



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS DE ALTO
VALOR AGREGADO A PARTIR DA CARCINICULTURA**

Avaliação do Potencial Adsorvente do Resíduo de Camarão

Área do conhecimento: Engenharia Química
Subárea do conhecimento: Processos Industriais da Engenharia Química
Especialidade do conhecimento: Processos Bioquímicos

Relatório Final
Período da bolsa: de Setembro de 2023 a Agosto de 2024

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica
PIBIC/COPES

Orientador: Prof. Dra. Ana Karla de Souza Abud

Autor: Sara Oliveira Santos

RESUMO

A produção de camarão no Brasil, concentrada principalmente na região Nordeste, é um setor em expansão, impulsionado pela alta demanda e pelos avanços tecnológicos, exigindo investimentos em toda a cadeia produtiva para assegurar um crescimento sustentável. Os resíduos do processamento da casca de camarão, devido a sua rica composição, apresentam um alto potencial para reaproveitamento. Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais do descarte inadequado desses resíduos, este estudo visa investigar o efeito da desmineralização da casca do camarão sob o tratamento térmico em ambientes inertes e não inertes, além da ativação química na obtenção de biocarvões e avaliar sua eficiência na remoção de poluentes. Para isso, o resíduo do camarão foi seco e moído, com parte dele desmineralizado em HCL 1 M por 6 h e lavado até neutralidade antes da secagem. Após a moagem, uma parte foi submetida à carbonização em mufla a 600 °C por 1 h, enquanto a outra foi convertida por pirólise à mesma temperatura e duração. Os adsorventes foram caracterizados e, também, submetidos a estudos cinéticos e análises da capacidade de adsorção por meio de isoterma de adsorção. Foi observado que a remoção parcial de CaCO₃ e o tratamento térmico em ambiente não inerte contribuiu significativamente para o desenvolvimento de uma estrutura melhorada em comparação ao resíduo *in natura*. Testes de adsorção revelaram que a desmineralização e a calcinação foram capazes de remover 100% do azul de metileno (50 mg/L) em apenas 10 min de contato. A adsorção do corante azul de metileno foi bem ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Langmuir, demonstrando ser uma alternativa promissora para a gestão de resíduos, promovendo a economia circular e a sustentabilidade.

Palavras-chaves: Conversão termoquímica; biocarvão; casca de camarão; azul de metileno.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de FTIR dos adsorventes.....	17
Figura 2. Percentual de remoção ao longo do tempo de contato 50 mg/L de AM.....	19
Figura 3. Remoção de 50 mg/L do corante AM com os biocarvões e adsorventes in natura	20
Figura 4. Remoção de AM no biocarvão carbonizado. (a) 50 mg/L; (b) 100 mg/L	22
Figura 5. Isotermas de adsorção para os biocarvões carbonizados e ativados	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimentos dos biocarvões	15
Tabela 2. Rendimento dos biocarvões ativados.....	15
Tabela 3. Valores da titulação de Boehm	16
Tabela 4. Valores do pH no ponto de carga zero.....	17
Tabela 5. Valores de absorvância obtidos nos testes com biocarvões pirolisados	18
Tabela 6. Absorvância no teste dos biocarvões ativados com segundo tratamento térmico	19
Tabela 7. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.....	21
Tabela 8. Parâmetros de ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.	22
Tabela 9. Valores calculados do fator de separação para os biocarvões carbonizados .	23

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GERAL	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3 METODOLOGIA	8
3.1 COLETA DA BIOMASSA E PREPARO DAS FARINHAS	8
3.2 PREPARO DO BIOCÁRVÃO	8
3.3 PREPARO DO CÁRVÃO ATIVADO.....	9
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES	9
3.4.1 Análise elementar	9
3.4.2 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 10	10
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	10
3.4.4 Análise de adsorção de nitrogênio.....	10
3.4.5 Análise de pH no ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	10
3.4.6 Método da titulação de Boehm	11
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE	14
4.1.1 Rendimento dos biocárvoes	14
4.1.2 Grupos funcionais de superfície	15
4.1.3 Análise de FTIR	16
4.1.4 Ponto de carga zero	17
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	18
4.2.1 Influência do tempo de contato na remoção	18
4.2.2 Cinética de adsorção.....	20
4.2.3 Isotermas de adsorção	22
5 CONCLUSÃO	24
6 PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS	24
REFERÊNCIAS	25

1 INTRODUÇÃO

A carcinicultura é um ramo da aquicultura especializado no cultivo de camarões em ambientes controlados para fins comerciais. De acordo com os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a produção de camarões no Brasil alcançou cerca de 113.300 toneladas em 2022, totalizando R\$ 2,23 bilhões. Esse valor representa um crescimento de 59,3% em relação a 2020.

A maior parte da produção do país está concentrada na região Nordeste, que oferece condições climáticas favoráveis para o cultivo. Com a crescente demanda e os avanços tecnológicos, o setor está em franca expansão e, para sustentar esse crescimento de forma sustentável, é essencial investir em todas as etapas da cadeia produtiva.

