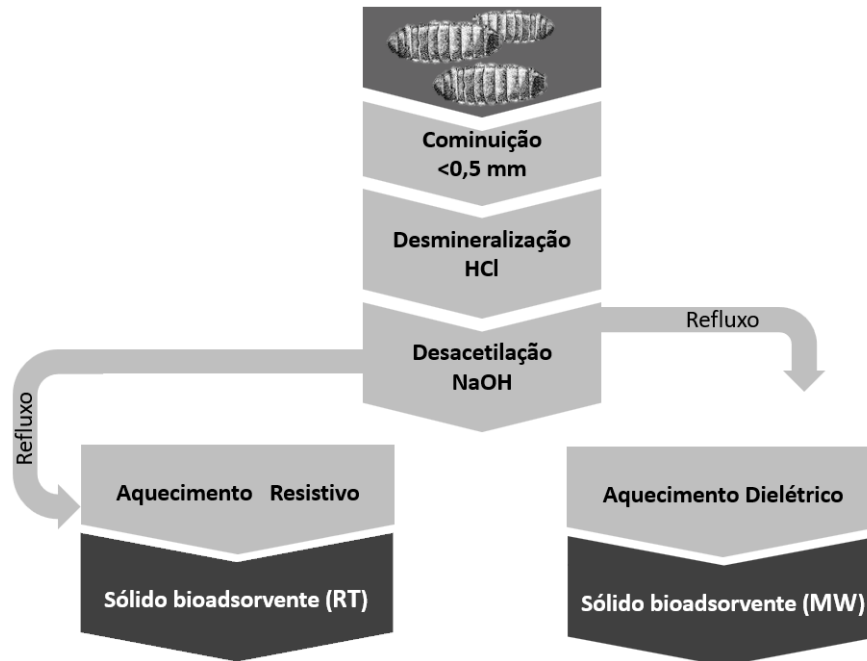


Figura 9 - Fluxograma geral das etapas propostas para execução do trabalho.

O procedimento para obtenção de quitina, a partir da exúvia da LMSN, foi realizado empregando a reação de desmineralização para remoção dos carbonatos. Logo após, com a finalidade de reduzir os grupamentos N-acetila, empregou-se a reação de desacetilação.

##### 4.1.2.1 Desmineralização

O procedimento foi iniciado com adição de ~2,5 g de amostra em um béquer de 200 mL, em seguida, 60 mL de solução aquosa de HCl com as seguintes concentrações: 0,05; 0,1 e 0,2. A solução seguiu sob agitação à temperatura ambiente, por 1 hora. A mistura foi transferida para tubos falcon de 50,00 mL e centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos. Após este período, a exúvia tratada foi lavada até neutralização do pH da água de lavagem. Então, o excesso de água foi retirado, e o sólido foi transferido para estufa de circulação, por 12 horas, a temperatura de 40°C. Transferiu-se o material para recipiente etiquetado.

Os sólidos tratados com solução de HCl foram submetidos ao procedimento de digestão em sistema aberto. Com esse objetivo pesou-se uma massa de ~0,25 g em tubo de digestão, 4 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio, com temperatura máxima de 150°C e duração de 4 horas. O digerido foi transferido para balão volumétrico de 25 mL

para preparo de solução da amostra. A determinação foi realizada com emprego do espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), SpectrAA 240 FS, Varian (Austrália). As condições instrumentais foram selecionadas de acordo com as recomendações do fabricante, Tabela A4 (APÊNDICE A). Posteriormente as concentrações de cálcio e magnésio remanescentes, da amostra *in natura*, foram calculadas. Os dados experimentais foram interpolados à curva analítica, preparada a partir de soluções padrão de Ca e Mg.

Em seguida, afim de confirmar a efetividade do tratamento de desmineralização, empregou-se a técnica de difração de raios X na amostra de exúvia *in natura* e na amostra pós desmineralização. A análise de DRX foi realizada nas seguintes condições: tensão de 40kV, corrente: 15mA; faixa de varredura do goniômetro: 5 a 80° (2θ); passo: 0,01θ/min; velocidade de varredura: 10°/min.

Para avaliar a efetividade da desmineralização, teste iniciais de adsorção foram realizados com sólidos da exúvia da LMSN *in natura*, triturado a um tamanho de partícula <0,5 mm. O procedimento foi iniciado com a preparação da solução de 10 mgL<sup>-1</sup> do corante. O teste foi realizado em um erlenmeyer de 250 mL, onde foram adicionados 20 mL do corante e 20 mg da exúvia *in natura* triturada, que foi submetida à agitação por 1 hora. Após o tempo de agitação, a solução foi filtrada, e uma alíquota do filtrado foi adicionado à solução de tampão acetato de sódio para manutenção da solução em pH 5. Posteriormente, realizou-se a determinação de absorbância no espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Vis, no comprimento de onda de 592 nm. Estes parâmetros foram fixados para os próximos testes de adsorção.

Posteriormente, este procedimento foi replicado para as amostras de exúvia desmineralizadas, com adição da solução de corante, com pH 4 e 6. A resposta analítica foi dada em miligramas de corante por grama de amostra (q) ou em função da porcentagem de remoção, na adsorção. As equações para determinação destes parâmetros são apresentadas a seguir:

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 12,}$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad \text{Equação 13,}$$



sendo  $q$  é a quantidade de corante adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração do corante após o processo de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente ( $\text{mg}$ ),  $V$  é o volume da solução de corante ( $\text{mL}$ ).

#### 4.1.2.2 Desacetilação

A desacetilação é uma reação aplicada à quitina e que pode ser realizada por processo químico e enzimático. Esse último não é empregado em escala industrial, devido aos custos elevados de extração das desacetilases, bem como sua baixa produtividade (CAMPANA-FILHO et al., 2007). A desacetilação parcial da quitina ocasiona a formação de quitosana (BALÁZS; SIPOS, 2007).

O procedimento foi realizado com adição do sólido originado da exúvia desmineralizada da LMSN, solução aquosa de NaOH em balão de fundo chato, sob aquecimento e refluxo (especificações do experimento foram descritos a seguir, de acordo com o método de aquecimento empregado). A etapa de aquecimento, representada na Figura 10, seguiu de duas formas (resistiva e dielétrica), formando então, dois sólidos distintos. Após ter atingido temperatura ambiente, os sólidos foram lavados com água destilada até pH neutro. Secou-se em estufa por 12 horas a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .

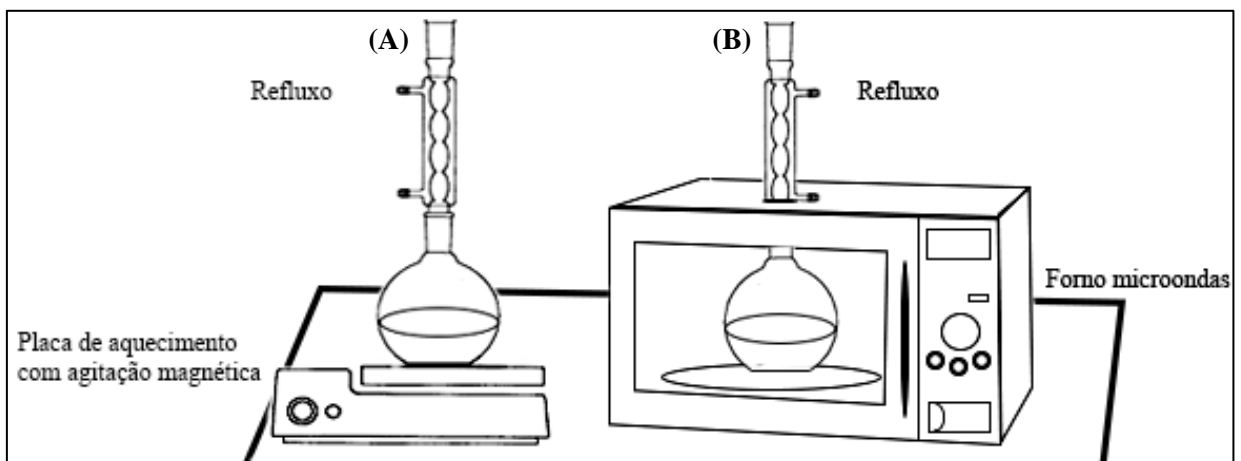


Figura 10 - Tratamento da exúvia a partir de reação de desacetilação por (A) aquecimento resistivo e (B) aquecimento dielétrico, utilizando sistema de refluxo.

Fonte: (CUNHA et al., 2003) (*modificado*)

O primeiro sólido (SBRT) foi produzido através de aquecimento resistivo, com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento. O segundo sólido (SBMW), foi

produzido por aquecimento gerado a partir de um forno de micro-ondas (eletrodoméstico) de potência útil de 950 Watts.

Com base em testes prévios, realizou-se um estudo para otimização univariada da reação de desacetilação por aquecimento resistivo. Os tratamentos foram preparados através da variação do tempo de processamento da reação, nos seguintes períodos: 6, 8, 10 e 12 horas. Os fatores foram fixados: massa ~2,5 g, volume de 60 mL e concentração de 60% para NaOH, temperatura de 100°C. A resposta analítica foi dada em miligramas de corante por grama de amostra (q).

Promoveu-se um estudo para otimização univariada da reação de desacetilação por aquecimento dielétrico. Com base em testes prévios, os tratamentos foram preparados através da variação da potência do micro-ondas, nos seguintes valores: 10, 30 e 50 por cento da potência útil. Os fatores foram fixados: massa ~5,0 g, volume de 150 mL e concentração de 50% para NaOH e tempo de 1 h. A resposta analítica foi dada em miligramas (corante)/grama (amostra).

#### 4.1.2.3 Análise univariada dos principais fatores que influenciam na reação de adsorção

O domínio experimental dos fatores pH, massa de adsorvente, tempo e temperatura, foram explorados, afim de estabelecer regiões de ótimo para remoção do corante aniônico. A resposta analítica foi dada em miligramas de corante por grama de amostra (q) ou em função da porcentagem de remoção, na adsorção.

O estudo da influência do pH foi realizado a partir da variação do pH da solução do corante que foi ajustada entre 2 e 7, utilizando soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, utilizando um volume de 20 mL de solução de corante de concentração 200 mgL<sup>-1</sup>, massa de sólido 20 mg, tempo de reação 1 hora. Alíquotas foram retiradas e filtradas ao final do período, foi realizado um ajuste para pH 5 e posterior determinação de absorbância no espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, no comprimento de onda de 592 nm.

Para avaliação da influência da massa de adsorvente, amostras do sólido desacetilado, foram pesadas de 5 a 80 mg. Os outros fatores foram fixados: volume de 20 mL de solução de corante de concentração 200 mgL<sup>-1</sup>, pH 4, tempo de reação 60 minutos. A determinação das concentrações de corante foi realizada como descrito anteriormente.

A influência do tempo foi estudada com mudanças no período de contato entre o adsorvente e a solução de corante, que variou entre 10 e 60 minutos. Os outros fatores foram fixados: volume de 20 mL de solução de corante de concentração  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 4, massa de adsorvente 20 mg.

Após, empregando o tempo ótimo de reação, realizou-se a avaliação da influência da temperatura, a partir de ensaios de adsorção com variação entre 30 e  $50^\circ\text{C}$ , e concentração de corante de  $200\text{-}900 \text{ mgL}^{-1}$ . Os outros fatores foram fixados: volume de 20 mL de solução de corante, pH 4, massa de adsorvente 20 mg. A determinação das concentrações de corante foi realizada como descrito anteriormente.

#### 4.1.2.4 Teste de Solubilidade e Reutilização

A avaliação da solubilidade do adsorvente foi realizada através de ensaios a partir da variação do pH da solução de corante. A solução de AB foi ajustada entre pH 2 e 7, utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Os outros fatores foram fixados: volume de 20 mL de solução de corante AB de concentração  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , massa de sólido 20 mg, tempo de reação 30 minutos. Após, a quitosana comercial foi inserida ao estudo. As concentrações do corante nas soluções após a adsorção foram determinadas como descrito na sessão 4.1.2.3.

Posteriormente, realizou-se um procedimento com objetivo de testar a reutilização do sólido adsorvente, a partir de ensaios de adsorção e dessorção, ilustrado na Figura A4 (APÊNDICE A). Para o processo de adsorção, a solução de corante foi ajustada para pH 4, volume de 50 mL de solução de corante AB de concentração  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , massa de sólido 50 mg, tempo de contato de 30 minutos.

O processo de dessorção foi realizado com a adição de 10 mL de solução de NaOH  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  ao sólido anteriormente filtrado ao fim da adsorção. A mistura foi submetida a agitação no período de 30 minutos. Após, o sólido foi filtrado novamente, e lavado com água destilada, até que o filtrado apresentasse pH neutro. Então, foi submetido a secagem, durante 15h a  $50^\circ\text{C}$ .

Depois de seco, em erlenmeyer, pesou-se o adsorvente utilizado anteriormente. Em seguida, adicionou-se a solução do corante ( $200 \text{ mgL}^{-1}$ ), obedecendo a proporção 1:1 (m/v). Logo, o processo de adsorção foi reiniciado visando a reutilização da massa do adsorvente.

#### 4.2. Resultados e Discussões

O isolamento da quitina e preparação da quitosana em amostras de crustáceos, são realizados por intermédio das reações descritas na sessão 1.2.2. Com base em testes anteriormente realizados, as reações de despigmentação e desproteíntização não foram empregadas, reduzindo custos e o consumo de solventes.

A etapa de desproteíntização, não foi empregada porque esta reação pode ocorrer na desacetilação. Adicionalmente, diferente do que acontece com os crustáceos, os insetos praticamente não deixam resíduos da sua massa corpórea na exúvia quando atingir a fase alada. Desta forma, o nitrogênio total da exúvia determinado na sessão 3.2.2, foi associado à estrutura da quitina. A etapa de despigmentação também não foi realizada, já que após a reação de desacetilação, o sólido perde o odor e parte significativa da pigmentação, possuindo aspecto acinzentado. Além disso, o objetivo era a preparação de um sólido com características adsorventes, porém com menor número de etapas de tratamento e baixo custo.

A eficiência na remoção de corantes aniônicos, pelos sólidos parcialmente desacetilados, foi determinada a partir de ensaios de adsorção, utilizando o corante AB como molécula modelo. Neste sistema, a superfície do sólido (adsorvente) originado da exúvia da LMSN expõe grupamentos amina, que ao se ionizarem, interagem com as moléculas ionizadas de corante (adsorvato) através de atração eletrostática. O fenômeno de adsorção, ilustrado na Figura 11, ocorre quando as moléculas de corante, em meio aquoso, se concentram na superfície do sólido bioadsorvente.

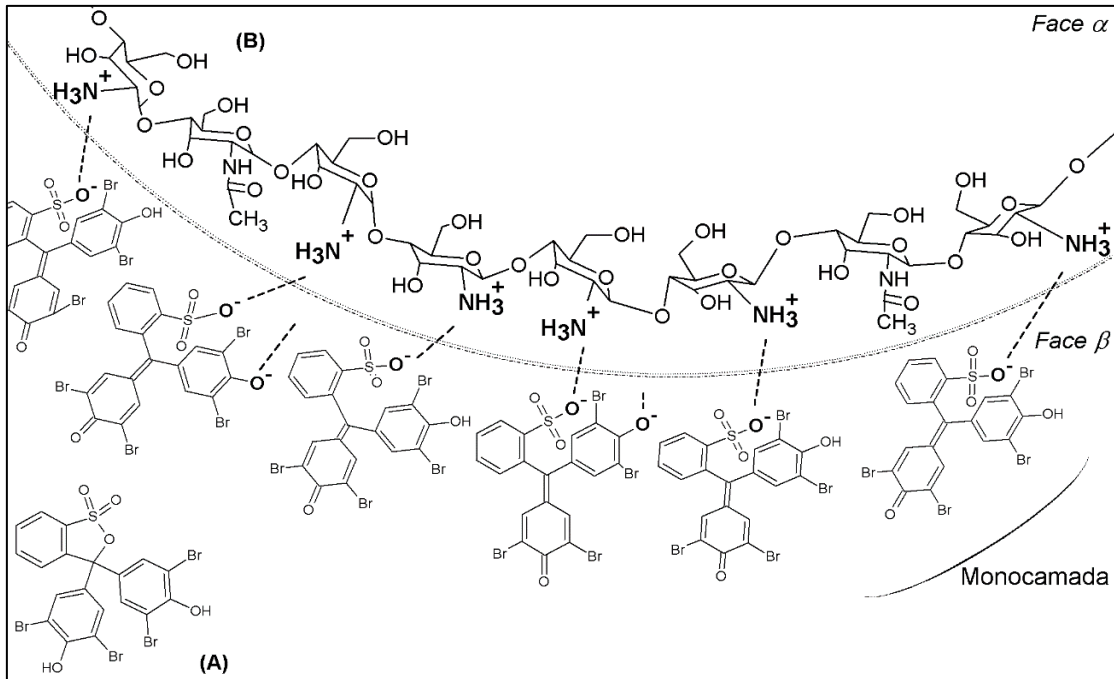


Figura 11 - Representação do fenômeno de adsorção através das interações eletrostáticas na interface  $\alpha\beta$ , entre moléculas de corante (A) e da exúvia desmineralizada (B).

#### 4.2.1. Tratamento a partir da reação de desmineralização

Quando exoesqueletos de crustáceos são utilizados como matéria prima para produção de adsorventes de quitosana, estes são submetidos a reações que têm o intuito de reduzir o impedimento das moléculas de quitina, visto que esse material possui composição diversificada (BATTISTI et al., 2008). Nesse sentido, as amostras de exúvia foram submetidas à reação de desmineralização para remoção de carbonatos, afim de que os grupamentos amina e amida, na estrutura do polímero, permaneçam mais disponíveis.

Inicialmente, a reação de desmineralização durou uma hora, como descrito na 4.1.2.1, tendo como principal produto o cloreto de cálcio em meio aquoso. Desta forma, a eficiência da reação pôde ser medida a partir da concentração de cálcio remanescente após o tratamento de desmineralização, descrita na Tabela 7. Mesmo após o tratamento, a quantidade de cálcio na amostra é significativa, concordando com a análise semi-quantitativa por FRX, seção 3.2.2.

Tabela 7 - Concentração de cálcio e magnésio na amostra de exúvia após reação de desmineralização.

| <b>Sólido</b>     | <b>HCl</b><br><i>mol.L<sup>-1</sup></i> | <b>Ca</b><br>% | <b>Mg</b><br>% |
|-------------------|---|----------------|----------------|
| 01A               | 0,05                                    | 7,05           | 0,29           |
| 01B               | 0,05                                    | 7,42           | 0,30           |
| Média             | --                                      | 7,23           | 0,29           |
| Desvio Padrão     | --                                      | 0,26           | 0,01           |
| RSD %             | --                                      | 3,57           | 3,57           |
| Int. de Confiança | --                                      | 0,36           | 0,01           |

Em vista dos resultados de desmineralização, novas porções da exúvia foram submetidos a tratamento com solução de ácido clorídrico a partir de concentração, pH e tempos variados (Tabela 8).

Tabela 8 - Concentração de corante azul de bromofenol após adsorção com sólido em pó da exúvia, com avaliação em pH 6.

| <b>Amostra</b> | <b>[HCl]</b> | <b>Tempo (h)</b><br><b>Desmineralização</b> | <b>Quantidade adsorvida de corante em pH 6 (mg/g)</b> |
|----------------|--------------|---|---|
| 1              | 0,05         | 2   | 0,9169  |
| 2              | 0,1          | 2   | 0,8459  |
| 3              | 0,2          | 2   | 1,3542  |
| 4              | 0,05         | 4   | 0,9979  |
| 5              | 0,1          | 4   | 0,9895  |
| 6              | 0,2          | 4   | 1,3525  |

De modo geral, a adsorção do corante para pH 4 apresentou valores de adsorção abaixo do limite do método empregado. O teste a partir de pH 6 para as amostras de exúvia apresentou resultados com valores baixos de adsorção, porém indicou que os melhores valores de quantidade adsorvida estão nessa faixa de pH.

Com base nos dados da tabela, as quantidades adsorvidas de corante demonstraram que as amostras de sólido da exúvia, parcialmente desmineralizadas, não apresentaram grande

potencial de adsorção. Estes valores podem ser associados aos teores residuais de carbonato de cálcio presentes nas amostras, visto que esta reação não foi otimizada.

Com a finalidade de melhorar a eficiência de adsorção, o procedimento de remoção de carbonato de cálcio foi otimizado através de otimização univariada, sendo a concentração de ácido a variável independente, o tempo foi fixado em 1 hora. Apesar de não revelar informações a respeito de interação entre fatores, esse estudo apresentou ótimos resultados no que diz respeito a remoção de carbonato de cálcio (Tabela 9).

Tabela 9- Concentração média de cálcio nas amostras após desmineralização.

| Experimento | Rep. | HCl<br>molL <sup>-1</sup> | Ca<br>%         | % Ca<br>$\bar{x}$ | Desvio<br>Padrão | RSD % | Int. de<br>Confiança |
|-------------|------|---------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------|----------------------|
| Exúvia      | A    | 0,00                      | 6,57            | 6,50              | 0,09             | 1,381 | 0,27                 |
|             | B    | 0,00                      | 6,44            |                   |                  |       |                      |
| 1           | A    | 0,05                      | 5,82            | 6,05              | 0,32             | 5,265 | 0,97                 |
|             | B    | 0,05                      | 6,27            |                   |                  |       |                      |
| 2           | A    | 0,1                       | 5,08            | 5,14              | 0,09             | 1,758 | 0,28                 |
|             | B    | 0,1                       | 5,21            |                   |                  |       |                      |
| 3           | A    | 0,2                       | 2,61            | 2,59              | 0,02             | 0,851 | 0,07                 |
|             | B    | 0,2                       | 2,57            |                   |                  |       |                      |
| 4           | A    | 0,3                       | 0,0120          | 0,0110            | 0,0014           | 12,43 | 0,0042               |
|             | B    | 0,3                       | 0,0100          |                   |                  |       |                      |
| 5           | A    | 0,4                       | 0,0028          | 0,0028            | 0,000029         | 1,031 | 0,0001               |
|             | B    | 0,4                       | 0,0028          |                   |                  |       |                      |
| 6           | A    | 0,5                       | -- <sup>1</sup> | --                | --               | --    | --                   |
|             | B    | 0,5                       | -- <sup>1</sup> |                   |                  |       |                      |
| 7           | A    | 0,6                       | -- <sup>1</sup> | --                | --               | --    | --                   |
|             | B    | 0,6                       | -- <sup>1</sup> |                   |                  |       |                      |

<sup>1</sup>Abaixo do limite de quantificação da técnica.

A partir dos valores obtidos, avaliou-se uma concentração de ácido ideal para obtenção de maior eficiência na reação de desmineralização. No gráfico de remoção de cálcio em função da concentração de ácido, Figura 12, foi possível observar uma evolução na remoção de cálcio em função do aumento da concentração do ácido clorídrico em solução. Dessa forma, pôde-se inferir que soluções com concentrações maiores que 0,3 molL<sup>-1</sup> proporcionam remoção praticamente completa dos carbonatos.

Concluiu-se que amostras de exúvia tratadas com soluções de ácido clorídrico de concentração 0,3 molL<sup>-1</sup>, possuem índices elevados de desmineralização, podendo ser destinadas à estudos de adsorção.

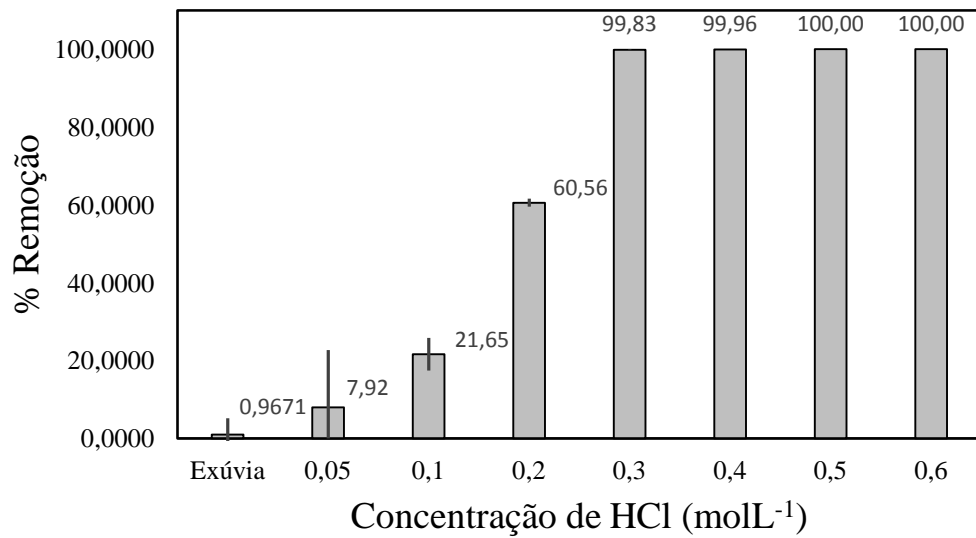


Figura 12 - Porcentagem de remoção de cálcio (*eixo y*) na amostra de exúvia pós desacetilação, em função da concentração de HCl em molL<sup>-1</sup> (*eixo x*).

A avaliação da eficiência da extração de carbonato de cálcio, na amostra de exúvia *in natura* e nas amostras de exúvia tratadas com solução HCl, também foi realizada através da técnica de difração de raios X, visualizada na Figura 13. Na amostra de EDM, a eliminação dos picos de carbonato de cálcio ao longo do eixo x foi praticamente completa, a partir de  $2\theta \approx 30^\circ$ , pico de maior contagem para a amostra de exúvia *in natura*. A partir deste difratograma, é possível visualizar a evolução da remoção de cálcio, a partir do aumento da concentração de ácido clorídrico.

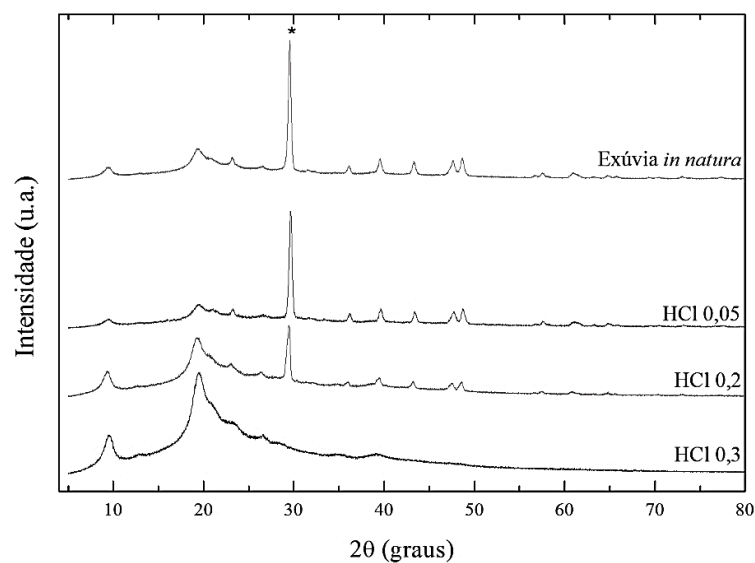


Figura 13 - Difratograma de raios X das amostras de exúvia *in natura* e exúvia desmineralizada (EDM).



#### 4.2.2. Tratamento a partir da reação de desacetilação

##### 4.2.2.1. Aquecimento Resistivo

Os espectros na região do infravermelho das amostras de quitosana, exúvia e do sólido pós reação de desacetilação, foram dispostos na Figura 14.

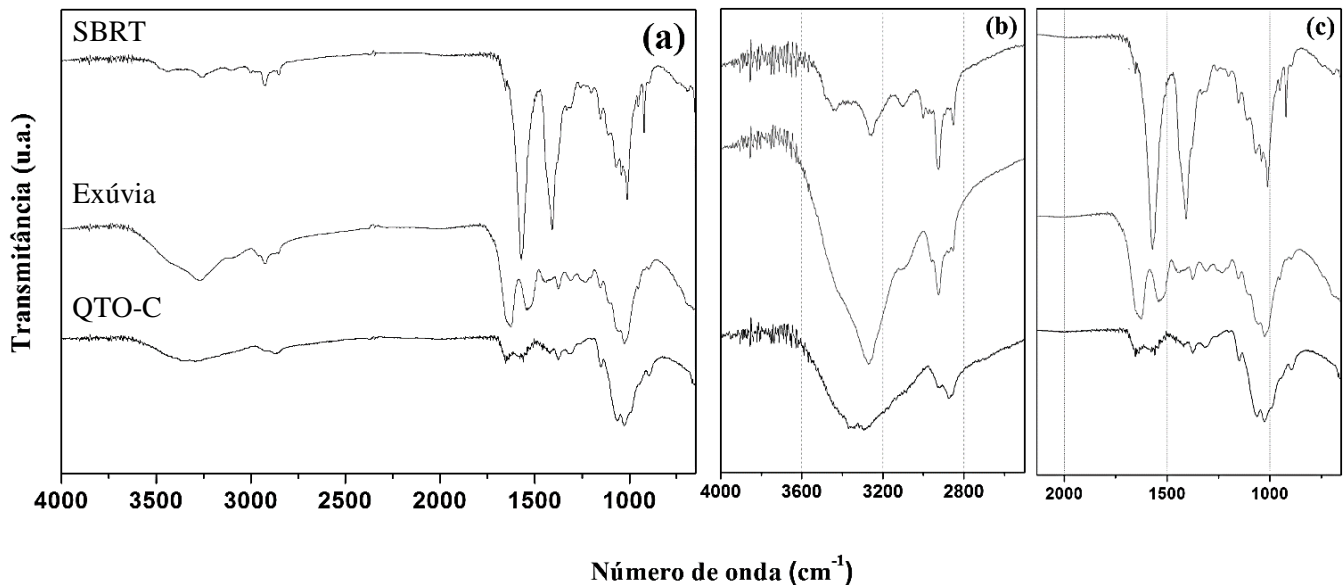


Figura 14 – (a) Espectro de infravermelho, a partir de reflectância difusa atenuada, para quitosana comercial (QTO-C), exúvia e sólido pós desacetilação por aquecimento resistivo (SBRT). Com regiões ampliadas entre (b) 4000-2400 cm<sup>-1</sup> e (c) 2000-500 cm<sup>-1</sup>.

Comparando-se os espectros na região de 3600 a 2600, área ampliada em (b), todas apresentam bandas características do estiramento axial O-H, próximas a 3400 cm<sup>-1</sup>. O sólido pós desacetilação (SBRT) ainda apresentou duas bandas próximas à 3200 cm<sup>-1</sup>, o que não é evidenciado na quitosana, pois são referentes ao grupamento acetamida.

A banda em 1655 cm<sup>-1</sup>, associada à carbonila, não é observada no espectro da quitosana, porém é evidente na exúvia. No SBRT, a banda 1655 cm<sup>-1</sup> é suprimida pelo surgimento de uma nova banda em 1600 cm<sup>-1</sup>, devido à deformação NH<sub>2</sub>. O SBRT apresentou uma banda em 1560 cm<sup>-1</sup>, que não aparece no espectro da quitosana.

Avalia-se que a amostra pós reação de desacetilação possui maior grau de desacetilação se comparada à exúvia. O tratamento também demonstra que as condições experimentais na reação de desacetilação foram relativamente efetivas.

A quitosana é identificada em função do grau de desacetilação (GD) intrínseco, porém a literatura não apresenta valores universais que uniformizem este parâmetro, com números que variam entre 40%-50% até valores acima de 75% (BALÁZS; SIPOS, 2007; HUSSAIN; IMAN; MAJI, 2013; KHAN; PEH; CH'NG, 2002).

Em seguida, realizou-se um estudo univariado, que avaliou a influência do tempo de reação de desacetilação sobre a quantidade de corante adsorvido. Os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Quantidade de corante adsorvido pelas amostras submetidas a diferentes tempos de reação de desacetilação.

| Tempo (h) | Quantidade adsorvida (mg.g <sup>-1</sup> ) | Média | Desvio Padrão | RSD % | Int. de Confiança | Variância |
|-----------|--|-------|---------------|-------|-------------------|-----------|
| 6         | 10,48                                      | 8,56  | 1,93          | 23    | 2,18              | 3,73      |
|           | 6,62                                       |       |               |       |                   |           |
|           | 8,57                                       |       |               |       |                   |           |
| 8         | 8,19                                       | 9,36  | 1,04          | 11    | 1,17              | 1,08      |
|           | 10,17                                      |       |               |       |                   |           |
|           | 9,73                                       |       |               |       |                   |           |
| 10        | 5,21                                       | 4,70  | 0,87          | 18    | 0,98              | 0,76      |
|           | 5,19                                       |       |               |       |                   |           |
|           | 3,70                                       |       |               |       |                   |           |
| 12        | 4,45                                       | 3,98  | 0,50          | 13    | 0,57              | 0,25      |
|           | 4,04                                       |       |               |       |                   |           |
|           | 3,45                                       |       |               |       |                   |           |

Concentração inicial do corante: 30 mgL<sup>-1</sup>.

Todas as amostras que foram submetidas à reação de desacetilação apresentaram conversões bastante superior ao resultado dos testes anteriores. Isso se deve à maior oferta de grupamentos amina, que quando protonados, são sítios ativos na adsorção.

As amostras submetidas aos períodos de 6 e 8 horas apresentaram quantidades de corante adsorvido semelhantes, com valores próximos a 9,0 mg.g<sup>-1</sup>. Amostras tratadas em períodos de 10 e 12 horas de reação perderam eficiência na adsorção, demonstrando uma tendência não linear entre o tempo de reação e eficiência de adsorção do corante aniônico. Este fato pode ser relacionado à possível degradação das moléculas a partir do longo período de reação, que pode ter conduzido à quebra de ligações glicosídicas na quitosana, provocando despolimerização do copolímero (JANES; ALONSO, 2003; MACLAUGHLIN et al., 1998; MAO et al., 2004).

A análise de ANOVA, que utilizou como fator a variação de tempo, na Tabela 11, foi realizada para confirmar a hipótese de que as amostras pós desacetilação se diferem estatisticamente. O teste apresentou um valor de F calculado maior que o valor de F crítico, além disso, o valor P é menor que 0,05, evidenciando que há diferença significativa ao nível de 5% de significância, na eficiência de adsorção entre os tratamentos.

Tabela 11 - ANOVA de fator único para amostras pós desacetilação com variação de tempo de reação de 6 e 8 horas.

| Fonte da variação | SQ       | gl | MQ      | F       | valor-P | F crítico |
|-------------------|----------|----|---------|---------|---------|-----------|
| Entre grupos      | 65,83071 | 3  | 21,9436 | 15,1019 | 0,00117 | 4,0661806 |
| Dentro dos grupos | 11,62427 | 8  | 1,45303 |         |         |           |
| Total             | 77,45498 | 11 |         |         |         |           |

Os experimentos com tempo de 6 e 8 horas, obtiveram os melhores resultados nos testes de adsorção, com valores médios de 8,6 e 9,4 mg.g<sup>-1</sup> de quantidade adsorvida. Estes resultados estão relacionados com a sucessão de tratamentos realizados na exúvia, como a reação de desacetilação com aquecimento resistivo, que provocou a conversão parcial de grupamentos N-acetila, originando grupos amina.

O pequeno aumento na eficiência de adsorção nos experimentos de 8 horas pode ser referente ao maior tempo sob reação, que resultou em uma maior desacetilação. Através do teste-T, Tabela 12, foi possível avaliar a similaridade entre a eficiência dos tratamentos com 6 e 8 horas de reação.

O valor de T calculado está abaixo do valor de T crítico, logo, é possível afirmar que a eficiência de adsorção dos tratamentos não se difere significativamente a um nível de confiança de 95%. Portanto, a diminuição do consumo energético, redução custos, são fatores que tornam a amostra tratada com tempo de reação de 6 horas mais conveniente para ensaios de remediação de águas contaminadas com corantes aniônicos. Tempos menores não apresentam conversões favoráveis.

Tabela 12 - Teste-T: para as amostras submetidas à desacetilação, com período de reação de 6 e 8 horas, presumindo variâncias diferentes.

|                                | Tempo (h) |      |
|--------------------------------|-----------|------|
|                                | 6         | 8    |
| Média                          | 8,55      | 9,36 |
| Variância                      | 3,73      | 1,08 |
| Observações                    | 3         | 3    |
| Hipótese da diferença de média | 0         |      |
| Gl                             | 3         |      |
| Stat t                         | -0,634    |      |
| P(T<=t) uni-caudal             | 0,285     |      |
| t crítico uni-caudal           | 2,353     |      |
| P(T<=t) bi-caudal              | 0,570     |      |
| t crítico bi-caudal            | 3,182     |      |

#### 4.2.2.2. Aquecimento Dielétrico

A Figura 15 apresenta um espectro de absorção no infravermelho, que foi utilizado para identificar bandas características da quitosana, originadas da estrutura do sólido submetido à reação de desacetilação por aquecimento dielétrico (SBMW).

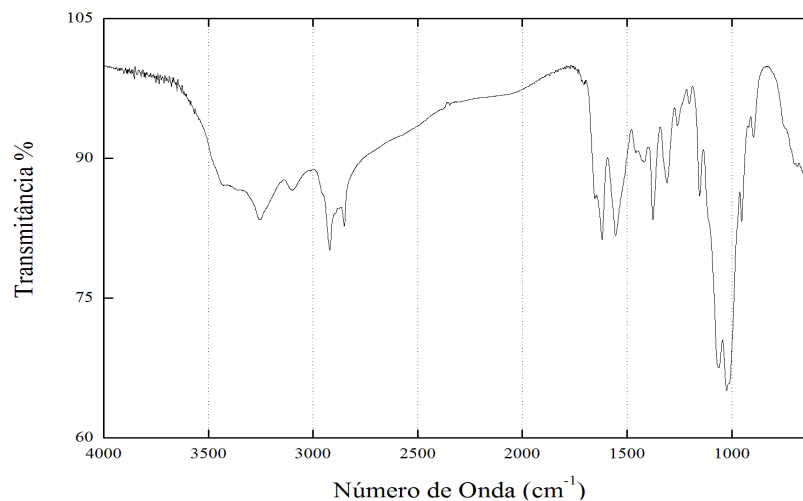


Figura 15 - Espectro na região do infravermelho, a partir de reflectância difusa atenuada, obtido do sólido submetido a reação de desacetilação por aquecimento dielétrico.

O sólido SBMW apresentou um espectro de absorção no infravermelho similar ao sólido SBRT, que exibiu bandas na região de  $3265\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento N-H. Apresentou sobreposição na região da banda  $3455\text{ cm}^{-1}$ , caracterizada pelas vibrações de estiramento axial da hidroxila. A banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada à deformação  $\text{NH}_2$ , sobrepõe a banda  $1655\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial de C=O, que provavelmente está

presente nas estruturas quitina/quitosana. A banda em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  pode corresponder à vibrações N-H ou estiramento C-H.

Desta forma, o espectro indica a efetividade da reação de desacetilação por aquecimento dielétrico, apresentando bandas características de amina, geradas a partir da quitina parcialmente desacetilada, presente no sólido SBMW.

Em seguida, realizou-se um estudo univariado, que avaliou a influência da temperatura da reação de desacetilação, assistida por radiação de micro-ondas, sobre a quantidade de corante adsorvida. Os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Quantidade de corante adsorvido pelas amostras submetidas a variação de aquecimento na reação de desacetilação.

| <b>Potência</b> | <b>Média</b> | <b>Desvio Padrão</b> | <b>RSD %</b> | <b>Int. de Confiança</b> | <b>Variância</b> |
|-----------------|--------------|----------------------|--------------|--------------------------|------------------|
| 10%             | 56,92        | 1,38                 | 2,42         | 1,56                     | 1,90             |
| 30%             | 98,80        | 0,84                 | 0,85         | 0,95                     | 0,70             |
| 50%             | 94,17        | 0,99                 | 1,05         | 1,12                     | 0,97             |

Concentração inicial do corante:  $100\text{ mgL}^{-1}$ ; 20 mL; Reação de 1 hora.

Os experimentos submetidos a temperatura gerada a 10% da potência nominal do micro-ondas (950 W), apresentaram valores reduzidos de quantidade de azul de bromofenol adsorvido (q). Estes valores podem ser atribuídos à ineficiência da reação de desacetilação, ocasionada pelo aquecimento brando.

Os tratamentos condicionados a temperatura gerada a partir de 30 e 50% de potência do micro-ondas, apresentaram valores elevados de quantidade adsorvida. Os resultados foram associados à eficiência da reação de desacetilação. O experimento tratado com 50% da potência, apresentou uma redução na quantidade adsorvida, que pode ser ocasionado por degradação da cadeia polimérica.