Os resíduos resultantes do beneficiamento do camarão, como cabeças, carapaças e caudas, podem representar cerca de 40 a 50% do peso total do camarão, sendo classificados como resíduos de classe II devido a sua rápida deterioração e aos problemas ambientais associados ao seu descarte inadequado (Sachindra *et al.*, 2006). Apesar do impacto ambiental no descarte, tais resíduos possuem alto valor comercial por serem ricos em componentes valiosos, como pigmentos (1 a 14%), quitina e carotenoides (15 a 30%), proteínas (25 a 40%) e carbonato de cálcio (30 a 55%) (Alano, 2017; Bonfante-Alvarez *et al.*, 2018).

Muitos estudos sobre o reaproveitamento desses resíduos focam na extração de quitina e quitosana por meio de processos químicos complexos, que geram subprodutos residuais e envolvem diversas etapas para obter produtos com alta pureza. No entanto, pesquisas recentes indicam que os resíduos da casca do camarão podem ser utilizados como precursores para a fabricação de supercapacitores (Yang *et al.*, 2016) e biossorventes (Qin *et al.*, 2016). Este último emerge como uma alternativa promissora para a remoção de corantes, metais pesados e outras substâncias devido ao seu baixo custo, fácil implementação, versatilidade e rápida cinética (Rojas *et al.*, 2019).

Mahari *et al.* (2022) apontam que, na síntese de biocarvão, são empregadas diversas tecnologias de conversão termoquímica, que variam de acordo com condições operacionais como atmosfera (ar, O₂, N₂), tempo de residência, taxa de aquecimento e temperatura. Esses processos aumentam consideravelmente a área superficial específica e formam uma estrutura porosa bem definida, ampliando a área disponível para adsorção e melhorando a funcionalidade química superficial do material, o que resulta em uma capacidade adsortiva superior em comparação ao precursor *in natura* (Li *et al.*, 2022).

A casca de camarão possui uma quantidade significativa de carbonato de cálcio e Gao *et al.* (2022), em seus estudos, mostraram que a remoção parcial do CaCO_3 é essencial para aumentar a área superficial específica e reduzir a quantidade de cinzas. A remoção melhora a ativação física durante a conversão termoquímica, pois permite uma melhor difusão do calor na biomassa e uma maior interação com o CO_2 liberado durante a decomposição do CaCO_3 , que ocorre entre 570 e 800 °C, contribuindo significativamente para o desenvolvimento de microporos no material (Wang *et al.*, 2023).

Estudos têm investigado a ativação química para maximizar a área superficial dos biocarvões envolvendo a impregnação do material com agentes ativantes, seguida de uma etapa de aquecimento. Essa ativação pode ser feita tanto em um único estágio, onde os agentes são aplicados diretamente à biomassa antes do aquecimento, quanto em um processo de duas etapas, no qual o material é primeiramente aquecido para formar um biocarvão intermediário e, em seguida, submetido a um aquecimento adicional com a impregnação do agente químico (Laksaci *et al.*, 2017).

Durante a conversão termoquímica, o material impregnado passa por reações secundárias que visam desobstruir e expandir os poros formados inicialmente, resultando em um material altamente poroso, com sítios ativos acessíveis e áreas superficiais superiores a 1000 m^2/g . A literatura aponta como reagentes ativantes mais comuns o H_3PO_4 , NaOH , KOH , H_2SO_4 e ZnCl_2 (Marsh; Reinoso, 2006; Yue; Economy, 2016).

Tendo em vista o que foi apresentado, este estudo visa investigar o efeito da desmineralização da casca do camarão sob o tratamento térmico em ambientes inertes e não inertes, além da ativação química na produção de biocarvões, avaliando a eficácia desses na remoção do corante azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver biossorventes a partir dos resíduos obtidos do processamento de beneficiamento do camarão com o intuito de explorar seu potencial de valorização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a farinha do resíduo do camarão, sem e após pré-tratamento;
- Produzir biocarvão das respectivas farinhas;

- Realizar a ativação química dos biocarvões;
- Caracterizar e estudar a bioadsorção sem e com pré-tratamento da farinha de resíduo;
- Avaliar as cinéticas de adsorção dos bioadsorventes.

3 METODOLOGIA

3.1 COLETA DA BIOMASSA E PREPARO DAS FARINHAS

As cascas de camarão foram obtidas em comércio local na cidade de Aracaju, no Estado de Sergipe, e mantidas sob congelamento até o momento de sua utilização. Após descongelamento, o material *in natura* foi inicialmente higienizado em água corrente para remover resíduos de matéria orgânica aderidos às cascas. Em seguida, uma parte foi sanitizada, utilizando hipoclorito de sódio 150 ppm por 15 min, enquanto a outra passou por um pré-tratamento de desmineralização.

No processo de desmineralização, as cascas foram submersas em solução de HCl 1 M, na proporção de 1:5, por 6 h à temperatura ambiente, com agitação ocasional. Em seguida, o material foi lavado até alcançar um pH próximo da neutralidade.