Portanto, o experimento tratado com 30% da potência foi escolhido para continuidade dos estudos, pois apresentou o maior percentual de remoção do corante entre os todos os

experimentos. Ainda, o tempo de preparo da amostra foi muito reduzido para este experimento, se comparado ao preparo por aquecimento resistivo.

#### 4.2.3. Equilíbrio de adsorção, cinética e termodinâmica

Os estudos de equilíbrio nas reações de adsorção são importantes para interpretação dos resultados gerados a partir desta técnica (MARCZEWSKI, 2007). Alguns fatores influenciam diretamente na eficácia da adsorção, como pH, natureza e quantidade do adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, temperatura.

##### 4.2.3.1 Influência do pH

O efeito do pH foi investigado, conforme mostra a Figura 16 (AI; LI, 2013; ROYER et al., 2009; SHAFAEI; ASHTIANI; KAGHAZCHI, 2007). Observou-se que os melhores valores de  $q$  foram apresentados em níveis inferiores de pH.

A quitosana atua como base fraca, com  $pK_a \sim 6,0$ ; valor próximo ao do grupo amina. Logo, amostras contaminadas que apresentem valores de pH inferiores ao valor do  $pK_a$  da quitosana, oferecerão maior proporção de grupos amínicos protonados, favorecendo a atração de espécies aniônicas (GONSALVES; ARAÚJO, 2011).

Tratamentos com solução de corante com pH 4, apresentaram melhores resultados e foram escolhidos para continuidade dos estudos. Este pH coincide com o valor de  $pK_a$  do corante AB, que nestas condições, apresenta grau de ionização próximo a 50%. Por outro lado, esta condição permitirá maior eficiência de protonação dos grupos amina (ALARCON et al., 2006; SKOOG; WEST; HOLLER, 1992) Desta forma, a adsorção foi favorecida devido à atração eletrostática entre os ânions do corante e os grupos amino protonados na superfície do sólido. Estes resultados são interessantes pois os efluentes industrial possuem faixa de pH ácida.

Os experimentos que foram ajustados para pH 6 e 7 apresentaram valores reduzidos de adsorção. Quando a solução de corante foi ajustada para pH 6, estimou-se que o sólido apresentou proporção de grupamentos amínicos protonados de  $\sim 50\%$ , menor que em valores de pH mais ácidos, desta forma, houve uma menor atração entre os íons, explicando a consequente redução na eficiência de adsorção.

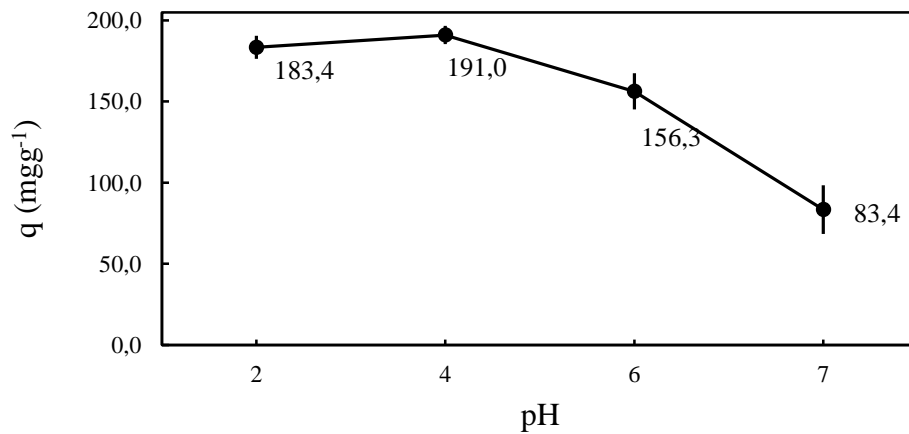


Figura 16 - Efeito da variação de pH na quantidade adsorvida do corante Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>), pelo sólido SBMW (20 mg), no período de 1 hora de reação .

#### 4.2.3.2 Influência da dosagem de adsorvente

Outro fator comumente utilizado é a dosagem de adsorvente (BANIAMERIAN et al., 2009; GUNES et al., 2015; ISLAM; RAHAMAN; YEUM, 2015). O efeito da variação da quantidade de adsorvente na remoção do corante aniônico, é mostrado na Figura 17.

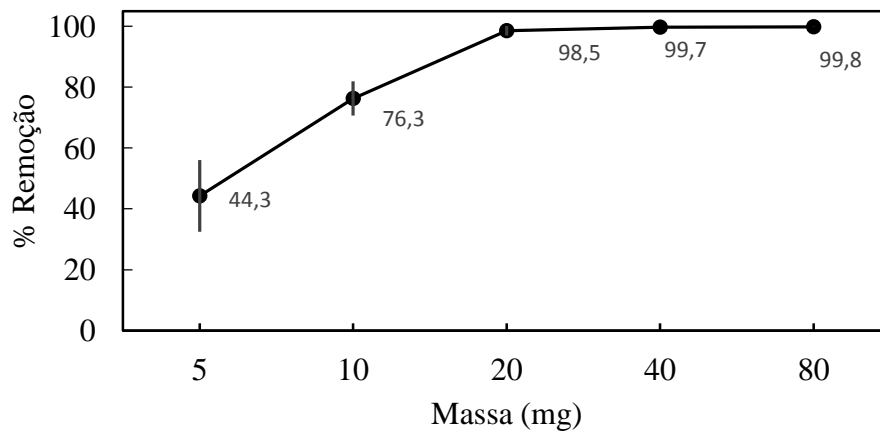


Figura 17- Efeito da variação da dosagem do sólido SBMW na porcentagem de remoção do corante Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>) em pH4, no período de 1 hora de reação.

A concentração do corante em fase aquosa decresce com o aumento da dosagem do sólido SBMW, conseqüentemente, há aumento da fração removida do corante aniônico. Este

resultado era esperado porque, para uma concentração inicial fixa de corante, o aumento da quantidade de adsorvente proporciona maior área superficial e conseqüentemente, maior número de sítios ativos.

Os experimentos com massa a partir de 20 mg de adsorvente adicionado em solução, apresentaram os valores mais expressivos, mostrando que uma massa de 20 mg do adsorvente foi suficiente para remoção de praticamente todo o corante presente na solução do corante no experimento. Para avaliação desta hipótese, realizou-se um Teste-T, Tabela 14. Este teste confirmou a similaridade da eficiência de remoção dos tratamentos com 20 e 40 mg de adsorvente, a um nível de confiança de 95%. Logo, a massa de 20 mg foi escolhida para as próximas etapas.

Tabela 14 - Teste-T: para os experimentos submetidos a variação na dosagem de sólido SBMW, com massa adicionada de 20 e 40 mg, presumindo variâncias diferentes. Concentração e volume de corante fixos: 200 mgL<sup>-1</sup> e 20 mL.

|                                | Massa (mg) |          |
|--------------------------------|------------|----------|
|                                | 20         | 40       |
| Média                          | 98,53447   | 99,69442 |
| Variância                      | 0,387483   | 3,62E-05 |
| Hipótese da diferença de média | 0          |          |
| Gl                             | 2          |          |
| Stat t                         | -3,22741   |          |
| T crítico uni-caudal           | 2,919986   |          |
| P(t<=t) bi-caudal              | 0,084074   |          |
| T crítico bi-caudal            | 4,302653   |          |

#### 4.2.3.3 Estudo da cinética de adsorção

O mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo também são úteis para interpretação dos resultados gerados a partir das interações moleculares na adsorção (QIU et al., 2009). O efeito de tempo de contato para a adsorção do corante AB pelo bioadsorvente pode ser visualizado na Figura 18. A transferência do adsorvato para outra fase é facilitada pelo processo de agitação da solução, neste sentido, este fator foi fixado para todos os experimentos (WAN NGAH; KAMARI; KOAY, 2004).

Considera-se que este tempo de equilíbrio é estabelecido a partir do tipo de interação apresentada entre as moléculas envolvidas. No processo de adsorção, este sólido dispõe de



grupamentos amina ionizados, e o corante AB também apresenta ionização na fase aquosa. Desta forma, estima-se que as espécies sejam atraídas por meio de forças coulombianas, ou seja, os grupamentos amina positivamente carregados, podem atrair a nuvem eletrônica das moléculas do corante.

O sólido apresenta rápida taxa de adsorção nas fases iniciais do período de contato com o corante, porém, próximo ao equilíbrio essa taxa se torna mais lenta. Este perfil é apresentado porque, inicialmente existe grande quantidade de sítios disponíveis para interação. O número de sítios disponíveis vai sendo reduzidos com o aumento do período de contato. Deve-se levar em consideração também o impedimento estérico à medida que a superfície do adsorvente vai sendo ocupada (RAJORIYA et al., 2007).

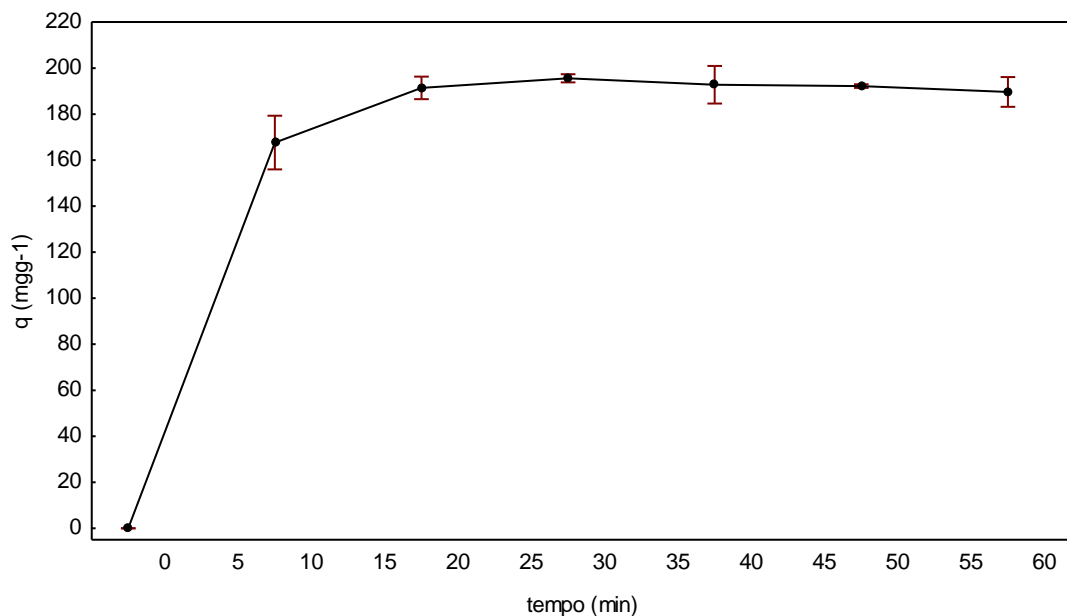


Figura 18 - Efeito do tempo de contato na adsorção do Azul de Bromofenol (20 mL; 200 mgL<sup>-1</sup>) em pH4, pelo sólido SBMW (20 mg).

O equilíbrio foi estabelecido em um período reduzido. O tempo de equilíbrio da reação foi estabelecido a partir do instante em que a taxa de adsorção foi considerada constante. Os valores podem ser visualizados na Tabela B1 (APÊNDICE B).

Para confirmar da estabilização da taxa de adsorção a partir de 20 minutos, realizou-se teste de ANOVA para os experimentos a partir deste período, Tabela 15. A análise apresentou um valor F calculado de 1,0645, menor que o valor F crítico de 5,1921 e valor P de 0,4607. De modo que não se rejeitou a hipótese nula, que representa a igualdade entre os valores médios dos experimentos ao nível de 5% de significância. Então, concluiu-se que o tempo de

20 minutos é suficiente para estabelecimento do equilíbrio de adsorção, e pôde-se determinar a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio a partir deste período.

Tabela 15 – ANOVA de fator único para amostras do sólido SBMW com variação de tempo de contato com o corante azul de bromofenol.

| Fonte da variação | SQ       | gl | MQ       | F      | Valor-P | F crítico |
|-------------------|----------|----|----------|--------|---------|-----------|
| Entre grupos      | 37,43501 | 4  | 9,358752 | 1,0645 | 0,4607  | 5,1921    |
| Dentro dos grupos | 43,95574 | 5  | 8,791147 |        |         |           |
| Total             | 81,39074 | 9  |          |        |         |           |

Para complementação desta avaliação, empregou-se modelos cinéticos, que são apresentados no Anexo 6. Tais modelos, têm sido aplicados a dados experimentais para avaliação da natureza das etapas determinantes da velocidade (AZIZIAN, 2004; VAGHETTI et al., 2009). Alguns trabalhos são reportados na literatura empregado as formas não lineares das equações cinéticas e têm apresentado resultados favoráveis. Deste modo, o presente estudo também utilizou modelos não lineares (KUMAR, 2006; YANEVA; KOUMANOVA; ALLEN, 2013).

Os modelos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Intrapartícula e de Bangham, foram aplicados aos dados experimentais, apresentados no (APÊNDICE B), com a finalidade de descrever a cinética de adsorção. Os valores dos parâmetros de cada modelo foram determinados com o auxílio do software Origin 8.0 e podem ser evidenciados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.

| Co<br>$mgL^{-1}$ | $q_{e, experimental}$<br>$mgg^{-1}$ | Pseudo 1° ordem                    |                            |       | Pseudo 2° ordem           |                               |                            |       |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------|
|                  |                                     | $K_1$<br>$Lmin^{-1}$               | $q_{e, cal}$<br>$mgg^{-1}$ | $R^2$ | $h$<br>$mgg^{-1}min^{-1}$ | $K_2$<br>$(mmg^{-1})min^{-1}$ | $q_{e, cal}$<br>$mgg^{-1}$ | $R^2$ |
| 200              | 192,31                              | 0,2051                             | 192,93                     | 0,999 | 116,93                    | 0,0029                        | 200,80                     | 0,995 |
|                  | <i>Erro Padrão</i>                  | 0,0097                             | 1,03                       |       |                           | 0,0009                        | 3,99                       |       |
|                  |                                     | Intrapartícula                     |                            |       | Bangham                   |                               |                            |       |
|                  |                                     | $k_{dif}$<br>$mg g^{-1}min^{-0.5}$ | I                          | $R^2$ | $k_0$<br>$Lg^{-1}$        | a                             | $R^2$                      |       |
|                  |                                     | 72,02                              | 15,32                      | 0,905 | 45,20                     | 0,2058                        | 0,799                      |       |
|                  | <i>Erro Padrão</i>                  | 9,42                               | 20,84                      |       | 0,8545                    | 0,0445                        |                            |       |

O modelo de Lagergren de Pseudo primeira ordem modelou os dados experimentais de maneira mais satisfatória, considerando os baixos erros associados aos parâmetros cinéticos e a satisfatória correlação. Este modelo assume que a variação nas taxas de transferência de fase do corante em um determinado tempo, é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um período de tempo. Os outros modelos cinéticos apresentaram ajustes menos precisos para descrição do comportamento dos dados experimentais.

O modelo de difusão intrapartícula não apresentou correlação apreciável para os dados experimentais, portanto, a etapa de difusão através de poros não foi determinante, sendo inexistente ou ocorrendo de modo limitado. Este resultado é demonstrado por materiais que não apresentam alta porosidade, e que não possuem área superficial interna disponível para interações moleculares (MARCZEWSKI, 2007; ZARGHAMI et al., 2016) .

A equação de Bangham não se ajustou aos dados experimentais de maneira aceitável, visto que os outros modelos apresentaram coeficientes de determinação mais expressivos. Este modelo afirma que o processo de adsorção deve ser controlado pela difusão nos poros do adsorvente, logo, conclui-se que este tipo de processo não descreve o comportamento das etapas no mecanismo de adsorção (BANGASH; ALAM, 2009).

A rápida cinética de adsorção pode ser atribuída às etapas envolvidas no processo, que são diretamente relacionadas com a estrutura do bioadsorvente. O sólido apresenta grupamentos ionizados em meio aquoso, constituindo sítios ativos de proporção definida que interagem diretamente com as moléculas de corante até saturação. Além disso, não apresenta etapa adicional de difusão intrapartícula, fato que também pode ter contribuído com este resultado.

#### 4.2.3.4 Modelagem da adsorção no equilíbrio

O estudo do efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção entre o corante AB e o sólido SBMW foi realizado com o emprego de isotermas (DOTTO et al., 2011). Os dados experimentais estão tabelados no APÊNDICE C e representados na Figura 19.

Na etapa inicial, as curvas de equilíbrio apresentaram um aumento gradativo na capacidade de adsorção até atingirem um estado de equilíbrio, que representa a capacidade máxima de saturação do sólido, com valor próximo a  $500 \text{ mgg}^{-1}$ . O perfil do isoterma

apresenta um delineamento convexo, avaliado no Anexo 7, que representa processos de adsorção favoráveis, nos quais, grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas a partir de baixas concentrações de soluto (KIMURA, 2001). Cita-se uma elevada afinidade entre o sólido SBMW e o corante aniônico, que pode ser influenciada por uma considerável quantidade de sítios ativos inicialmente acessíveis. Na etapa final, foi observado o desenvolvimento de um platô, que indica a formação de uma camada de corante sobre a superfície do bioadsorvente.

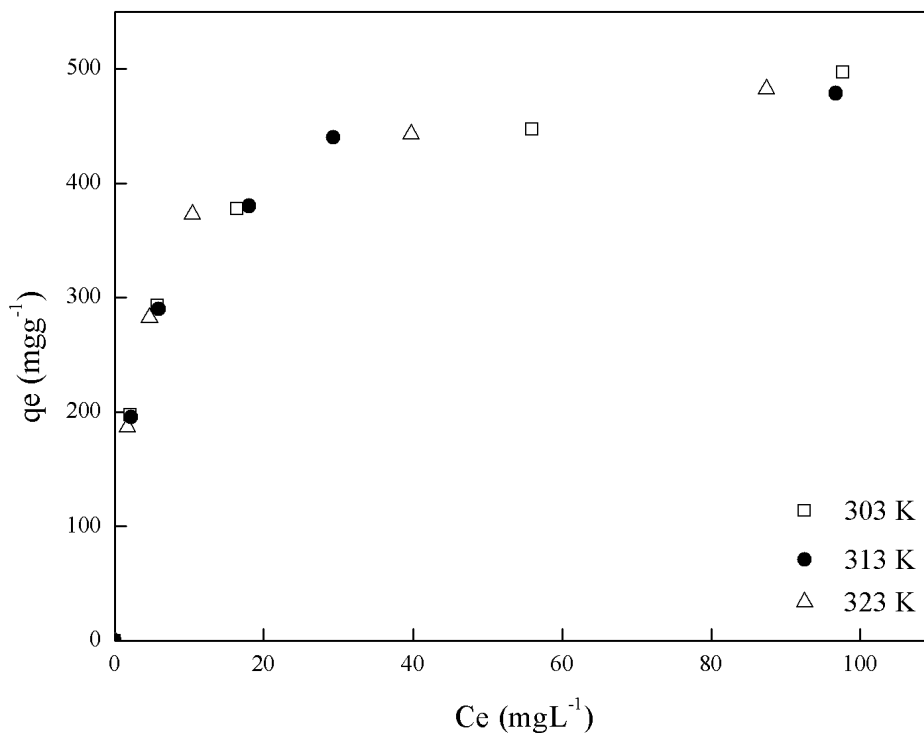


Figura 19 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW, em três temperaturas: 303, 313 e 323 K.

A avaliação mais adequada dos dados experimentais de isotermas de adsorção é realizada através de modelos teóricos. Diversos modelos matemáticos são citados na literatura para estabelecer correlações com as curvas de equilíbrio experimentais e estimar os parâmetros das isotermas (FOO; HAMEED, 2010). Neste trabalho os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Elovich e Dubinin-Radushkevich foram testados, que são apresentados no Anexo 8 (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

Os dados experimentais foram modelados pelas equações nas suas formas lineares, com o auxílio do software Origin 8.0. Então determinou-se os valores dos parâmetros de cada modelo, demonstrados na Tabela 17. A partir dessas equações, também foi possível plotar curvas teóricas de isoterma, que são comparadas às curvas geradas através dos resultados experimentais, por superposição. O ajuste destes modelos é avaliado através do coeficiente de

determinação e erro padrão dos parâmetros de cada modelo. Os gráficos podem ser visualizados no APÊNDICE C.

Tabela 17 - Constantes das isotermas na adsorção do corante Azul de Bromofenol pelo sólido SBMW e parâmetros estatísticos.

| Temperatura (K)    | Langmuir                       |                                |        |       | Freundlich |   |       | Elovich                        |                            |       | Dubinin-Radushkevich           |   |       |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------|------------|---|-------|--------------------------------|----------------------------|-------|--------------------------------|---|-------|
|                    | $q_m$<br>( $\text{mgg}^{-1}$ ) | $K_L$<br>( $\text{Lmg}^{-1}$ ) | $R_L$  | $R^2$ | $n_F$      | $K_F$<br>$((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ | $R^2$ | $K_e$<br>( $\text{Lmg}^{-1}$ ) | $q_m$<br>$\text{mgg}^{-1}$ | $R^2$ | $q_s$<br>( $\text{mgg}^{-1}$ ) | $K_{DR} \times 10^{-7}$<br>( $\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$ ) | $R^2$ |
| <b>303</b>         | 573,12                         | 0,1775                         | 0,0274 | 0,994 | 3,31       | 165,17  | 0,951 | 2,18                           | 152,47                     | 0,925 | 13,92                          | 3,87  | 0,734 |
| <i>Erro Padrão</i> | 22,46                          | 0,0420                         |        |       | 0,3747     | 0,0407  |       | 1,08                           | 21,58                      |       | 0,6537                         | 1,11  |       |
| <b>313</b>         | 575,32                         | 0,1680                         | 0,0289 | 0,992 | 3,29       | 162,41  | 0,945 | 2,00                           | 154,53                     | 0,912 | 13,92                          | 3,85  | 0,733 |
| <i>Erro Padrão</i> | 26,44                          | 0,0461                         |        |       | 0,3957     | 0,0413  |       | 1,08                           | 23,86                      |       | 0,6627                         | 1,11  |       |
| <b>323</b>         | 564,62                         | 0,2304                         | 0,0212 | 0,999 | 3,42       | 174,99  | 0,923 | 2,97                           | 144,93                     | 0,917 | 13,93                          | 2,52  | 0,736 |
| <i>Erro Padrão</i> | 8,92                           | 0,0292                         |        |       | 0,4915     | 0,0481  |       | 1,61                           | 21,61                      |       | 0,6986                         | 72,28   |       |

O modelo de Langmuir pôde descrever maior precisão sobre os resultados experimentais das isotermas de adsorção. Os valores de coeficiente de determinação deste modelo foram os maiores para as três temperaturas, demonstrando melhores ajustes aos dados experimentais de equilíbrio. Foi possível observar que praticamente todos os pontos da curva de adsorção das isotermas experimentais foram ajustados com as curvas geradas por este modelo.

A capacidade máxima ( $q_m$ ) média foi de  $571,02 \pm 14,04 \text{ mg.g}^{-1}$ . Vários trabalhos são reportados na literatura empregando sólidos de quitosana, que demonstram valores de capacidade máxima variada, de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$  até valores acima de  $6000 \text{ mg.g}^{-1}$  (DOTTO et al., 2011).

Tabela 18 - Quantidade máxima removida de corante por sólidos de quitosana.

| Sólido                   | Corante         | Q máx. ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) | Referência                    |
|--------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Quitosana                | AB              | 296                           | (CRINI; BADOT, 2008)          |
| Quitosana                | AG25            | 645.1                         | (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007)  |
| Hidroesfera de Quitosana | CR              | 93                            | (CHATTERJEE et al., 2007)     |
| Microesfera de Quitosana | FD&C Red No. 40 | 529                           | (PICCIN et al., 2009)         |
| Quitosana                | RB              | 130                           | (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002) |

A equação de Elovich assume que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, admitindo multicamada. Todavia, a Figura 19, apresenta um perfil no qual o número de sítios diminui a partir da progressão da reação, justificando assim, o baixo coeficiente de determinação para este modelo (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). A equação de Dubinin-Radushkevich também não apresentou ajustes favoráveis ao modelar os dados experimentais. Este resultado pode ser explicado pois, o modelo prevê uma estrutura porosa que atinge o equilíbrio independente da temperatura (GIL; GRANGE, 1996; JAHANDAR LASHAKI et al., 2012).

Portanto, estes dados revelam que a adsorção, nas três temperaturas estudadas, ocorreu em sítios homogêneos e foi limitada à monocamada, segundo Langmuir (JUANG; WANG; LEE, 2006). O fator de separação  $R_L$  da isoterma de Langmuir, valor médio de  $0,0258 \pm 0,0101$ , indica que a adsorção, nas três temperaturas estudadas, é um processo favorável. A partir dos dados, também pôde-se inferir que a natureza da adsorção é física, visto que este

tipo de adsorção ocorre por meio de interações intermoleculares, entre a partícula (adsorvato) e os átomos superficiais do sólido (adsorvente).

#### 4.2.3.5 Estudo Termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AB pelo sólido SBMW foram estimados através do tratamento dos dados experimentais obtidos pelas isotermas de adsorção anteriormente apresentados, que podem ser visualizadas com mais detalhes no APÊNDICE C.

Visto que o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhores ajustes para os dados experimentais, plotou-se gráficos  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  para avaliação da dependência linear entre estes dois parâmetros (MARCELO, 2009).

Com base nas equações geradas a partir da linearização dos dados para as três repetições, e correlação com a equação geral de Langmuir, Equação 14, foi possível calcular as constantes  $K_L$  e  $a_L$  através dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad \text{Equação 14.}$$

Os resultados podem ser visualizados na Tabela 19, na qual ainda apresenta valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ), calculado pela razão  $K_L/a_L$ .

Tabela 19 - Parâmetros da equação de Lagmuir determinador a partir dos dados experimentais de ensaios de adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.

| Repetição | Temperatura<br>K | $R^2$<br>$C_e/q_e \times C_e$ | $K_L$<br>( $Lg^{-1}$ ) | $a_L$<br>( $10^{-04} Lmg^{-1}$ ) | $q_m$<br>( $mgg^{-1}$ ) |
|-----------|------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| A         | 303,15           | 0,9995                        | 0,2073                 | 3,92                             | 528,5                   |
|           | 313,15           | 0,9997                        | 0,2535                 | 5,05                             | 501,5                   |
|           | 323,15           | 0,9995                        | 0,2850                 | 5,61                             | 507,6                   |
| B         | 303,15           | 0,9946                        | 0,2033                 | 4,02                             | 505,6                   |
|           | 313,15           | 0,9999                        | 0,2374                 | 4,83                             | 491,6                   |
|           | 323,15           | 0,9991                        | 0,2692                 | 5,47                             | 492,1                   |
| C         | 303,15           | 0,9985                        | 0,2132                 | 4,20                             | 507,9                   |
|           | 313,15           | 0,9978                        | 0,2005                 | 4,01                             | 500,0                   |
|           | 323,15           | 0,9996                        | 0,2848                 | 5,73                             | 496,8                   |

Os valores de coeficiente de determinação dos gráficos,  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , para as três repetições confirmam o ajuste dos pontos à reta de tendência, deste modo, foi possível considerar os valores das constantes de Langmuir medidos. Em seguida, utilizando os três



valores da constante  $K_L$  para as três temperaturas, calculou-se os parâmetros termodinâmicos através da construção do gráfico  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , considerando a Equação 15 (MILONJIĆ, 2007). A Figura 20 exemplifica o gráfico  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , construído a partir de valores experimentais médios.

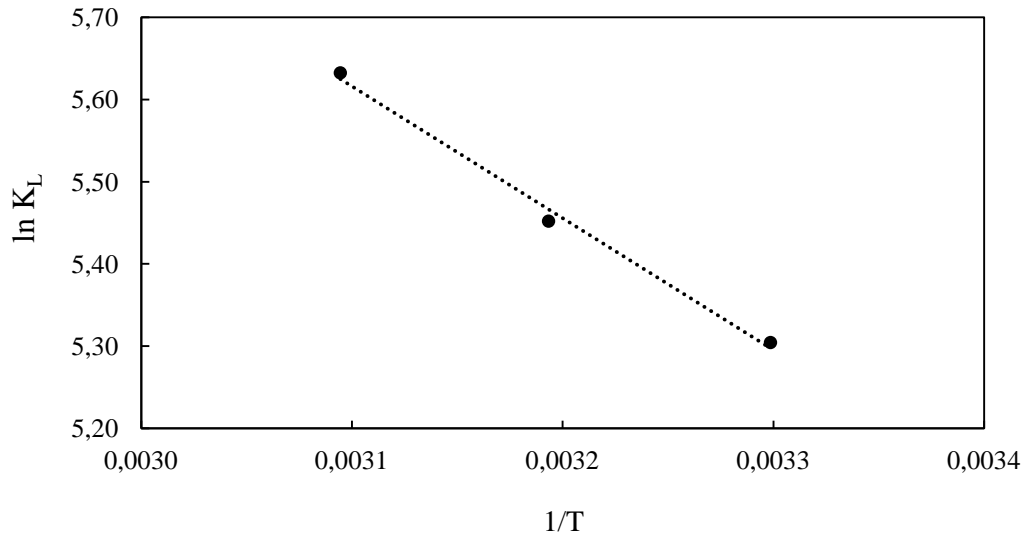


Figura 20 – Gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  obtido da adsorção do corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW;  $R^2$ : 0,9942.

Com base na equação de Van't Hoff (Equação 15) pôde-se calcular, através dos coeficientes angular e linear, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para o processo (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação 15,}$$

sendo  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (Kelvin), e  $K$  é a constante de equilíbrio. Os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram calculados a partir da Equação 1, apresentada na sessão 1.2.1. Os resultados dos parâmetros para cada repetição são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de corante azul de bromofenol pelo sólido SBMW.

| Temperatura<br>K | Experimentos      | $\Delta S$<br>Jmol <sup>-1</sup> | $\Delta H$<br>KJmol <sup>-1</sup> | $\Delta G$<br>KJmol <sup>-1</sup> |
|------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 303,15           | A                 | 87,32                            | -13,00                            | -39,47                            |
| 313,15           |                   |                                  |                                   | -40,34                            |
| 323,15           |                   |                                  |                                   | -41,20                            |
| 303,15           | B                 | 82,00                            | -11,46                            | -36,32                            |
| 313,15           |                   |                                  |                                   | -37,14                            |
| 323,15           |                   |                                  |                                   | -37,96                            |
| 303,15           | C                 | 82,31                            | -11,61                            | -36,56                            |
| 313,15           |                   |                                  |                                   | -37,38                            |
| 323,15           |                   |                                  |                                   | -38,21                            |
|                  | Média             | 83,88                            | -12,02                            |                                   |
|                  | Desvio padrão     | 2,98                             | 0,8488                            |                                   |
|                  | Int. de confiança | 7,41                             | 2,11                              |                                   |

A média calculada de  $\Delta H$  foi de  $-12,02 \pm 2,11$ . O valor negativo sugere que o processo é exotérmico e a magnitude numérica indica que a adsorção é de natureza física (SCHMAL, 2011). O valor médio de  $\Delta S$ , indica aumento nos graus de liberdade durante o processo de adsorção na interface sólido-líquido. Este fato pode estar associado com as diferentes possibilidades de ligação na interface adsorvente-adsorvato.

Os valores negativos de  $\Delta G$  para todas as repetições, indicaram que o processo de adsorção é espontâneo. Embora o valor  $\Delta H$  indique que o processo de adsorção é exotérmico, observa-se pequenas reduções nos valores de  $\Delta G$  com o aumento da temperatura, minimizando a sua influência no processo adsorptivo. Isso sugere, então, que o processo entrópico seja determinante para o valor de  $\Delta G$ .

Devido à pequena variação dos valores da energia de Gibbs, frente ao aumento da temperatura, realizou-se análise de ANOVA (Tabela 21) para avaliação dos dados. A análise apresentou um valor de F calculado menor que o valor de F crítico e valor de P maior que

0,05. Deste modo, verificou-se a similaridade entre os valores médios da energia livre de Gibbs, frente ao aumento da temperatura, ao nível de confiança de 95%.

Tabela 21 - ANOVA de fator único para valores de energia de Gibbs calculadas a partir de ensaios de adsorção com variação de temperatura.

| Fonte da variação | SQ       | gl | MQ      | F       | Valor-p     | F crítico |
|-------------------|----------|----|---------|---------|-------------|-----------|
| Entre grupos      | 4,221329 | 2  | 2,11066 | 0,66371 | 0,549035797 | 5,14325   |
| Dentro dos grupos | 19,08062 | 6  | 3,1801  |         |             |           |
| Total             | 23,30195 | 8  |         |         |             |           |

O aumento da temperatura também não refletiu em variações expressivas nos valores de quantidade de corante adsorvido máximo, indicados na Tabela 19. Portanto, o efeito global da variação térmica, no domínio experimental estudado, não revela influência significativa sobre o mecanismo de adsorção.

#### 4.2.4. Performance de adsorção do sólido produzido pós reação de desacetilação com aquecimento dielétrico, frente à quitosana comercial

Inicialmente, avaliou-se o efeito da variação do pH da solução de corante aniônico sobre a performance de adsorção do sólido bioadsorvente SBMW em comparação com a quitosana comercial.

A estrutura do copolímero quitosana, dispõe de um elevado número de grupamentos hidroxila e amina, que constituem sítios ativos nos processos de adsorção. O sólido SBMW possui em sua estrutura, como avaliado na sessão 4.2.2.2, moléculas de quitina parcialmente desacetiladas. Desta forma, ambos os sólidos dispõem grupamentos amina em sua estrutura, porém não é possível afirmar a proporção.

Quando a solução de corante apresentou pH 7, o sólido SBMW e a quitosana, não apresentaram valores de porcentagens de remoção apreciáveis. Nessas condições os grupamentos amina sofrem desprotonação, diminuindo a eficiência de adsorção em ambos os sólidos.

À medida que a acidez aumenta no meio, há aumento no número de sítios ativos da quitosana, em função da protonação dos grupos amínicos, e os tratamentos seguem a tendência de aumento de porcentagem de remoção, como apresentado na Tabela 22. Porém os valores de porcentagem de remoção para quitosana em níveis inferiores a pH 6 estão associados a erros consideráveis, que prejudicam a confiabilidade dos resultados. Estes erros podem ser consequência do processo de solubilização da quitosana.

Em meio ácido, as moléculas de quitosana ionizadas, apresentam maior número de sítios ativos proporcionando maior interação com as moléculas do solvente através de atração eletrostática, intensificando o efeito de hidratação. Abaixo do pH 6 a quitosana torna-se cada vez mais solúvel, o que interfere na performance de adsorção.

Tabela 22 - Efeito da variação do pH da solução do corante azul de bromofenol sobre a solubilidade e porcentagem de corante removido, pelo sólido SBMW e pela quitosana comercial.

| Amostra   | pH | % Remoção |       |       | Média | Desvio padrão | Int. de Confiança |
|-----------|----|-----------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|
|           |    | A         | B     | C     |       |               |                   |
| Quitosana | 2  | 77,51     | 68,73 | 68,73 | 71,65 | 5,07          | 12,59             |
|           | 4  | 60,13     | 68,96 | 62,65 | 63,91 | 4,55          | 11,30             |
|           | 5  | 58,01     | 50,93 | 53,14 | 54,03 | 3,62          | 9,00              |
|           | 6  | 99,02     | 98,07 | 95,34 | 97,48 | 1,91          | 4,75              |
|           | 7  | 46,58     | 39,50 | 40,39 | 42,16 | 3,86          | 9,58              |
| SBMW      | 2  | 93,08     | 93,33 | 94,10 | 93,50 | 0,53          | 1,32              |
|           | 4  | 99,24     | 98,62 | 98,22 | 98,69 | 0,51          | 1,28              |
|           | 5  | 91,91     | 92,36 | 91,74 | 92,00 | 0,32          | 0,79              |
|           | 6  | 81,88     | 77,60 | 81,58 | 80,35 | 2,39          | 5,93              |
|           | 7  | 47,15     | 43,28 | 39,82 | 43,42 | 3,67          | 9,11              |

O sólido SBMW apresentou valores mais significativos de porcentagem de remoção a partir de pH 6, como representado na Figura 21. Ao passo que a solução de corante apresentou valores de pH mais ácidos, registrou-se valores pronunciados de porcentagem de remoção para este sólido, que pode ser correlacionado a efeitos pouco pronunciados de solubilização. Os valores mais expressivos de porcentagem de remoção foram em pH 4, corroborando com os dados da sessão 4.2.3.1.

Estes resultados são relacionados ao grau de desacetilação do adsorvente, que pode ser reduzido, proporcionando menor oferta de grupamentos amina, conseqüentemente, menor efeito de solubilização. Além disso, sua estrutura pode apresentar interações intermoleculares, que ao atrair as moléculas de quitina parcialmente desacetiladas, reduzem significativamente os efeitos da solubilidade.

Portanto, diante dos resultados apresentados, é possível inferir que o bioadsorvente SBMW apresenta maiores porcentagens de remoção do corante aniônico AB em soluções com pH ácido, se comparado com a quitosana comercial. Em pH 6 o bioadsorvente não apresenta valores superiores aos da quitosana comercial, porém expõe valor apreciável de 80,4% de remoção. Também foi possível concluir que este sólido possui menor solubilidade no domínio experimental estudado.

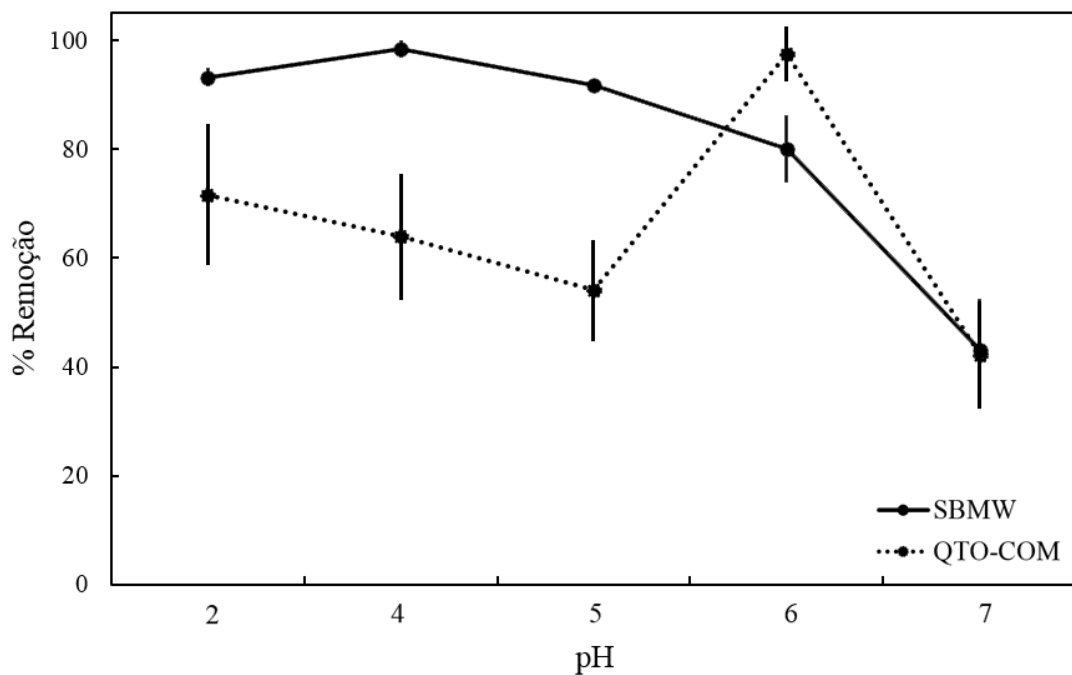


Figura 21 - Avaliação da porcentagem de remoção do bioadsorvente SBMW e da quitosana a partir da variação de pH da solução do corante azul de bromofenol.

#### 4.2.5. Reutilização do sólido produzido pós reação de desacetilação com aquecimento dielétrico.

Nesta etapa, avaliou-se a capacidade de remoção do corante pelo sólido, frente a repetidos processos de adsorção, denominados testes de reutilização, visualizados na Figura

22. Diversos estudos realizam teste de dessorção e ensaios de reutilização dos sólidos envolvido no processo de adsorção (PARK; CHAE, 2004; PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2014; YOON et al., 2014).

A taxa de dessorção é dependente da fração adsorvida na superfície do sólido, ou seja, do número de moléculas de corante que foram transferidos para a fase sólida, além do tipo de interações e energia que envolve o processo de adsorção das moléculas. Neste sentido, a eficácia da remoção do corante AB pelo sólido reutilizado, é diretamente influenciada pela etapa de dessorção, previamente realizada.