Ambas as partes, após os respectivos tratamentos, foram secas em estufa com circulação forçada de ar (Pardal, modelo New Hobby) a 50 °C até atingirem peso constante e, então, moídas em moinho de bolas (Retsch, PM100), sendo posteriormente armazenadas em recipientes plásticos, a temperatura ambiente. As amostras *in natura* foram designadas de acordo com o tratamento de desmineralização. A amostra sanitizada foi nomeada sem tratamento (In ST), para fins de comparação.

3.2 PREPARO DO BIOCARVÃO

Para produzir o biocarvão, a amostra desmineralizada foi submetida a dois procedimentos térmicos distintos. Primeiramente, na etapa de carbonização, a amostra foi colocada em cadinhos e passou por uma calcinação prévia em forno elétrico para eliminar compostos voláteis que poderiam respingar no forno. Em seguida, os cadinhos foram dispostos em forno mufla (GP Científica) a 600 °C por 1 h. Na etapa de pirólise, utilizou-se um forno tubular sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, com um fluxo de 10 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura foi mantida a 600 °C durante 1 hora.

Após o resfriamento, os materiais foram lavados inicialmente com água destilada a uma temperatura entre 70 e 80 °C e, posteriormente, água à temperatura ambiente até atingir a neutralidade, visando remover as cinzas durante a lavagem. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100 °C e peneirado através de uma peneira de 200 mesh para garantir uniformidade das partículas, resultando nos biocarvões designados como CT C e CT P.

3.3 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO

Os biocarvões obtidos nas respectivas conversões termoquímicas foram quimicamente ativados utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potássio (KOH). Para a ativação ácida, adaptou-se a metodologia de Yorgun e Yildiz (2015), utilizando-se uma proporção mássica de 3:1 (H_3PO_4 :biocarvão), em uma solução de H_3PO_4 2 M, sob agitação por 6 h à temperatura ambiente. Para a ativação básica, foi adaptada a metodologia de Gao *et al.* (2022), empregando-se uma proporção mássica de 2:1 (KOH:biocarvão), em uma solução de KOH 3 M, mantendo-se o sistema sob agitação por 3 h à temperatura ambiente.

Após o tempo de reação, os biocarvões foram filtrados para remover o excesso dos agentes ativadores e secos a 100 °C. Em seguida, passaram por uma segunda etapa de tratamento térmico, sendo aquecidos em mufla a 400 °C por 1 h. Após essa etapa, o biocarvão ativado básico foi lavado com solução de HCl 0,5 M para remover o óxido de cálcio formado, seguido por lavagem com água destilada para a remoção das cinzas, como mencionado anteriormente. A ativação ácida foi seguida apenas pela lavagem com água destilada. Assim, obtiveram-se os biocarvões ativados carbonizados, CT C KOH e CT C H_3PO_4 , e os biocarvões ativados pirolisados, CT P KOH e CT P H_3PO_4 .

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

3.4.1 Análise elementar

A composição de C, N e H dos materiais *in natura* e biocarvões foi realizada no CLQM/UFS, por meio de um analisador elementar LECO, modelo CHN628. O equipamento operou com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno de 950 °C e temperatura de pós-combustão de 850 °C. A calibração foi realizada

com EDTA Standard (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N), usando massas na faixa de 10 a 200 mg. As amostras foram analisadas usando 25 mg em folha de estanho.

3.4.2 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), realizada no Sergipetec, utilizando um instrumento Shimadzu IRPrestige-21. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram identificados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As pastilhas das amostras foram preparadas utilizando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante numa concentração de 1-2%, sendo depois prensadas a 8 t/cm^2 .

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia (textura e porosidade) dos biocarvões, realizada no CLQM/UFS, foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio do fabricante HITACHI, modelo TM3000, operando sob condição de alto vácuo e aceleração do feixe de elétrons igual a 15 kV. Os biocarvões foram previamente metalizados através da deposição de ouro à vácuo, durante 5 min, em um metalizador do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V.

3.4.4 Análise de adsorção de nitrogênio

As análises de área superficial e porosidade foram realizadas no CLQM/UFS, utilizando-se as isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o método de Barrett-Joyner-Halenda, respectivamente. Foi utilizada a técnica da fisissorção de nitrogênio a 77 K, em analisador de adsorção física, Quantachrome NOVA, modelo 1200e. A amostra foi degaseificada no vácuo a temperatura de 200 °C por 7 h.

3.4.5 Análise de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH no ponto de carga zero foi determinado pelo método conhecido como "Experimento dos 11 pontos" (Regalbutto; Robles, 2004). Para isso, foram pesados 0,02 g dos biossorbentes e adicionados a 20 mL de solução aquosa (água destilada), ajustada inicialmente a diferentes pHs: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10. O pH foi ajustado utilizando

solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M e ácido clorídrico (HCl) 0,1 M. A mistura foi mantida sob agitação (agitador Kline, modelo NT 150 da Novatecnica) a 25 °C e 100 rpm por 24 h. Em seguida, o pH final de cada solução foi medido em pHmetro portátil Hanna, previamente calibrado.

Para determinar o ponto de carga zero do adsorvente, calculou-se a diferença entre o pH inicial e o final.