No primeiro teste, a porcentagem de remoção foi de 99,05%. No segundo teste, a porcentagem reduziu para 98,63% de remoção. Ao passo que no teste 5, o valor de porcentagem de remoção pelo sólido SBMW foi de 99,42%.

Os ensaios cinéticos mostraram que o equilíbrio de adsorção ocorre rapidamente, logo, era esperado que o dessorção também ocorresse com características cinéticas similares. Foi possível estimar que a etapa de dessorção foi efetiva nos testes de reutilização, considerando a performance de adsorção do sólido reutilizado. A aparência física das partículas também indicou este resultado, mudando de azul escura para cinza escura.

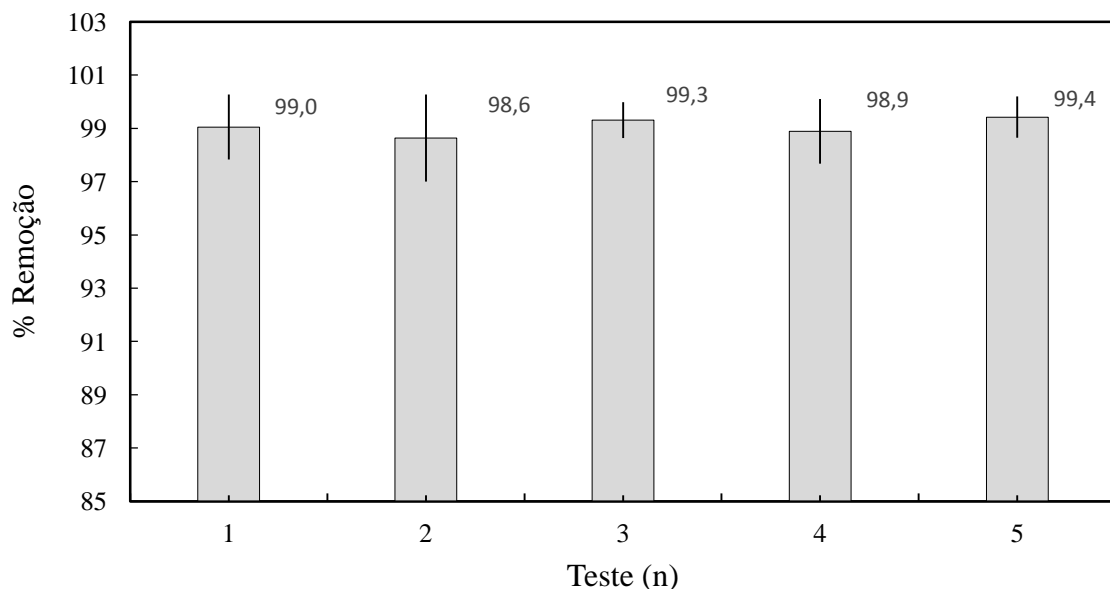


Figura 22 - Porcentagem de remoção do corante Azul de Bromofenol pelo sólido SBMW a partir de repetidos processos de adsorção. Volume de 20 mL de uma solução de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de Azul de bromofenol.

Realizou-se análise de variância de fator único (ANOVA), apresentada na Tabela 23, com o objetivo de verificar a existência de diferenças significativas entre os testes de reutilização. A análise apresentou valor de F calculado menor que o valor de F crítico, em conformidade, o valor de P foi maior que 0,05, evidenciando que não existe diferença significativa ao nível de confiança de 95% entre os testes. Então, concluiu-se que o sólido bioadsorvente SBMW mantém a eficácia no processo de remoção do corante aniônico AB em meio aquoso após reutilização seguida de no mínimo 5 vezes.

Estes dados revelam que a adsorção através do sólido SBMW é reversível, e de natureza física, confirmando as indicações previstas no modelo teórico de Langmuir. Características como estabilidade mecânica em intervalos de pH ácido e possibilidade de reutilização, caracterizam este sólido como uma tecnologia potencial para ser implementada em processos de remediação de corantes aniônicos em escala industrial.

Tabela 23 - ANOVA de fator único para avaliação da similaridade dos valores de porcentagem de remoção entre os testes de reutilização.

| <b>Fonte da variação</b> | <b>SQ</b> | <b>gl</b> | <b>MQ</b> | <b>F</b> | <b>Valor-p</b> | <b>F crítico</b> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos             | 1,219885  | 4         | 0,304971  | 1,402585 | 0,301738       | 3,47805          |
| Dentro dos grupos        | 2,174351  | 10        | 0,217435  |          |                |                  |
| Total                    | 3,394236  | 14        |           |          |                |                  |

### 4.3. Conclusões

A exúvia originada da LMSN é uma biomassa com potencial para produção de adsorventes de corantes aniônicos. A produção do adsorvente foi realizada através da reação de desmineralização e desacetilação por aquecimento resistivo e dielétrico. O processo de obtenção do sólido bioadsorvente por aquecimento dielétrico se mostrou mais rápido se comparado ao resistivo, de baixa complexidade, reprodutível e ainda apresentou maior eficácia de adsorção.

Verificou-se as propriedades adsorventes do sólido SBMW a partir de ensaios de adsorção. Esta característica pode ser relacionada com a presença de grupamentos amínicos, produzidos pós reação de desacetilação por aquecimento dielétrico. Tais grupamentos foram associados a bandas características apresentadas através na técnica de espectroscopia de infravermelho.

Os experimentos apresentaram melhores resultados de adsorção quando ajustados para pH 4, valor esse que favoreceu a maior oferta de ânions oriundos do corante, ao mesmo tempo que, favoreceu uma efetiva protonação das superfícies das partículas do adsorvente.

O estudo da cinética de adsorção possibilitou o cálculo dos parâmetros cinéticos, assim como pôde auxiliar na avaliação de mecanismos e etapas limitantes da adsorção. O equilíbrio foi estabelecido em um período 20 minutos e o modelo de Pseudo primera ordem apresentou melhor ajuste, com  $R^2$  de 0,999.

Com base nos dados experimentais e modelos aplicados, estima-se que o bioadsorvente SBMW apresenta estrutura compacta, ou seja, com quantidade reduzida ou nula de poros, provocando impedimento de penetração na estrutura interna do copolímero. Porém com expressivo número de sítios ativos, que conferem grande capacidade adsortiva.

O teste de reutilização do adsorvente SBMW mostrou que a eficiência de remoção se mantém constante e igual a 99% de remoção, mesmo após cinco ciclos de reutilização. Tal resultado é de grande importância no que diz respeito à aplicação do adsorvente para o tratamento de efluente de indústrias têxteis.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram características do processo de adsorção. O valor de entalpia demonstrou que o processo é exotérmico e de natureza física, e a energia livre de Gibbs indicou a espontaneidade da adsorção.



## 5. CONCLUSÕES GERAIS

A larva da mosca Soldado Negra possui como principal potencial a produção de óleo, que pode ser destinado à produção do biodiesel. Portanto, a criação desta espécie em larva escala para obtenção de matéria prima para a indústria de biodiesel, proporcionará a geração de grande quantidade de exúvia. Nesse sentido, estudos foram realizados utilizando a exúvia da larva da mosca soldado negra para produção de sólidos biosorventes.

Obteve-se essa matriz através de produção da larva MSN. O cultivo da larva não depende de sistemas sofisticados e não representam alto custo.

Esta matéria prima foi submetida a caracterização. Algumas técnicas foram imprescindíveis para o estudo da matriz, como a espectroscopia de infravermelho que deu subsídio à avaliação da composição da amostra, estimando a presença do copolímero quitina. Tanto a exúvia in natura quanto a desmineralizada, não apresentaram características adsorventes significativas para o corante Azul de bromofenol.

O tratamento para o preparo do sólido adsorvente foi realizado de maneira simplificada e com resultados promissores, se comparado a procedimentos com outras matrizes. A otimização univariada foi utilizada para estabelecer o domínio experimental das reações de desmineralização e desacetilação. O bioadsorvente preparado por meio de reação de desacetilação assistida por microondas apresentou maior eficiência para a remoção do corante azul de bromofenol em água, que o sólido preparado com a mesma reação assistida por aquecimento resistivo.

Para fins de adsorção, averiguou-se que o sólido bioadsorvente SBMW apresenta alta eficiência de adsorção e baixa solubilização em meio ácido, diferente do que foi observado para a quitosana comercial. Os dados experimentais nos isoterms foram explicados pelo modelo de Langmuir que classificou a interação entre o adsorvente e o corante como física. Deste modo, o adsorvente mostrou eficiente em teste de reutilização, em cinco ciclos consecutivos. De acordo com o que foi exposto, o sólido possui potencial para adsorção de corantes aniônicos em efluentes industriais.

## 6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da adsorção de metais tóxicos de matrizes aquosas utilizando o sólido adsorvente SBMW.
- Proposta de um sistema de tratamento em escala piloto para remoção de corantes aniônicos em efluentes originados da indústria têxtil, utilizando sistemas com colunas empacotados com o sólido bioadsorvente SBMW.
- Estudo do emprego do corante desorvido pós ciclos de reutilização do bioadsorvente SBMW.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. JOSEPH LASZLO. Removing Acid Dyes From Textile Wastewater Using Biomass For Decolorization. **American Dyestuff Reporter**, n. August, 1994.

AGOSTINI DE MORAES, M. et al. Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 222–227, 2013.

AI, L.; LI, L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 688–695, 2013.

ALARCON, B. et al. O pka de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Nova Química**, v. 29, n. 3, p. 600–606, 2006.

ALOTHMAN, Z. A. et al. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 74–79, 2015.

ALSHABANAT, M.; ALSENANI, G.; ALMUFARIJ, R. Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm fiber by adsorption technique. **Journal of Chemistry**, v. 2013, n. 1001, 2013.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 2, p. 191–198, 2002.

ANP, A. N. DO P. G. N. E B. Boletim mensal do biodisel. . 2015, p. 13.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. DE. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carnicultura. **R. Bras. Agrociência**, v. 14, n. 1, p. 91–100, 2008.

ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química**. 7<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

AXTELL, R. C.; EDWARDS, T. D. Hermetia illucen / Control Manure by Larviciding. **Journal of Economic Entomology**, v. 63, n. December, p. 1786–1787, 1970.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BALÁZS, N.; SIPOS, P. Limitations of pH-potentiometric titration for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 1, p. 124–130, 2007.

BANGASH, F. K.; ALAM, S. Adsorption of acid blue 1 on activated carbon produced from the wood of Ailanthus altissima. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 275–285, 2009.

- BANIAMERIAN, M. J. et al. The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 5, p. 1347–1354, dez. 2009.
- BASIM, Y. et al. Sludge reduction by lumbriculus variegatus in ahvaz wastewater treatment plant. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 4, 2012.
- BATTISTI, M. V. et al. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  $\alpha$ -QUITINA E QUITOSANAS DE CASCAS DE *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.
- BILOTTA, G. S. et al. Developing environment-specific water quality guidelines for suspended particulate matter. **Water research**, v. 46, n. 7, p. 2324–2332, maio 2012.
- CAMARGOS, R. R. D. S. Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos. p. 26–28, 2005.
- CAMPANA-FILHO, S. P. et al. EXTRAÇÃO, ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE  $\alpha$ - E  $\beta$ -QUITINA - Revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.
- CASTELAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. 18<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAUCHIE, H. M. et al. Potential of using *Daphnia magna* (crustacea) developing in an aerated waste stabilisation pond as a commercial source of chitin. **Aquaculture**, v. 205, n. 1-2, p. 103–117, 2002.
- CELANO, R. et al. Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatography . **Journal of chromatography. A**, v. 1355, p. 26–35, 2014.
- CHATTERJEE, S. et al. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1-3, p. 146–152, 2007.
- CHETHAN, P. D.; VISHALAKSHI, B. Synthesis of ethylenediamine modified chitosan and evaluation for removal of divalent metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 530–536, 2013.
- CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2897–2904, 2007.
- CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. USP ed.São Paulo: Editora Moderna, 1981.
- COMPANY PROFILES, I. T. **World Dyes & Organic Pigments - Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders**. [s.l.: s.n.].

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

CUNHA, S. et al. Síntese de isobutileno e seu emprego em reações de esterificação: Propostas de aulas práticas de química orgânica para a graduação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 425–427, 2003.

DAI, J. et al. Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 970–977, fev. 2011.

DASH, M. et al. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 8, p. 981–1014, 2011.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17–28, 2011.

DERYLO-MARCZEWSKA, A. et al. Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes-mesoporous carbons. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5164–5170, 2010.

DETMANN, E. **Métodos para Análise de Alimentos**. 1. ed. Viçosa: INCT - Ciência Animal, 2012.

DIAS, K. B. et al. Chitin and chitosan : Characteristics , uses and production current perspectives. **Jornal Biotechnology and Biodiversity**, v. 4, p. 184–191, 2013.

DIENER, S. et al. **Are Larvae of the black soldier fly - *Hermetia Ilucens* - A financially viable option for organic was management in Costa Rica?** Proceedings Sardinia 2009, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. **Anais...Cagliari, Italy: CISA**, 2009

DIENER, S.; STUDDT, N. M. Biological Treatment of Municipal Organic Waste using Black Soldier Fly Larvae. p. 357–363, 2011.

DOS SANTOS, E. G.; DE ALSINA, O. L. S.; DA SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327–331, 2007.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

ELWAKEEL, K. Z. et al. Adsorption of toxic acidic dye from aqueous solution onto diethylenetriamine functionalized magnetic glycidyl methacrylate-N,N'-methylenebisacrylamide. **RSC Adv.**, v. 6, p. 3350–3361, 2016.

ESCOBEDO-LOZANO, A. Y. et al. Physical properties and antibacterial activity of chitosan/acemannan mixed systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 707–714, 2015.

ESQUERDO, V. M. et al. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 7–15, 2014.

FAN, L. et al. Removal of alizarin red from water environment using magnetic chitosan with Alizarin Red as imprinted molecules. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 91, p. 250–7, mar. 2012.

FAROUQ, R.; YOUSEF, N. S. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 11, n. 5, p. 61, 2014.

FENG, J. et al. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 168–175, 2015.

FINKE, M. D. Complete Nutrient Content of Four Species of Feeder Insects. **Zoo Biology**, v. 32, n. 1, p. 27–36, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION; NATIONS, OF THE U. Towards the future we want: End hunger and make the transition to sustainable agricultural and food systems. **Fao**, p. 1–42, 2012.

GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. **Circular Técnica**, v. 4, p. 1–9, 2006.

GHALY, A. et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 1, p. 1–19, 2014.

GHIGLIERI, G. et al. Potential risks of nitrate pollution in aquifers from agricultural practices in the Nurra region, northwestern Sardinia, Italy. **Journal of Hydrology**, v. 379, n. 3-4, p. 339–350, 2009.

GIL, A.; GRANGE, P. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, p. 39–50, 1996.

GIRÃO, E. G. et al. Seleção dos indicadores da qualidade de água no Rio Jaibaras pelo emprego da análise da componente principal 1 Water quality assessment of the Jaibaras River , Ceará , Brazil using principal component analysis Introdução. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 38, n. 085, p. 17–24, 2007.

GONSALVES, A. DE A.; ARAÚJO, C. R. M. DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA A RETICULAÇÃO DE QUITOSANA. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 1999.

GUNES, G. et al. Determination of optimum dose of adsorbent for PCDD/F removal in the flue gas of a medical waste incineration plant. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 695–702, 2015.

GUPTA, V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 193-194, p. 24–34, 2013.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HADDELAND, I. et al. Global water resources affected by human interventions and climate change. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 9, p. 3251–6, 2014.

HALL, C. D.; GERHARDT, R. R. **Medical and Veterinary Entomology**. California: Academic Press. San Diego, 2002.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 381–394, 2007.

HASSANI, A. et al. Optimization of comparative removal of two structurally different basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1597–1607, 2014.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, v. 7, p. 139–147, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HONGPATTARAKERE, T.; RIYAPHAN, O. Effect of deacetylation conditions on antimicrobial activity of chitosans prepared from carapace of black tiger shrimp (*penaeus monodon*). **Songklanakarín Journal of Science and Technology**, v. 30, n. SUPPL. 1, p. 1–9, 2008.

HU, J. et al. Influence of activated carbon preloading by EfOM fractions from treated wastewater on adsorption of pharmaceutically active compounds. **Chemosphere**, v. 150, p. 49–56, 2016.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Germany: Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

HUSCH, P. E. et al. Caracterização da fauna de moscas-das-frutas (Diptera : Tephritidae) na região de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1833–1839, 2012.

HUSSAIN, M. R.; IMAN, M.; MAJI, T. K. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan and Their effect on the Release Behavior of Essential Oil from Chitosan and Chitosan- Gelatin Complex Microcapsules. **International Journal of Advanced Engineering Applications**, v. 2, n. 4, p. 4–12, 2013.

II, J. W. D.; KAUFMAN, P. E. Black soldier fly *Hermetia illucens* Linnaeus ( Insecta : Diptera : Stratiomyidae ) 1. **University of Florida**, p. 2–5, 2012.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta como adsorvente**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2006.

ISIKLI, E.; USTUNDAG, A.; CEVIKCAN, E. The Effects of Environmental Risk Factors on City Life Cycle: A Link Analysis. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 21, p. 1379–1394, 2015.

ISLAM, M. S.; RAHAMAN, M. S.; YEUM, J. H. Phosphine-functionalized electrospun poly(vinyl alcohol)/silica nanofibers as highly effective adsorbent for removal of aqueous manganese and nickel ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 9–18, 2015.

JAHANDAR LASHAKI, M. et al. Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin-Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 154–163, 2012.

JANES, K. A.; ALONSO, M. J. Depolymerized chitosan nanoparticles for protein delivery: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2769–2776, 2003.

JUANG, L. C.; WANG, C. C.; LEE, C. K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1920–1928, 2006.

JUANG, R. S.; TSENG, R. L. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for color removal from aqueous solu. **Journal of Environmental Science and Health**, v. A31, n. September, p. 325–338, 1996.

KEAN, T.; THANOU, M. Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, n. 1, p. 3–11, 2010.

KHAN, A. **A Potencialidade do Reagente Metacrilato de Glicidila Imobilizado no Biopolímero Quitosana para a Remoção de Cátions**. [s.l.] UNICAMP, 2011.

KHAN, A.; BADSHAH, S.; AIROLDI, C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 159–166, 2011.

KHAN, T. A.; PEH, K. K.; CH'NG, H. S. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods. **Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n. 3, p. 205–212, 2002.



- KHOO, H. H.; LIM, T. Z.; TAN, R. B. H. Food waste conversion options in Singapore: Environmental impacts based on an LCA perspective. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 6, p. 1367–1373, 2010.
- KIM, W. et al. Journal of Asia-Pacific Entomology Biochemical characterization of digestive enzymes in the black soldier fly, *Hermetia illucens* (Diptera: Stratiomyidae). **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 14, n. 1, p. 11–14, 2011.
- KIMURA, I. Y. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. p. 200, 2001.
- KUMAR, K. V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1538–1544, 2006.
- LANG, A. R. **Dyes and Pigments: New Research**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009.
- LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 252, p. 2221–2295, 1916.
- LÁSZLÓA, K.; PODKOŚCIELNYB, P.; DĄBROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 16, p. 5752–5762, 2006.
- LI, Q. et al. From organic waste to biodiesel: Black soldier fly, *Hermetia illucens*, makes it feasible. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1545–1548, 2011.
- LI, W. et al. Potential biodiesel and biogas production from corncob by anaerobic fermentation and black soldier fly. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 276–282, jun. 2015.
- LIAO, W. et al. Kinetic modeling of enzymatic hydrolysis of cellulose in differently pretreated fibers from dairy manure. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101, n. 3, p. 441–451, 2008.
- LIMA, E. C. et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 211–220, 2007.
- LIU, C.; BAI, R. Recent advances in chitosan and its derivatives as adsorbents for removal of pollutants from water and wastewater. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 4, p. 62–70, 2014.
- LIU, S. et al. Extraction and characterization of chitin from the beetle *Holotrichia parallela motschulsky*. **Molecules**, v. 17, n. 4, p. 4604–4611, 2012.
- LIU, Y. et al. A templating route to nanoporous chitosan materials. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 18, p. 2816–2820, 2005.