3.4.6 Método da titulação de Boehm

Para determinar os grupos básicos, foram pesados 0,4 g de cada bioissorvente em Erlenmeyers de 150 mL. Em seguida, adicionou-se 40 mL de uma solução padrão de HCl 0,1 M e agitou em um shaker orbital Novatecnica à temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, a solução foi filtrada e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada com uma solução padrão de NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador. Também foi realizada uma prova em branco, em duplicata, substituindo o filtrado por água destilada e titulando da mesma forma.

Para determinar os grupos ácidos, foram pesadas em Erlenmeyers de 150 mL três amostras de 0,4 g de bioissorvente e se adicionou, respectivamente, 40 mL de soluções padrão de NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃ 0,1 M, levando à agitação em incubador orbital à temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, as soluções foram filtradas e foram retiradas alíquotas de 10 mL do filtrado das soluções com NaOH e NaHCO₃, e 5 mL do filtrado da solução com Na₂CO₃. Essas alíquotas foram aquecidas até ebulição e resfriadas à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 7,5 mL de solução de HCl 0,1 M e realizou-se a titulação com NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Foi realizado um branco para cada solução, seguindo o mesmo procedimento de titulação.

Os grupos ácidos (GA) foram determinados pela Equação 1 e os grupos básicos (GB), pela Equação 2.

$$G_A = \frac{V_t N_b (V_{am} - V_b)}{V_{al} m_{bioissorvente}} \quad (1)$$

$$G_B = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al} m_{bioissorvente}} \quad (2)$$

onde G_A são os grupos ácidos (mEq/g), G_B os grupos básicos (mEq/g), V_t o volume total da solução de HCl, NaOH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃ (mL), N_b a concentração da solução de

NaOH (M), V_{am} o volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL), V_b o volume da solução de NaOH gasto na titulação do branco (mL), V_{al} o volume do filtrado (mL) e $m_{biossorvente}$ a massa do biossorvente (g).

De acordo com Guimarães (2006), a quantidade de grupos carboxílicos foi determinada pelo valor de GA referente ao bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi calculada a partir da diferença entre as quantidades de GA determinadas pelo carbonato de sódio e pelo bicarbonato de sódio. Já a quantidade de grupos fenólicos foi obtida pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados na titulação com hidróxido de sódio e a quantidade encontrada com carbonato de sódio.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados experimentos de adsorção em batelada, com o objetivo de avaliar o potencial dos biossorventes na remoção do corante azul de metileno (AM). O corante utilizado foi o AM hidratado ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$), fornecido pelo fabricante NEON. Inicialmente, uma solução estoque de corante azul de metileno foi preparada com uma concentração de 1000 mg/L. Em seguida, foi construída uma curva analítica de calibração, diluindo esta solução para alcançar concentrações mais baixas, visando atender aos limites de detecção pela técnica de espectrofotometria na região UV-VIS ($\lambda = 660$ nm). As leituras de absorvância foram feitas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS do fabricante LGI Scientific, modelo LGI-VS-721N.

Os adsorventes foram previamente avaliados com uma solução de 50 mg/L de corante AM. Para isso, 0,05 g dos biossorventes foram adicionados a um volume de 5 mL da solução e agitados a uma velocidade de 100 rpm por intervalos de tempos preestabelecidos. Logo após, a solução foi filtrada para separar o adsorvente do líquido. A concentração residual de AM na solução foi determinada utilizando uma curva analítica de calibração, com base nas leituras de absorvância realizadas por um espectrofotômetro UV-VIS. Esse procedimento permitiu verificar a eficiência do adsorvente na remoção do corante AM a partir da concentração inicial de 50 mg/L.

Em seguida, os experimentos de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando os biossorventes mais eficazes identificados nos testes preliminares. Foram adicionados 5 mL da solução de corante em concentrações iniciais de 25, 50, 75, 100 e 125 mg/L a frascos contendo 0,05 g do biossorvente. Esses frascos foram mantidos em contato com as soluções de corante durante os tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 60 min,

utilizando o aparato de agitação mencionado anteriormente. Após a conclusão do período de adsorção, a mistura foi filtrada usando papel de filtração rápida e alíquotas do filtrado foram diluídas com água destilada para posterior leitura de absorbância no espectrofotômetro. As concentrações finais de AM nas soluções após o processo de adsorção foram determinadas utilizando a curva analítica de calibração, multiplicando o valor de absorbância medido pelo fator de diluição apropriado. A quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, q_e (mg/g), e o percentual de remoção (Re) foram calculados pela Equação 3 e 4, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

$$R_e = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

onde C_i é a concentração inicial da solução (mg/L), C_f a concentração final da solução (mg/L), m a massa de adsorvente utilizada (g) e V o volume da solução (L).