- LIU, Y. et al. Mass transfer performance of CO<sub>2</sub> absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 476–483, set. 2014.
- LUO, X. et al. Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 57–69, 2015.
- MACKIE, A. Biopolymers 2013: Biopolymer assemblies for material design. **Biopolymers**, v. 101, p. 913–914, 2014.
- MACLAUGHLIN, F. C. et al. Chitosan and depolymerized chitosan oligomers as condensing carriers for in vivo plasmid delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 56, n. 1-3, p. 259–272, dez. 1998.
- MAJTÁN, J. et al. Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 40, n. 3, p. 237–241, 2007.
- MAO, S. et al. The depolymerization of chitosan: effects on physicochemical and biological properties. **International journal of pharmaceutics**, v. 281, n. 1-2, p. 45–54, ago. 2004.
- MARCELO, L. R. Cinética e Termodinâmica de sorção do inseticida clorpirifós em latossolo vermelho-amarelo. p. 13–59, 2009.
- MARCZEWSKI, A. W. Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solutes on mesoporous carbons. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 13 SPEC. ISS., p. 5818–5826, 2007.
- MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.
- MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, M. Resolução Conama n° 357. **Diário Oficial**, p. 58–63, mar. 2005.
- MORI, M. et al. Analytica Chimica Acta Heavy metal adsorptivity of calcium-alginate-modified diethylenetriamine-silica gel and its application to a flow analytical system using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 840, p. 42–48, 2014.
- MUKHOPADHYAY, P. et al. Strategies for effective oral insulin delivery with modified chitosan nanoparticles: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1457–1475, 2012.

NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; MAHMOUD, M. E. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 994–1002, 2014.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].

NEMTSEV, S. V et al. Isolation of chitin and chitosan from honey bees. **Prikladnaia biokhimiia i mikrobiologiia**, v. 40, n. 1, p. 46–50, 2004.

NEWTON, G. L. et al. Dried *Hermetia Illucens* Larvae Meal as a Supplement for Swine. **Journal of Animal Science**, p. 395–400, 1977.

NEWTON, G. L. et al. The Black Soldier Fly, *Hermetia Illucens*, as a Manure Management / Resource Recovery Tool. **Symposium on the State of the Science of Animal Manure and Waste Management**, p. 0–5, 2005.

NI, M.; RATNER, B. D. Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS study. **Surface and interface analysis**, v. 40, n. 10, p. 1356–1361, 2008.

NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B. **Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos**. São Carlos: [s.n.].

NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Deser**, n. 41, p. 21, jun. 2007.

OLIVEIRA, C. C. N. DE. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “Remazol Black B” sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado. p. 1–87, 2003.

OLIVEIRA, I. A. DE. Síntese e caracterização do Híbrido Sílica/Quitosana: Estudo da Interação com corante aniônico. p. 148, 2009.

OLIVEIRA, J. L. Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes. p. 70, 2006.

PARK, H. G.; CHAE, M. Y. Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 10, p. 1080–1083, 2004.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por Energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579–582, 2005.

PAULINO, A. T. et al. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 1, p. 98–103, 2006.

PENG, X. et al. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 272–282, 2014.

- PEREIRA, M. DO S.; ALVES, R. R. DE N. Composição Florística de um remanescente de Mata Atlântica na Área de Proteção Ambiental Barra do Rio Mamanguape , Paraíba , Brasil Floristic composition of a remainder of Atlantic Forest in the Protected Environmental Area Bar of the River Mamanguape , P. **Revista de Biologia e ciências da Terra**, v. 7, n. 16, p. 1–10, 2007.
- PICCIN, J. S. et al. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 1, p. 16–20, 2009.
- PIS, J. J. Preparation of active carbons from coal Part III : Activation of char. **Fuel Processing Technology**, v. 57, p. 149–161, 1998.
- PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 284–292, 2014.
- POLLARD, S. J. T. et al. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Science of the Total Environment**, v. 46, p. 31 – 52, 1992.
- PORTELA, F.; VERSENTINI, J. W. **Êxodo rural e urbanização**. Ática ed.São Paulo: 11<sup>o</sup> ed, 1998.
- PREDOJEVIĆ, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3522–3528, 2008.
- QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.
- RAJORIYA, R. K. et al. Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.
- RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014.
- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629–641, 2013.
- ROYER, B. et al. Sodic and Acidic Crystalline Lamellar Magadiite Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Studies. **Separation Science and Technology**, v. 45, p. 129–141, 2009.
- SABNIS, R. W. **Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- SADA, E.; KUMAZAWA, H.; BUTT, M. A. Chemical absorption kinetics over a wide range of contact time: Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine. **AIChE Journal**, v. 22, p. 196–198, 1976.

- SADRI, M. et al. Fast and Efficient Electrospinning of Chitosan-Poly(ethylene oxide) Nanofibers as Potential Wound Dressing Agents for Tissue Engineering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, p. 449–456, 2013.
- SADRI MOGHADDAM, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 651–657, 2010.
- SAJOMSANG, W.; GONIL, P. Preparation and characterization of ??-chitin from cicada sloughs. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 3, p. 357–363, 2010.
- SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1–13, 2011.
- SAMAD, G.; AHMED, V.; GULZAR, W. **Environmental Regulations and Compliance in the Textile Processing Sector in Pakistan : Empirical Evidence**. [s.l: s.n.].
- SANCHEZ-PRADO, L. et al. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. **Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1338–47, nov. 2006.
- SANTOS, J. E. DOS. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. p. 1–124, 2004.
- SANTOS, J. E. DOS; SOARES, J. DA P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 242–249, 2003.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SDC; AATCC. **Colour Index**.
- SHAFAEI, A.; ASHTIANI, F. Z.; KAGHAZCHI, T. Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1-3, p. 311–316, 2007.
- SHAKER, M. A. Thermodynamics and kinetics of bivalent cadmium biosorption onto nanoparticles of chitosan-based biopolymers. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 79–90, 2015.
- SHARMA, S. K. **Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater - Research Trends and Applications**. 1. ed. New Jersey: Scrivener Publishing LLC, 2015. v. 1
- SHI, Z. et al. Graphene based solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1355, p. 219–227, 2014.
- SILVA, H. S. R. C.; KÁTIA, S. C. R.; FERREIRA, E. I. QUITOSANA: DERIVADOS HIDROSSOLÚVEIS, APLICAÇÕES FARMACÉUTICAS E AVANÇOS. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006.

SILVA, R. C. et al. Adsorção de Cr(VI) em esferas reticuladas de quitosana – novas correlações cinéticas e termodinâmicas utilizando microcalorimetria isotérmica contínua. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 880–884, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6. ed. Fort Worth: Saunders College, 1992.

SOTO, M. L. et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1–27, 2011.

SOUMIA, F.; PETRIER, C. Effect of potassium monopersulfate (oxone) and operating parameters on sonochemical degradation of cationic dye in an aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 343–347, 2016.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010.

ST-HILAIRE, S. et al. Fly prepupae as a feedstuff for rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. **Journal of the World Aquaculture Society**, v. 38, n. 1, p. 59–67, 2007.

TAVARES, S. R. D. L. Técnicas de Remediação. **Remediação De Solos E Águas Contaminadas Por Metais Pesados**, p. 61–89, 2013.

TOMBERLIN, J. K. **Biological, Behavioral, and toxicological studies on the Black Soldier Fly (Diptera: Stratiomyidae)**. [s.l.] The University of Georgia, 2001.

TOMBERLIN, J. K.; SHEPPARD, D. C.; JOYCE, J. A. Selected Life-History Traits of Black Soldier Flies (Diptera : Stratiomyidae) Reared on Three Artificial Diets. 2002.

TRIPLEHORN, C. A.; JOHNSON, N. F. **Borror and DeLong's Introduction to the Study of Insects**. 7th. ed. Belmont, California: Thomson Brooks/Cole, 2005.

UN-HABITAT et al. **Solid waste management in the world's cities**. [s.l.: s.n.]. v. 50

UNITED NATIONS, D. OF E. AND S. A. World Population Prospects The 2012 Revision Methodology of the United Nations. **Economic & Social Affairs**, p. 1–54, 2014.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 270–280, 2009.

VELOSO, L. D. A. Corantes e Pigmentos. **SBRT, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas**, p. 1–40, 2012.

- VERMA, R.; GUPTA, B. D. Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan. **Food Chemistry**, v. 166, p. 568–575, 2015.
- VILLARES, A. et al. Impact of ionic strength on chitin nanocrystal-xyloglucan multilayer film growth. **Biopolymers**, v. 101, n. 9, p. 924–30, set. 2014.
- VOGEL, A. I. et al. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 1992.
- WAN NGAH, W. S.; KAMARI, A.; KOAY, Y. J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 34, n. 3, p. 155–161, 2004.
- WILLIS, J. D.; OPPERT, C.; JURAT-FUENTES, J. L. Methods for discovery and characterization of cellulolytic enzymes from insects. **Insect Science**, v. 17, p. 184–198, 2010.
- XIA, X. R.; MONTEIRO-RIVIERE, N. A.; RIVIERE, J. E. Skin penetration and kinetics of pristine fullerenes (C60) topically exposed in industrial organic solvents. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 242, p. 29–37, 2010.
- YANEVA, Z. L.; KOUMANOVA, B. K.; ALLEN, S. J. Applicability comparison of different kinetic/diffusion models for 4-nitrophenol sorption on *Rhizopus oryzae* dead biomass. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 45, n. 2, p. 161–168, 2013.
- YOON, S. Y. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 341–347, 2014.
- ŽÁKOVÁ, M.; BORKOVCOVÁ, M. **Comparison of field and lab applications of *Hermetia Illucens* Larvae**.
- ZARGHAMI, Z. et al. Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 230–238, 2016.
- ZENG, X.; RUCKENSTEIN, E. Cross-linked macroporous chitosan anion-exchange membranes for protein separations. **Journal of Membrane Science**, v. 148, n. 2, p. 195–205, set. 1998.
- ZHANG, J. et al. An artificial light source influences mating and oviposition of black soldier flies, *Hermetia illucens*. **Journal of insect science (Online)**, v. 10, n. 202, p. 202, 2010.
- ZHANG, M. et al. Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, n. 1, p. 99–105, 2000.
- ZHENG, L. et al. Double the biodiesel yield: Rearing black soldier fly larvae, *Hermetia illucens*, on solid residual fraction of restaurant waste after grease extraction for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 41, p. 75–79, 2012.

ZHU, I. X.; BATES, B. J. Water Treatment. **Water Treatment**, p. 137–166, 2013.

ZURBRÜGG, C. et al. Organic solid waste management in a framework of millenium development goals and clean development mechanisms. **Management of solid waste in developing countries**, n. July 2015, p. 57–70, 2007.



## APÊNDICE A

Tabela A1 - Principais aplicações da quitosana.

| <b>Aplicação</b>       | <b>Função</b>           |
|------------------------|-------------------------|
| Indústria de Alimentos | Conservante             |
|                        | Nutrição Animal         |
|                        | Estabilizante           |
|                        | Adsorção de Gordura     |
| Indústria Têxtil       | Embalagem               |
|                        | Agente quelante         |
| Farmacêuticos          | Agentes cicatrizantes   |
|                        | Aditivos                |
|                        | Liberação controlada    |
|                        | Encapsulamento          |
|                        | Creme dental            |
| Cosméticos             | Controle de colesterol  |
|                        | Umectante               |
|                        | Fungicida               |
|                        | Maquiagem               |
|                        | Lixa de unha            |
| Biomedicina            | Hidratante              |
|                        | Bactericida             |
|                        | Biomembranas            |
|                        | Antitumoral             |
| Biotecnologia          | Imunológico             |
|                        | Cicatrizante            |
|                        | Imobilização enzimática |
|                        | Separação molecular     |

|                    |                                 |
|--------------------|---------------------------------|
| Tratamento de água | Floculação                      |
|                    | Filtração                       |
|                    | Adsorção                        |
| Agricultura        | Revestimento de sementes        |
|                    | Defesa biológica de plantas     |
|                    | Liberação controlada defensivos |
| Outros             | Papel fotográfico               |
|                    | Lente de contato                |
|                    | Redutor de odores               |

*Fonte: DIAS et al., 2013 (modificado)*

Tabela A2- Classificação de corantes de acordo com a utilização. utilização.

| <b>Classe</b>                        | <b>Principais Substratos</b>                                     | <b>Métodos de Aplicação</b>  | <b>Grupos químicos</b>   |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Ácido                                | Nylon, lã, seda, papel, tintas e couro                           | Banhos de tingimento neutros a ácidos  | Azo (incluindo pré-metalizados), antraquinona, trifenilmetano, azina, xantina, nitro e nitroso.                            |
| Azóico e composições                 | Algodão, seda, acetato de celulose e poliéster                   | Fibra impregnado com o componente de acoplamento e tratada com uma solução de sal de diazônio estabilizado | Azo  |
| Básico                               | Papel, poliacrilonitrila, nylon modificado, poliéster e tintas   | Banhos de tingimento ácidos  | Cianina, hemicianina, diazaemicianina, difenilmetano, triarilmetano, azo, azina, xantina, acridina, oxazina e antraquinona |
| Direto                               | Algodão, seda, papel, couro e nylon                              | Banhos neutros ou ligeiramente alcalinas contendo eletrólito adicional                                     | Azo, ftalocianina, estilbeno e oxazina   |
| Disperso                             | Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plástico               | Dispersões aquosas finas aplicadas a alta temperatura/ temperatura baixas ou pressão                       | Azo, antraquinona, nitro, benzodifuranona  |
| Branqueador fluorescente             | Sabões e detergentes, todas as fibras, óleos, tintas e plásticos | A partir de solução, dispersão ou suspensão de uma massa   | Estilbeno, pirazóis, cumarina, naftalimidaz  |
| Alimentos, medicamentos, e cosmético | Alimentos, drogas e cosméticos                                   |  | Azo, antraquinona, carotenóides e triarilmetano  |
| Mordente                             | Lã, couro e alumínio   | Aplicado em conjunto com sais de Cr  | Azo e antraquinona   |

|          |                        |   |   |
|----------|------------------------|---|---|
|          | anodizado              |   |   |
| Oxidante | Cabelo, pele e algodão | Aminas aromáticas e fenóis oxidados sobre o substrato | Anilina negra e estruturas indeterminados |

Tabela A2- classificação de corantes de acordo com a utilização. (continuação)

|          |   |   |   |
|----------|---|---|---|
| Reativo  | Algodão, lã, seda e nylon   | Sítio reativo do corante reage com o grupo funcional na fibra para ligar de forma covalente, sob calor e pH (alcalino)  | Azo, antraquinona, ftalocianina, oxazina e básicos          |
| Solvente | Plásticos, gasolina, vernizes, lacas, tintas, gorduras, óleos e ceras | Dissolução no substrato   | Azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina             |
| Enxofre  | Algodão e seda  | Substrato aromático com sulfureto de sódio e reoxidados para produtos contendo enxofre insolúveis em fibras             | Estruturas indeterminadas                                   |
| Cuba     | algodão, seda e lã  | Corantes insolúveis em água solubilizados por redução com sulfito de hidrogênio e sódio, esgotado em fibra e reoxidado. | Antraquinona (incluindo quinonas policíclicas) e indigóides |

Fonte: (SHARMA, 2015) e (HUNGER, 2003) (*modificado*)

Tabela A3 - Configuração instrumental do Difratorômetro de Raio X na análise qualitativa.

| <b>Faixa de varredura</b> | <b>F a Mg</b> | <b>Al a Ca</b> | <b>Ti a U</b> |
|---------------------------|---------------|----------------|---------------|
| Potência (kv / ma)        | 50 / 4        | 50 / 4         | 50 / 4        |
| Filtro primário           | Não           | Não            | Não           |
| Fenda                     | Padrão        | Padrão         | Padrão        |
| Cristal                   | RX25          | PET            | LiF(200)      |
| Detector                  | F-PC          | F-PC           | SC            |

Tabela A4 - Condições Operacionais FAAS - SpectrAA 240 FS.

| <b>Fatores</b>         | <b>Valores</b>               |
|------------------------|------------------------------|
| Corrente da lâmpada    | 10 mA                        |
| Altura do queimador    | 13,5 mm                      |
| Vazão de gás acetileno | 1,5 L min <sup>-1</sup>      |
| Vazão de ar            | 13,5 L min <sup>-1</sup>     |
| Taxa de aspiração      | 6,0 mL min <sup>-1</sup>     |
| Comprimentos de onda   | 424,7 nm (Ca), 285,2 nm (Mg) |

Tabela A5 - Efeito da variação de pH na adsorção do corante Azul de Bromofenol pelo sólido SBMW.

| <b>pH</b> | <b>q<br/>(mg/g)</b> | <b>q Média<br/>(mg/g)</b> | <b>Desvio<br/>Padrão</b> | <b>Int. de Confiança</b> |
|-----------|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2         | 185,2               | 183,4                     | 2,856                    | 7,096                    |
|           | 184,8               |                           |                          |                          |
|           | 180,1               |                           |                          |                          |
| 4         | 193,6               | 191,0                     | 2,261                    | 5,616                    |
|           | 189,6               |                           |                          |                          |
|           | 189,8               |                           |                          |                          |
| 6         | 161,3               | 156,3                     | 4,451                    | 11,059                   |
|           | 152,9               |                           |                          |                          |
|           | 154,6               |                           |                          |                          |
| 8         | 89,4                | 83,4                      | 6,037                    | 14,998                   |
|           | 83,6                |                           |                          |                          |
|           | 77,3                |                           |                          |                          |

Tabela A6 - Efeito da variação da dosagem do sólido SBMW na porcentagem de remoção do corante Azul de Bromofenol.

| <b>Massa<br/>(mg)</b> | <b>% Remoção</b> | <b>% Remoção<br/>média</b> | <b>Desvio<br/>Padrão</b> | <b>Int. de<br/>confiança</b> |
|-----------------------|------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 5                     | 39,92            | 44,26                      | 4,73                     | 11,74                        |
|                       | 43,56            |                            |                          |                              |
|                       | 49,29            |                            |                          |                              |
| 10                    | 73,67            | 76,28                      | 2,26                     | 5,62                         |
|                       | 77,43            |                            |                          |                              |
|                       | 77,74            |                            |                          |                              |
| 20                    | 98,05            | 98,53                      | 0,62                     | 1,55                         |
|                       | 99,24            |                            |                          |                              |
|                       | 98,32            |                            |                          |                              |
| 40                    | 99,70            | 99,69                      | 0,01                     | 0,01                         |
|                       | 99,69            |                            |                          |                              |
|                       | 99,69            |                            |                          |                              |
| 80                    | 99,78            | 99,81                      | 0,03                     | 0,07                         |
|                       | 99,84            |                            |                          |                              |
|                       | 99,82            |                            |                          |                              |

Volume da solução de corante: 20 mL.



Figura A1 - Remoção do exoesqueleto pela mosca *Hermetia illucens*.

*Créditos: Pablo Rodrigues © 2015.*

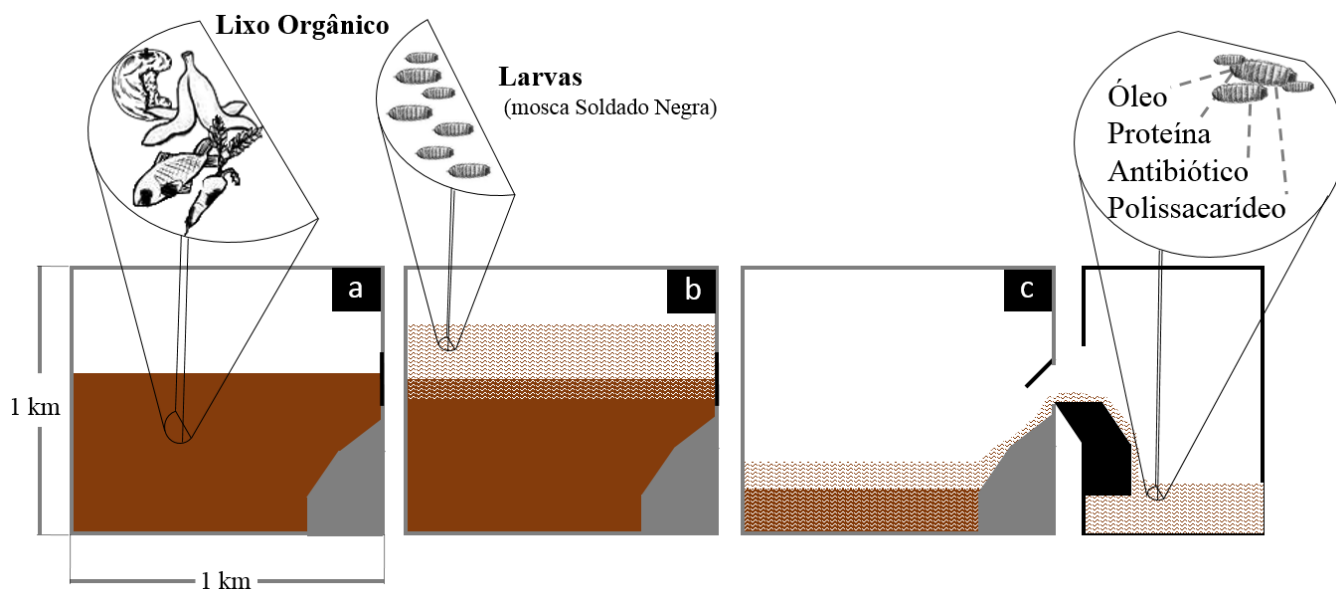


Figura A2 – (a) Lixo orgânico; (b) introdução de larva da mosca soldado negra, *Hermétia illucens* Linnaeus; (c) consumo e conversão em biomassa.