Para avaliar as isotermas de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 5), que assume que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvativa (Langmuir, 1918), e de Freundlich (Equação 4), uma equação empírica baseada na adsorção em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (Freundlich, 1907; El Haddad *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

onde q_{\max} é a quantidade máxima de cobertura em monocamada (mg/g), k_L é a constante da isoterma de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), k_F é a constante da isoterma de Freundlich (mg/L)(L/g)^{1/n}, $1/n$ é o fator de heterogeneidade e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

Segundo Hall *et al.* (1966), a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional R_L , denominada de fator de separação e calculada pela Equação 7, permitindo prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (7)$$

Para investigar a cinética de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em suas formas linearizadas, conforme descrito nas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\ln \ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

onde, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), k_1 (min^{-1}) e k_2 (g/mg min) são as constantes de velocidade associadas à cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

4.1.1 Rendimento dos biocarvões

De acordo com a literatura, a desmineralização como pré-tratamento nas conversões termoquímicas oferece benefícios significativos para a qualidade dos produtos finais, como a redução do teor de impurezas e cinzas no biochar, além de aumentar a área superficial específica (Vercruyssen *et al.*, 2023). Um estudo realizado por Gao *et al.* (2022) investigou o efeito da remoção de cálcio na casca de camarão, presente na forma de CaCO_3 , em diferentes graus de remoção. Os resultados mostraram que cada grau resulta em características distintas no biocarvão, com tamanhos de poros personalizados, uma vez que o carbonato atua tanto como um molde rígido quanto como um ativador. Portanto, produziu-se amostras de biocarvão utilizando apenas as amostras que passaram pelo pré-tratamento.

A Tabela 1 apresenta os rendimentos obtidos através do tratamento térmico, tanto em ambiente inerte quanto não inerte, para a produção dos biocarvões. O rendimento do biocarvão é definido como a quantidade produzida em relação à quantidade de biomassa processada. Segundo Iraola-Arregui *et al.* (2018), diversos fatores influenciam esse rendimento, incluindo a temperatura de processamento, o tempo de retenção, a taxa de aquecimento e a composição da biomassa.

Tabela 1. Rendimentos dos biocarvões

Tratamento Térmico	Amostra	Rendimento (%)
Pirólise	In CT	26,07
Carbonização	In CT	27,36

Fonte: Acervo do autor (2024).

O rendimento do biocarvão pirolisado foi menor em comparação ao obtido na carbonização. Na Tabela 2 encontra-se o rendimento dos biocarvões ativados. Após ambas as ativações, o biocarvão impregnado com agentes químicos foi submetido a um segundo tratamento térmico na mufla a 400 °C.

Tabela 2. Rendimento dos biocarvões ativados

Agente ativador	Amostra	Rendimento (%)
KOH	CT C KOH	75,10
	CT P KOH	72,62
H ₃ PO ₄	CT C H ₃ PO ₄	87,68
	CT P H ₃ PO ₄	86,14

Fonte: Acervo do autor (2024).

Os rendimentos obtidos indicam que a estrutura do biocarvão está bem estabilizada e que a maior parte dos componentes voláteis já foi removida na etapa anterior. Como resultado, os rendimentos nesta etapa foram elevados, variando entre 72,62% e 87,68%. Os maiores rendimentos foram registrados nas amostras que passaram pelos tratamentos térmicos de carbonização, tanto no primeiro quanto no segundo estágio.

Além disso, as amostras ativadas com KOH apresentaram um rendimento menor em comparação às ativadas por ácido. Essa diminuição na massa pode ser atribuída à reação que ocorre durante a lavagem do biocarvão ativado com a solução de HCl a 0,5 M. Durante esse processo, o potássio presente na superfície do biocarvão reage com o ácido, formando cloreto de potássio, um composto solúvel em água que acaba sendo removido no filtrado.

4.1.2 Grupos funcionais de superfície

A Tabela 3 apresenta os valores dos grupos funcionais determinados pelo método titulométrico de Boehm.

Tabela 3. Valores da titulação de Boehm

Amostra	Básicos (mEq/g)	Ácidos (mEq/g)		
		Carboxílico	Lactônico	Fenólico
In ST	4,09	2,49	0,63	-3,12
In CT	0,93	2,62	0,31	-2,94
CT C	1,55	1,89	1,30	-3,19
CT C KOH	1,54	1,04	0,55	-1,59
CT C H ₃ PO ₄	0,45	1,54	0,59	-2,13

Fonte: Acervo do autor (2024).