Figura A3 - Gaiola para criação de larvas da espécie *H. illucens*.

*Créditos: Pablo Rodrigues © 2015.*

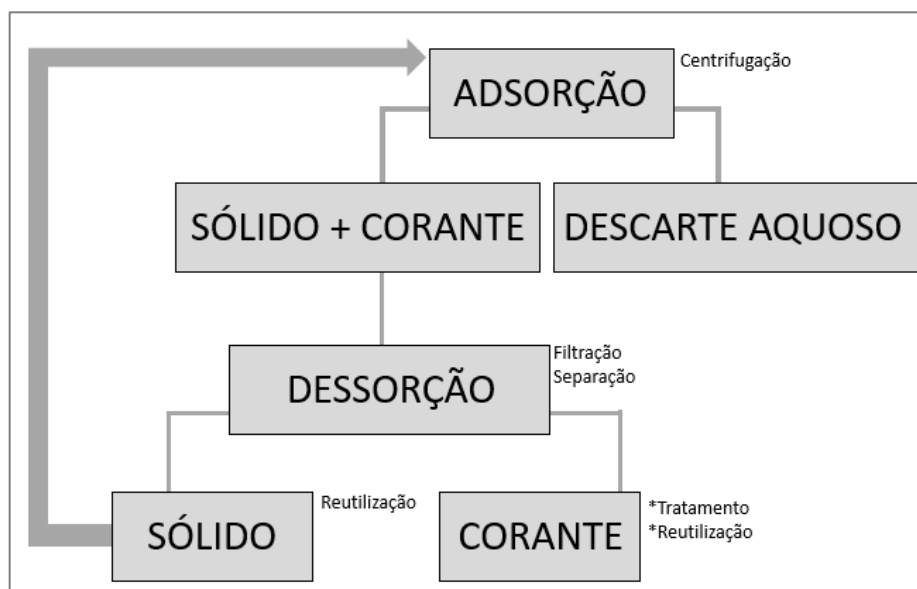


Figura A4 – Esquema simplificado do procedimento de reutilização do sólido adsorvente originado da exúvia da LMSN. \*Etapas sugeridas para trabalhos futuros.



## APÊNDICE B

Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais na adsorção do corante azul de bromofenol pelo bioadsorvente SBMW.

Tabela B1: Efeito da variação do tempo de contato adsorvente-adsorvato sobre a quantidade de corante adsorvida pelo sólido SBMW.

| <b>Tempo</b> | <b>Replicatas</b> | <b>q<br/>(mg/g)</b> | <b>q média<br/>(mg/g)</b> | <b>Desvio<br/>Padrão</b> | <b>Int. de<br/>Confiança</b> |
|--------------|-------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 10           | A                 | 162,9               | 167,6                     | 4,695                    | 11,665                       |
|              | B                 | 172,3               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 167,6               |                           |                          |                              |
| 20           | A                 | 189,4               | 191,4                     | 1,972                    | 4,898                        |
|              | B                 | 193,4               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 191,4               |                           |                          |                              |
| 30           | A                 | 196,3               | 195,5                     | 0,709                    | 1,762                        |
|              | B                 | 194,8               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 195,5               |                           |                          |                              |
| 40           | A                 | 189,5               | 192,8                     | 3,285                    | 8,160                        |
|              | B                 | 196,1               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 192,8               |                           |                          |                              |
| 50           | A                 | 191,9               | 192,2                     | 0,307                    | 0,762                        |
|              | B                 | 192,5               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 192,2               |                           |                          |                              |
| 60           | A                 | 187,0               | 189,6                     | 2,589                    | 6,432                        |
|              | B                 | 192,2               |                           |                          |                              |
|              | C                 | 189,6               |                           |                          |                              |

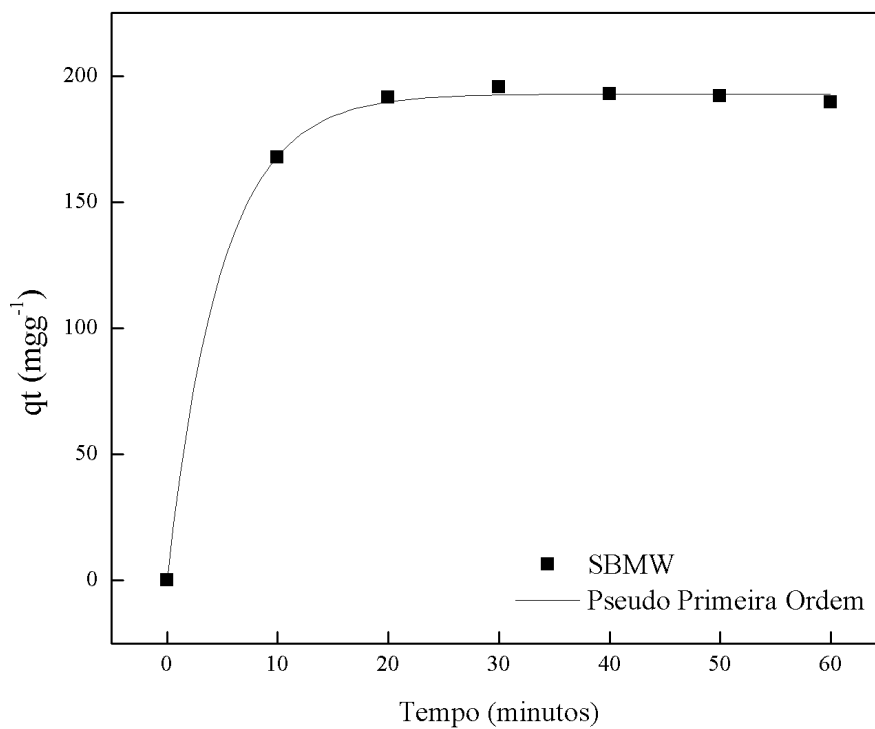


Figura B1: Modelagem dos dados experimentais pela equação cinética de Pseudo 1<sup>o</sup> Ordem.

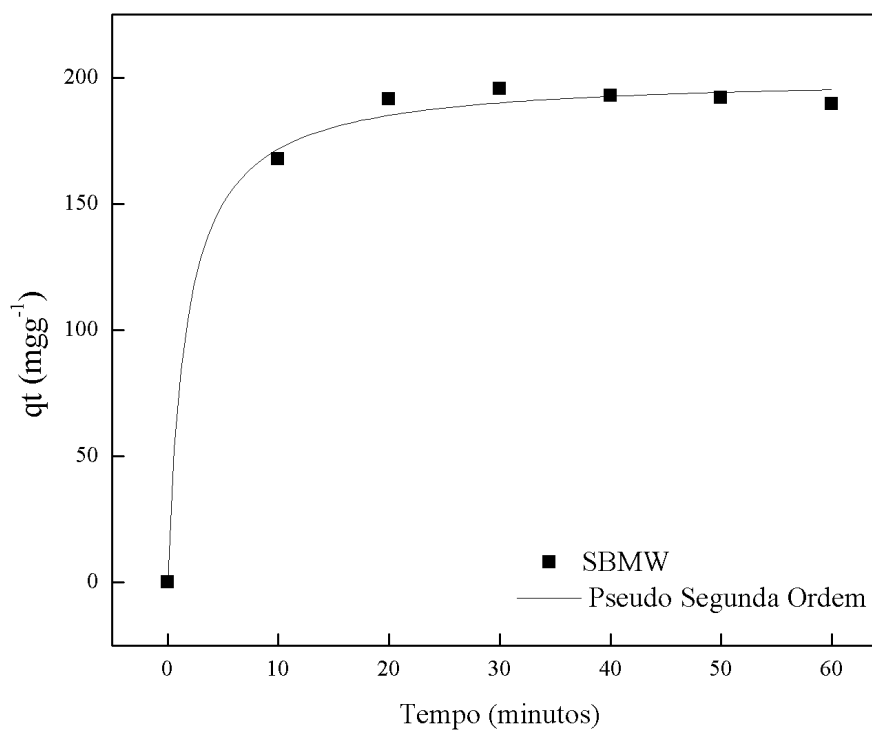


Figura B2: Modelagem dos dados experimentais pela equação cinética de Pseudo 2<sup>o</sup> Ordem.

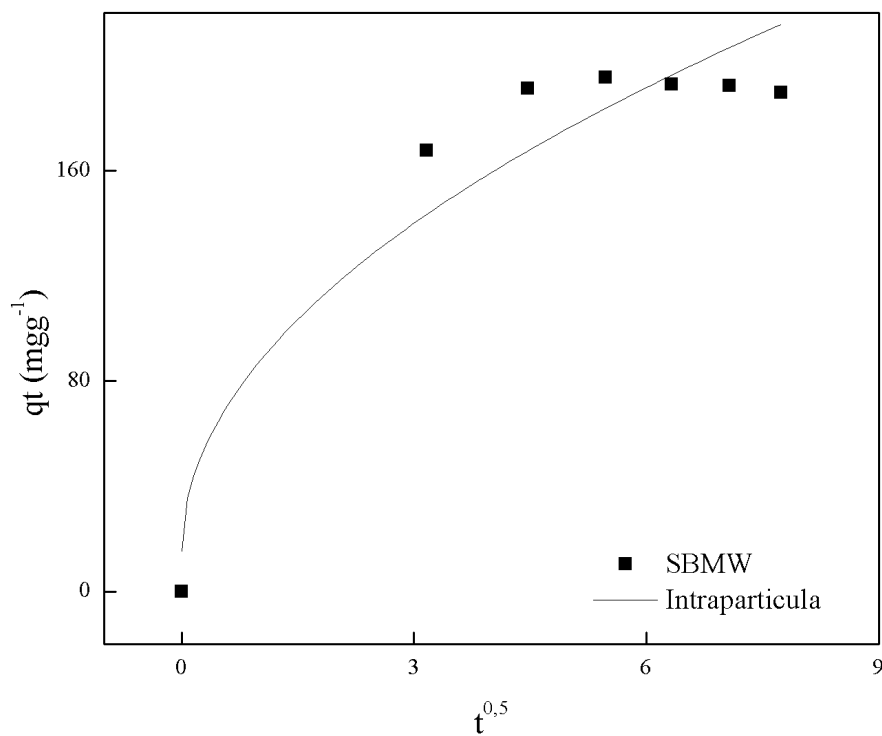


Figura B3: Modelagem dos dados experimentais pela equação cinética Intrapartícula.

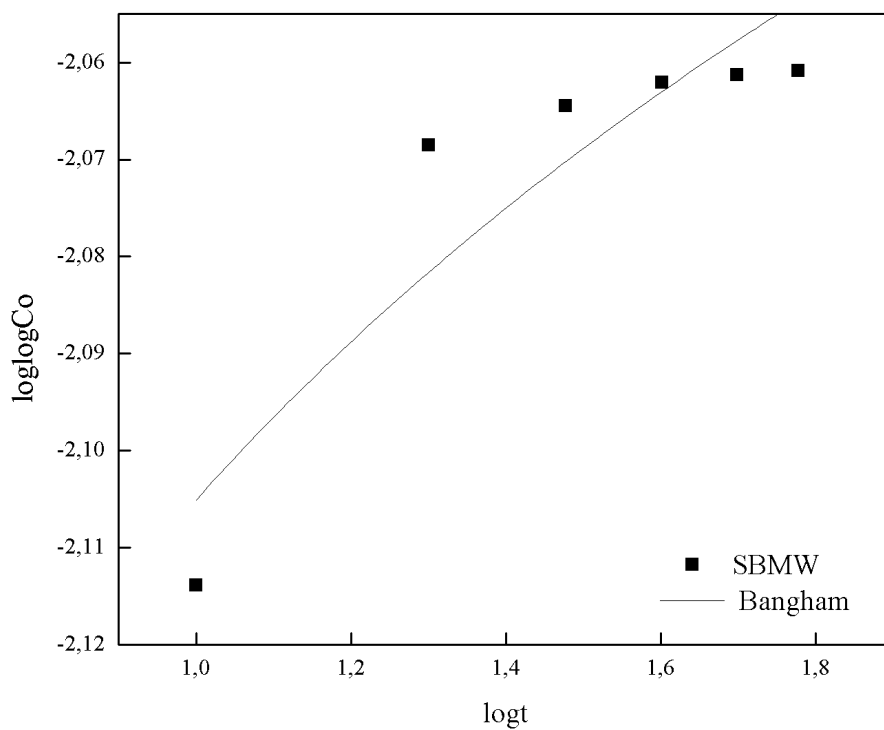


Figura B4: Modelagem dos dados experimentais pela equação cinética de Bangham.

## APÊNDICE C

Isoterma de adsorção aplicados aos dados experimentais na adsorção do corante azul de bromofenol pelo bioadsorvente SBMW.

Tabela C1: Efeito da variação da concentração do corante Azul de Bromofenol sobre a quantidade de corante adsorvida pelo sólido SBMW, em temperatura fixa de 303 K.

| Co<br>(mgL <sup>-1</sup> ) | Rep. | Cf<br>(mgL <sup>-1</sup> ) | Cf Média<br>(mgL <sup>-1</sup> ) | Desvio<br>Padrão | Int. de<br>Confiança | q<br>(mgg <sup>-1</sup> ) | q Média<br>(mgg <sup>-1</sup> ) | Desvio<br>Padrão | Int. de<br>Confiança |
|----------------------------|------|----------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------|----------------------|
| <b>200</b>                 | A    | 2,34                       |                                  |                  |                      | 196,7                     |                                 |                  |                      |
|                            | B    | 2,14                       | 2,15                             | 0,1802           | 0,45                 | 196,9                     | 197,19                          | 0,7272           | 1,81                 |
|                            | C    | 1,98                       |                                  |                  |                      | 198,0                     |                                 |                  |                      |
| <b>300</b>                 | A    | 6,34                       |                                  |                  |                      | 293,7                     |                                 |                  |                      |
|                            | B    | 5,47                       | 5,78                             | 0,4898           | 1,22                 | 294,5                     | 292,77                          | 2,3272           | 5,78                 |
|                            | C    | 5,51                       |                                  |                  |                      | 290,1                     |                                 |                  |                      |
| <b>400</b>                 | A    | 16,07                      |                                  |                  |                      | 382,0                     |                                 |                  |                      |
|                            | B    | 16,92                      | 16,41                            | 0,4485           | 1,11                 | 381,2                     | 377,40                          | 7,2855           | 18,10                |
|                            | C    | 16,24                      |                                  |                  |                      | 369,0                     |                                 |                  |                      |
| <b>500</b>                 | A    | 26,75                      |                                  |                  |                      | 457,2                     |                                 |                  |                      |
|                            | B    | 63,83                      | 55,99                            | 11,0873          | 33,74                | 436,2                     | 441,78                          | 7,9238           | 19,69                |
|                            | C    | 48,15                      |                                  |                  |                      | 447,4                     |                                 |                  |                      |
| <b>600</b>                 | A    | 94,55                      |                                  |                  |                      | 502,9                     |                                 |                  |                      |
|                            | B    | 102,6                      | 97,66                            | 4,3286           | 10,75                | 497,4                     | 496,61                          | 6,7554           | 16,78                |
|                            | C    | 95,82                      |                                  |                  |                      | 489,5                     |                                 |                  |                      |

Tabela C2: Efeito da variação da concentração do corante Azul de Bromofenol sobre a quantidade de corante adsorvida pelo sólido SBMW, em temperatura fixa de 313 K.

| <b>Co</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Rep.</b> | <b>Cf</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Cf Média</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Desvio Padrão</b> | <b>Int. de Confiança</b> | <b>q</b><br>(mgg <sup>-1</sup> ) | <b>q Média</b><br>(mgg <sup>-1</sup> ) | <b>Desvio Padrão</b> | <b>Int. de Confiança</b> |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|---|----------------------|--------------------------|----------------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| <b>200</b>                        | A           | 1,98                              |   |                      |                          | 198,0                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 2,40                              | 2,22                                    | 0,2175               | 0,54                     | 194,7                            | 195,5                                  | 2,21                 | 5,49                     |
|                                   | C           | 2,27                              |   |                      |                          | 193,9                            |  |                      |                          |
| <b>300</b>                        | A           | 6,30                              |   |                      |                          | 293,7                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 6,09                              | 5,90                                    | 0,5246               | 1,30                     | 293,9                            | 289,9                                  | 6,81                 | 16,93                    |
|                                   | C           | 5,30                              |   |                      |                          | 282,0                            |  |                      |                          |
| <b>400</b>                        | A           | 15,70                             |   |                      |                          | 382,4                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 16,66                             | 18,00                                   | 3,19                 | 7,92                     | 379,5                            | 380,1                                  | 2,07                 | 5,13                     |
|                                   | C           | 21,64                             |   |                      |                          | 378,4                            |  |                      |                          |
| <b>500</b>                        | A           | 26,72                             |   |                      |                          | 444,4                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 31,91                             | 41,50                                   | 13,56                | 41,26                    | 433,4                            | 437,8                                  | 6,27                 | 15,57                    |
|                                   | C           | 51,09                             |   |                      |                          | 442,3                            |  |                      |                          |
| <b>600</b>                        | A           | 100,48                            |   |                      |                          | 482,6                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 101,3                             | 96,74                                   | 7,23                 | 17,96                    | 472,7                            | 478,6                                  | 5,22                 | 12,96                    |
|                                   | C           | 88,41                             |   |                      |                          | 480,4                            |  |                      |                          |

Tabela C3: Efeito da variação da concentração do corante Azul de Bromofenol sobre a quantidade de corante adsorvida pelo sólido SBMW, em temperatura fixa de 323 K.

| <b>Co</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Rep.</b> | <b>Cf</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Cf Média</b><br>(mgL <sup>-1</sup> ) | <b>Desvio Padrão</b> | <b>Int. de Confiança</b> | <b>q</b><br>(mgg <sup>-1</sup> ) | <b>q Média</b><br>(mgg <sup>-1</sup> ) | <b>Desvio Padrão</b> | <b>Int. de Confiança</b> |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|---|----------------------|--------------------------|----------------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| <b>200</b>                        | A           | 1,45                              |   |                      |                          | 183,0                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 1,98                              | 1,71                                    | 0,2649               | 0,6582                   | 183,4                            | 186,9                                  | 6,48                 | 16,09                    |
|                                   | C           | 1,72                              |   |                      |                          | 194,4                            |  |                      |                          |
| <b>300</b>                        | A           | 4,18                              |   |                      |                          | 279,1                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 4,71                              | 4,69                                    | 0,4983               | 1,24                     | 274,7                            | 282,4                                  | 9,76                 | 24,25                    |
|                                   | C           | 5,17                              |   |                      |                          | 293,4                            |  |                      |                          |
| <b>400</b>                        | A           | 10,31                             |   |                      |                          | 372,9                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 9,80                              | 10,41                                   | 0,6624               | 1,65                     | 378,8                            | 372,9                                  | 5,98                 | 14,86                    |
|                                   | C           | 11,11                             |   |                      |                          | 366,9                            |  |                      |                          |
| <b>500</b>                        | A           | 37,53                             |   |                      |                          | 449,0                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 35,73                             | 40,87                                   | 7,27                 | 22,11                    | 425,9                            | 440,0                                  | 19,84                | 49,29                    |
|                                   | C           | 46,00                             |   |                      |                          | 454,0                            |  |                      |                          |
| <b>600</b>                        | A           | 93,28                             |   |                      |                          | 492,0                            |  |                      |                          |
|                                   | B           | 84,6                              | 87,42                                   | 5,08                 | 12,62                    | 475,0                            | 482,2                                  | 8,75                 | 21,74                    |
|                                   | C           | 84,38                             |   |                      |                          | 479,6                            |  |                      |                          |

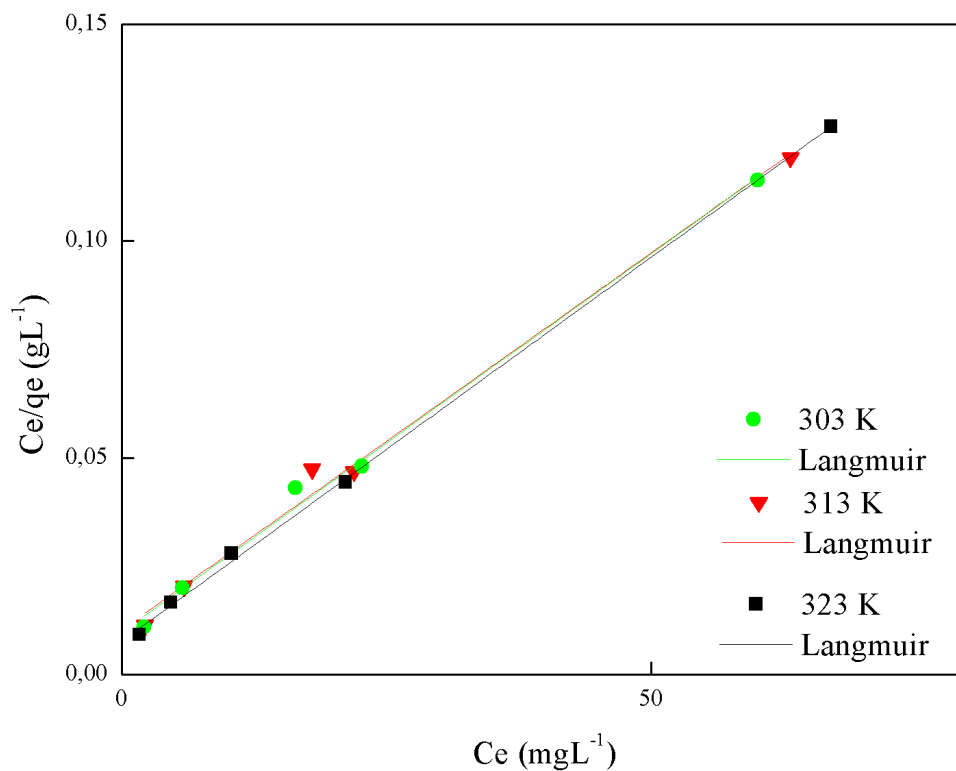


Figura C1: Modelagem dos dados experimentais pela equação de equilíbrio Langmuir.

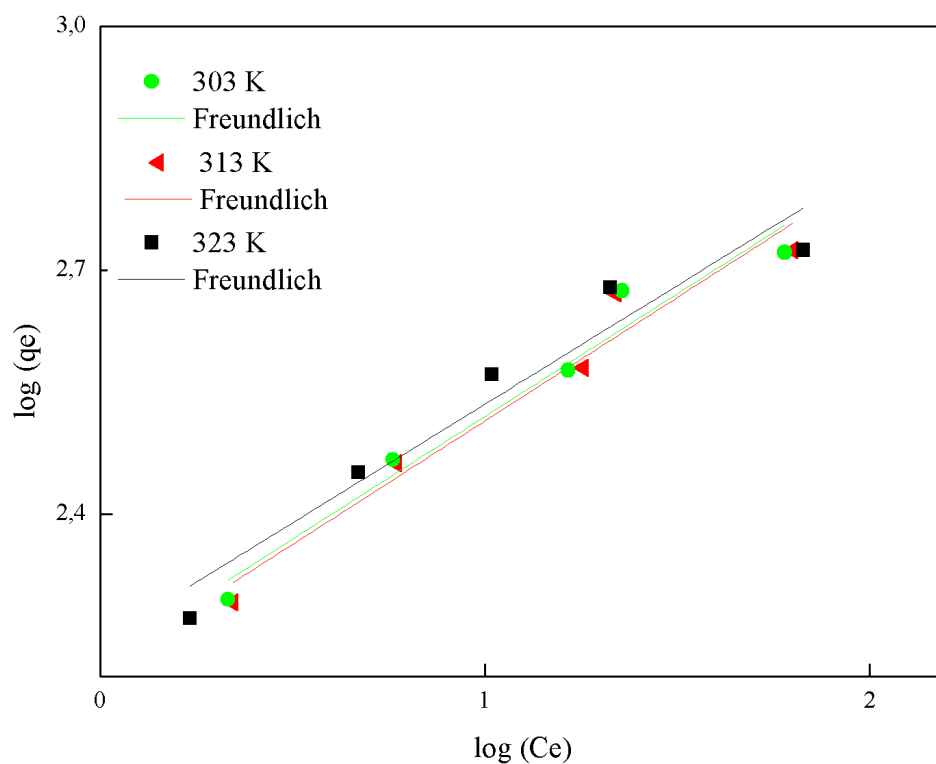


Figura C2: Modelagem dos dados experimentais pela equação de equilíbrio Freundlich.

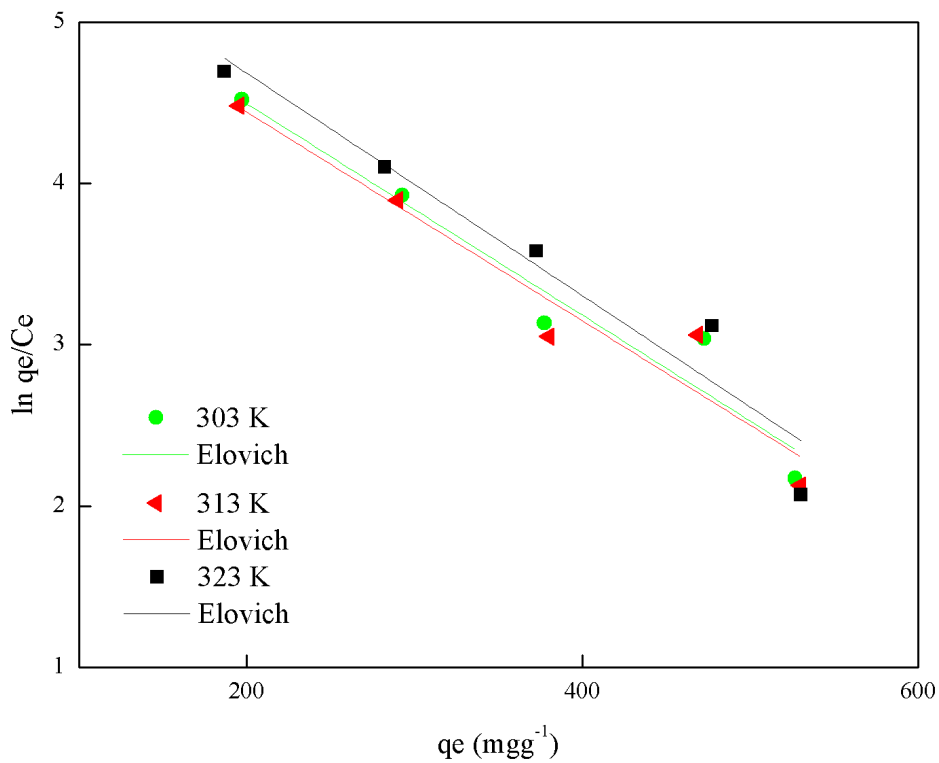


Figura C3: Modelagem dos dados experimentais pela equação de equilíbrio Elovich.

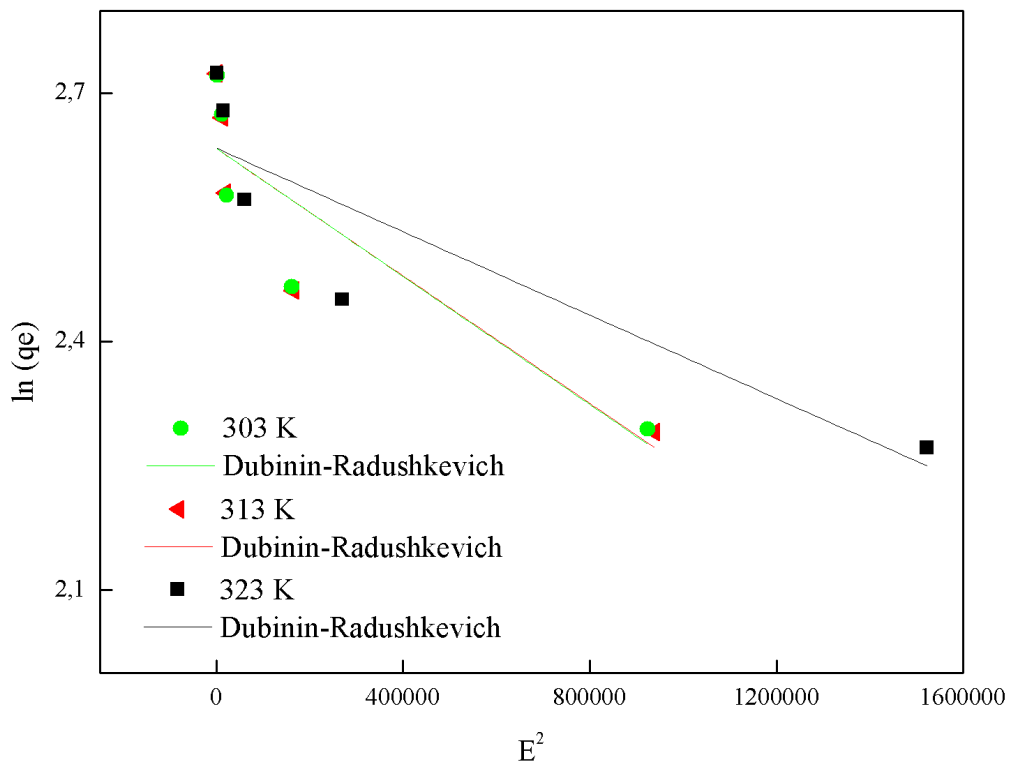
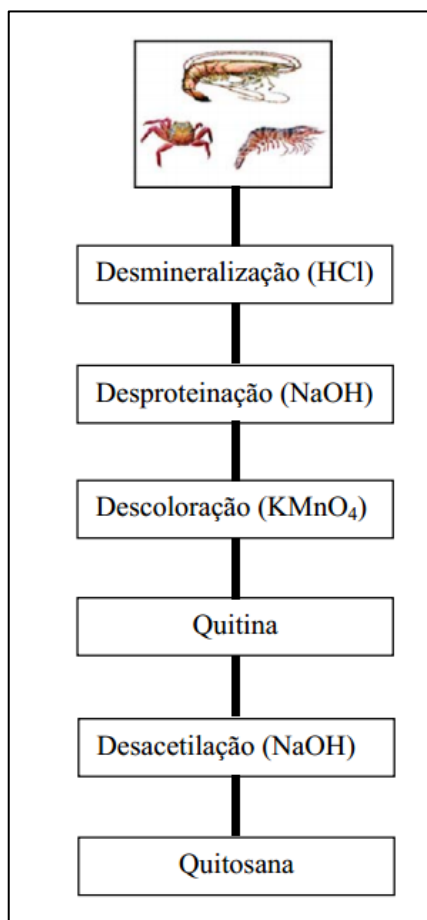


Figura C4: Modelagem dos dados experimentais pela equação de equilíbrio Dubinin-Radushkevich.



## ANEXO



Anexo 1- Representação do isolamento de quitina e obtenção da quitosana a partir de crustáceos. *Fonte: KHAN, 2011*



Anexo 2- Visão lateral da mosca soldado negra na fase adulta.

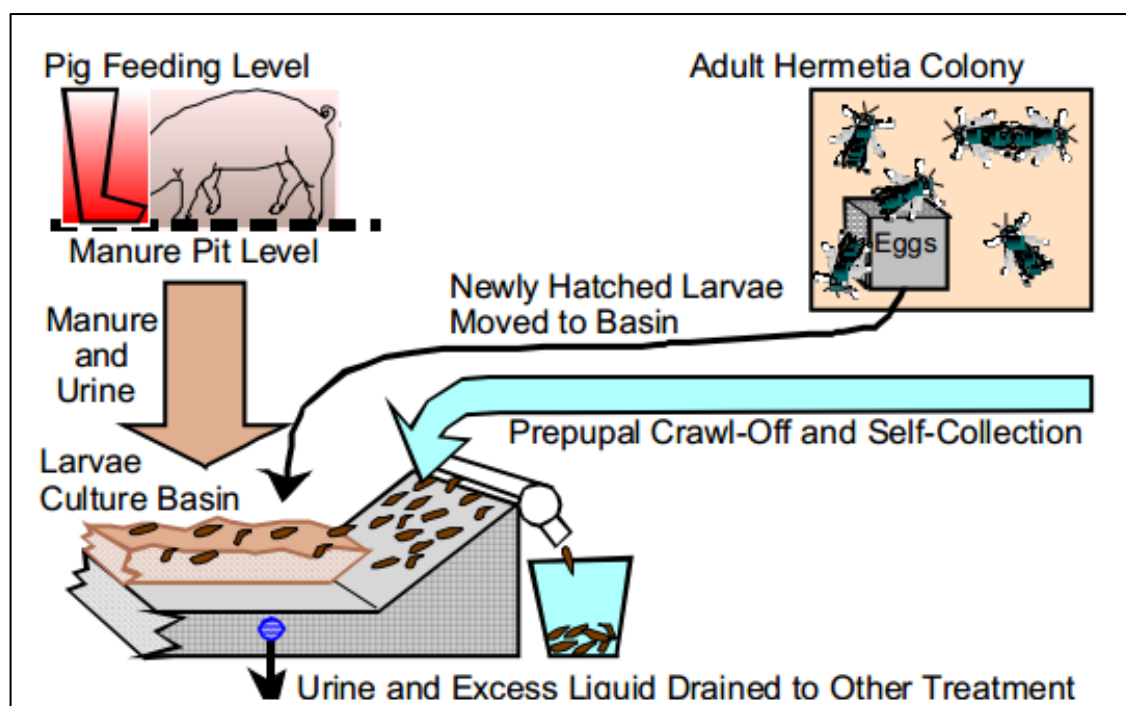
*Créditos: Bianca Diclaro, University of Florida.*

*Fonte: [http://entnemdept.ufl.edu/creatures/livestock/black\\_soldier\\_fly.htm](http://entnemdept.ufl.edu/creatures/livestock/black_soldier_fly.htm)*



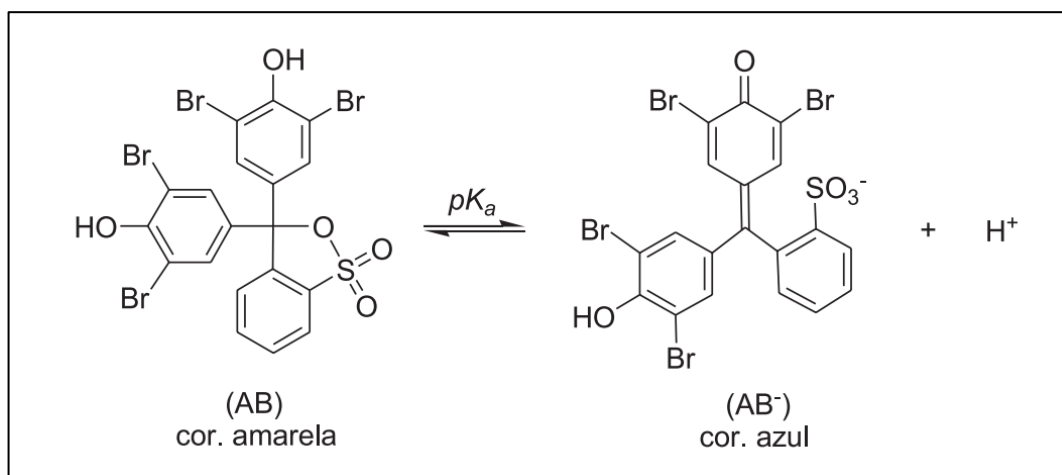
Anexo 3 - Criação de larvas da mosca Soldado Negra.

Fonte: <http://www.permatienda.com/tienda/compostaje/larvas-de-mosca-soldado-negra/>



Anexo 4 - Cultivo de larvas *Hermetia Illucens* diretamente integrado à produção de porcos.

Fonte: NEWTON et al., 2005.



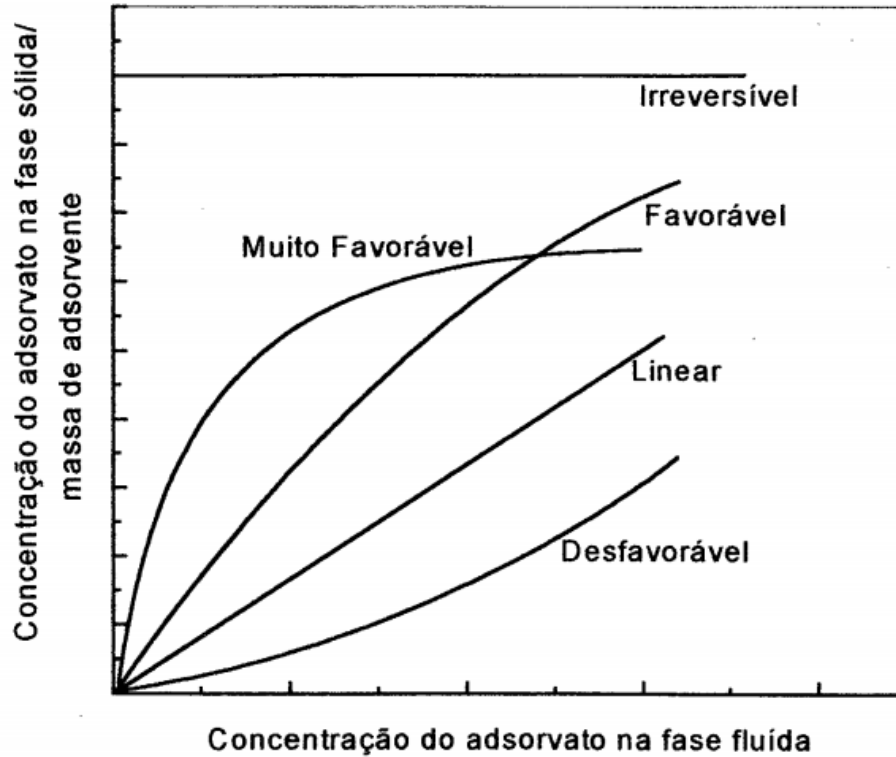
Anexo 5 – Equilíbrio ácido-base do corante azul de bromofenol.

Fonte: (ALARCON et al., 2006).

| Tipo                               | Equação                                 | Parâmetros      |
|------------------------------------|---|-----------------|
| Pseudo Primeira Ordem <sup>i</sup> | $q = q_e(1 - \exp^{-K_1 t})$            | $q_t, K_1, q_e$ |
| Pseudo Segunda Ordem <sup>ii</sup> | $q = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$ | $K_2, q_e, h$   |
| Intrapartícula <sup>iii</sup>      | $q_t = k_p t^{0.5} + I$                 | $K_{dif}, I$    |
| Bangham <sup>iv</sup>              |   | $K_o, a$        |

Anexo 6 - Modelos cinéticos de adsorção em suas formas não lineares.

i: (KUMAR, 2006); ii:(HO; CHIANG, 2001); iii:(HO; MCKAY, 1999); iv: (BANGASH; ALAM, 2009).



Anexo 7 - Diferentes perfis de isoterma.

Fonte: (KIMURA, 2001).

| Tipo                               | Equação   | Parâmetros                 |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Langmiur <sup>i</sup>              | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L}$ | $q_m, K_L, R_L$            |
| Freundlich <sup>ii</sup>           | $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$                 | $n, K_F$                   |
| Elovich <sup>iii</sup>             | $\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$     | $K_E, q_m$                 |
| Dubinin–Radushkevich <sup>vi</sup> | $q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2)$                         | $\varepsilon, K_{AD}, q_s$ |

Anexo 8 - Modelos de Isoterma de adsorção em suas formas lineares.

i:(HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007); ii:(ALSHABANAT; ALSENANI; ALMUFARIJ, 2013);  
iii:(FAROUQ; YOUSEF, 2014); iv:(DOTTO et al., 2011).