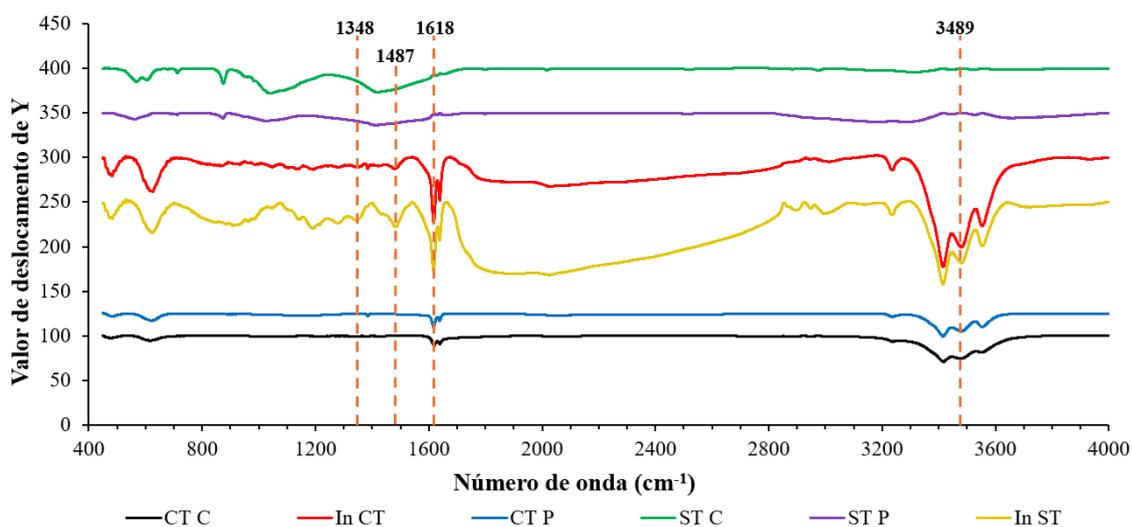
Analisando o adsorvente *in natura* sem e com pré-tratamento, observa-se que os valores dos grupos básicos diminuem de 4,09 mEq/g para 0,93 mEq/g. Essa redução é atribuída ao tratamento, que remove os grupos básicos associados aos carbonatos de cálcio presentes na casca de camarão. Além disso, verifica-se a presença de grupos carboxílicos em ambos e a diminuição dos grupos lactônicos no desmineralizado.

Os biocarvões que passaram por carbonização e ativação com KOH apresentaram um aumento na quantidade dos grupos básicos na superfície em comparação ao In CT devido à conversão termoquímica. Em contraste, a ativação ácida levou a uma diminuição mais acentuada desse grupo.

Observou-se uma maior quantidade de ácidos carboxílicos e lactônicos no biocarvão apenas carbonizado, em comparação aos biocarvões ativados. Segundo Guimarães (2016), a presença de grupos contendo oxigênio na superfície confere propriedades de trocadores catiônicos. Além disso, todos os adsorventes apresentaram valores negativos para os ácidos fenólicos, indicando uma ausência ou uma quantidade extremamente reduzida desse grupo funcional.

4.1.3 Análise de FTIR

Os espectros FTIR (Figura 1) evidenciaram picos a 1487 cm⁻¹, atribuídos à vibração de estiramento anti-simétrico de CO₃⁻², indicativo da presença de CaCO₃ na forma de calcite (Zhang *et al.*, 2019). Além disso, a região de vibração de estiramento OH foi observada entre 3300-3500 cm⁻¹, sugerindo a presença de estruturas de álcool e fenol após o processo térmico, características em biocarvões (Wang *et al.*, 2023). Os picos a 1348 e 1618 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, aos grupos carboxilo (Nuithitikul *et al.*, 2010) e amida I (C=O) (Wang *et al.*, 2023).

Figura 1. Espectro de FTIR dos adsorventes

Fonte: Acervo do autor (2024).

4.1.4 Ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos biocarvões é influenciado pelas propriedades químicas e eletrônicas dos grupos funcionais na superfície dos adsorventes, indicando o valor em que a carga líquida da superfície é nula. Este parâmetro é crucial para a adsorção, pois para soluções com pH abaixo do ponto de carga zero (pH < pH_{pzc}), a superfície do adsorvente adquire carga líquida positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Em contraste, para pH acima do ponto de carga zero (pH > pH_{pzc}), a superfície adquire carga líquida negativa, sendo mais adequada para a adsorção de cátions (Nascimento *et al.*, 2020). A Tabela 4 apresenta os valores do pH_{pzc} obtidos para os adsorventes *in natura*, carbonizados e ativados.

Tabela 4. Valores do pH no ponto de carga zero

Amostra	In ST	In CT	CT C	CT C KOH	CT C H ₃ PO ₄
pH _{pzc}	7,30	3,19	4,77	5,26	3,17

Fonte: Acervo do autor (2024).

Observa-se que o pH_{pzc} do adsorvente *in natura*, sem pré-tratamento, está na faixa de neutralidade, enquanto o do pré-tratado é fortemente ácido. O pH_{pzc} aumenta em comparação com o adsorvente pré-tratado para os biocarvões carbonizados e com ativação básica, enquanto o biocarvão ativado com ácido apresenta um pH semelhante ao pré-tratado. Como a adsorção é realizada com azul de metileno, um corante catiônico,

valores de pH acima do pH_{pcz} favorecem a interação com o corante, pois a superfície do adsorvente passa a ter uma carga negativa.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Influência do tempo de contato na remoção

A produção dos adsorventes foi realizada em etapas distintas, com testes de adsorção efetuados em cada fase para avaliar a eficiência dos materiais. Para esses testes, foi empregada uma solução padrão de 50 mg/L do corante. Inicialmente, foram testados os biocarvões produzidos por conversão pirolítica. Esta abordagem foi escolhida devido a sua relevância em estudos anteriores, que investigaram a produção de biocarvões a partir da casca de camarão em ambientes inertes para diversas finalidades (Li *et al.*, 2022; Mahari *et al.*, 2022).

Para fins de comparação, foram realizadas ativações químicas nos biocarvões pré-tratados e pirolisados, deixando-os em contato com os agentes químicos pelo tempo preestabelecido. Em seguida, foram executadas as etapas subsequentes de filtragem e lavagem, conforme descrito na metodologia para cada agente, sem a aplicação da segunda etapa de tratamento térmico. Os valores obtidos para a absorvância, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de absorvância obtidos nos testes com biocarvões pirolisados

Tempo (min)	Absorvância		
	CT P	CT P KOH	CT P H ₃ PO ₄
0	0,730	0,317	0,573
5	0,910	0,356	0,568
10	0,840	0,448	0,638
15	0,985	0,584	0,643
30	0,940	0,506	0,571

Fonte: Acervo do autor (2024).

Observou-se que a quantidade de luz absorvida dos filtrados, expressa pela absorvância, não apresentou uma redução significativa e constante ao longo do tempo de contato de 30 min com o adsorvente, indicando que o material não é eficiente. A absorvância da solução de 50 mg/L foi de 1,085, com a água destilada usada como referência para o valor de branco. A Tabela 6 apresenta o segundo teste, que compara os

biocarvões carbonizado e pirolisado, ambos ativados com a realização do segundo tratamento térmico. Neste processo, o agente impregnado permaneceu na estrutura dos biocarvões durante o aquecimento.

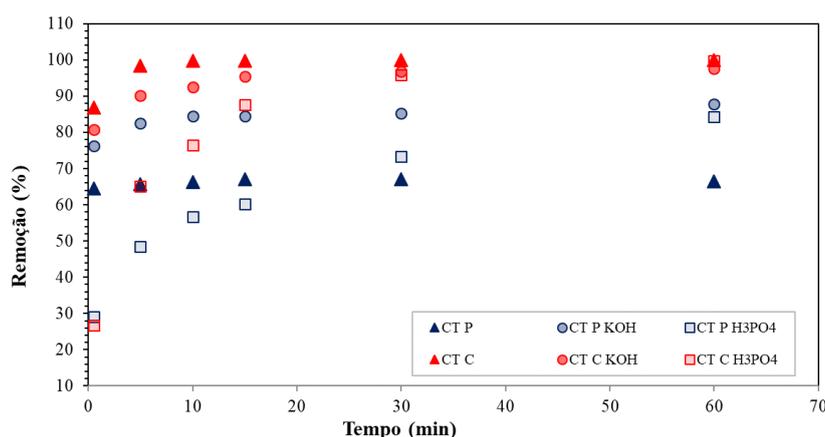
Tabela 6. Absorbância no teste dos biocarvões ativados com segundo tratamento térmico

Tempo (min)	Absorbância			
	CT C KOH	CT P KOH	CT C H ₃ PO ₄	CT P H ₃ PO ₄
0	0,257	0,340	0,502	0,515
10	0,086	0,211	0,254	0,458
30	0,046	0,177	0,061	0,262

Fonte: Acervo do autor (2024).

Observa-se que ambos os biocarvões ativados com tratamento térmico posterior apresentaram uma eficiência de remoção superior em comparação aos biocarvões ativados sem o tratamento. Além disso, os biocarvões carbonizados antes da ativação demonstraram melhores resultados. Especificamente para a ativação com KOH, a absorbância foi de 0,046, enquanto para a ativação com H₃PO₄ a absorbância foi de 0,061, em contraste com 0,177 e 0,262, respectivamente, para os biocarvões pirolisado antes da ativação. A Figura 2 mostra o percentual de remoção ao longo do tempo de contato para os biossorbentes apresentados nos testes.

Figura 2. Percentual de remoção ao longo do tempo de contato 50 mg/L de AM



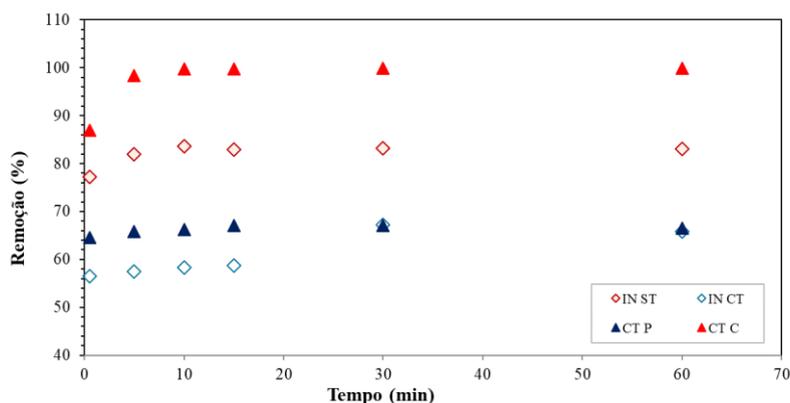
Fonte: Acervo do autor (2024).

O biocarvão carbonizado apresentou uma remoção de 99,78% da concentração inicial do corante em apenas 10 min de contato, enquanto o pirolisado alcançou uma

remoção de 66,26%. Além disso, após 60 min, todos os biocarvões carbonizados removeram mais de 97% da concentração inicial de 50 mg/L de azul de metileno.

Já os biocarvões pirolisados ativados mostraram maior eficiência na remoção do corante do que o apenas pirolisado, com percentuais de remoção, em 60 min, de 87,75% para CT P KOH e 84,25% para CT P H₃PO₄, em contraste com 66,51% para o CT P. A Figura 3 apresenta o percentual de remoção ao longo do tempo, comparando a eficiência dos biocarvões com as biomassas *in natura*.

Figura 3. Remoção de 50 mg/L do corante AM com os biocarvões e adsorventes *in natura*



Fonte: Acervo do autor (2024).

Verificou-se que o material *in natura* sem tratamento e o biocarvão carbonizado foram mais eficientes, com remoções de 83,63% e 99,78%, respectivamente, após 10 min de contato. Além disso, em 60 min, a remoção dos biocarvões *in natura* com tratamento e pirolisado foram semelhantes, apesar de o *in natura* ter apresentado um percentual inferior nos primeiros momentos. Notou-se também que, para o biochar pirolisado, não houve uma variação acentuada no percentual de remoção ao longo do tempo. Ambos os materiais apresentaram uma estabilização significativa na taxa de remoção após 15 min de contato.

Com base nos dados obtidos, foram analisados os modelos cinéticos e isotermas exclusivamente para os biocarvões carbonizados, por demonstrarem uma eficiência superior em comparação aos demais testados.

4.2.2 Cinética de adsorção

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizados no ajuste dos dados experimentais.

Tabela 7. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos

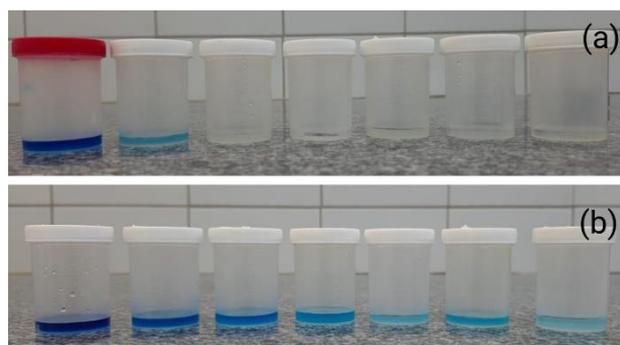
Amostra	Concentração (mg/L)	Pseudo-Primeira ordem			Pseudo-Segunda ordem		
		q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg/g)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
CT C	25	-	-	-	2,4396	0,7967	0,9982
	50	0,4851	0,0485	0,7176	4,9529	0,7425	0,9996
	75	0,4608	0,1048	0,7512	7,3368	0,3288	0,9997
	100	2,5997	0,1354	0,9904	9,4787	0,1474	0,9992
	125	2,7009	0,1402	0,9985	11,2740	0,0347	0,9955
CT C KOH	25	0,0149	0,0214	0,1031	2,2660	19,6713	0,9999
	50	0,2810	0,0358	0,6837	4,5147	2,0443	1,0000
	75	0,3832	0,0674	0,4526	6,5445	0,4499	0,9998
	100	-	-	-	6,9061	0,1910	0,9993
	125	0,9258	0,1157	0,9816	0,6424	-0,9822	0,8509
CT C H ₃ PO ₄	25	0,7776	0,2649	0,7690	2,2967	1,2286	0,9999
	50	2,8457	0,1855	0,9798	5,1151	0,0568	0,9997
	75	2,6104	0,1613	0,9099	7,1225	0,0214	0,9808
	100	4,7101	0,1635	0,9167	12,8205	0,0022	0,9237
	125	3,0535	0,1108	0,9588	5,8309	0,0441	0,9937

Fonte: Acervo do autor (2024).

Os valores dos coeficientes de correlação sugerem que o modelo de pseudo-primeira ordem não descreve adequadamente o processo de adsorção cinética do AM nos biocarvões. Em contraste, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta coeficientes de correlação próximos de 1, indicando uma adequada correspondência com os dados experimentais.

A Figura 4 ilustra a remoção do corante AM em soluções de 50 e 100 mg/L ao longo de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min de contato com o biocarvão tratado e carbonizado (CT C), onde se percebe, para a menor concentração, uma remoção quase que total em 10 min.

Figura 4. Remoção de AM no biocarvão carbonizado. (a) 50 mg/L; (b) 100 mg/L



Fonte: Acervo do autor (2024).

4.2.3 Isotermas de adsorção

A Tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais através das isotermas de adsorção. Os parâmetros analisados mostram que o modelo de Langmuir ($0,984 < R^2 < 1,000$) é mais adequado que o modelo de Freundlich ($0,851 < R^2 < 0,905$) para descrever o processo de adsorção do AM, indicando que as adsorções pelos biocarvões ocorreram em monocamada com um número fixo de sítios, todos com energia equivalente e sem interação entre moléculas adsorvidas, não considerando um sólido heterogêneo com diferentes tipos de sítios de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

Tabela 8. Parâmetros de ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	n	R^2
CT C	9,141	3,377	1,000	6,882	9,560	0,853
CT C KOH	6,775	0,828	1,000	2,875	4,405	0,851
CT C H ₃ PO ₄	4,507	0,730	0,984	2,764	9,091	0,905

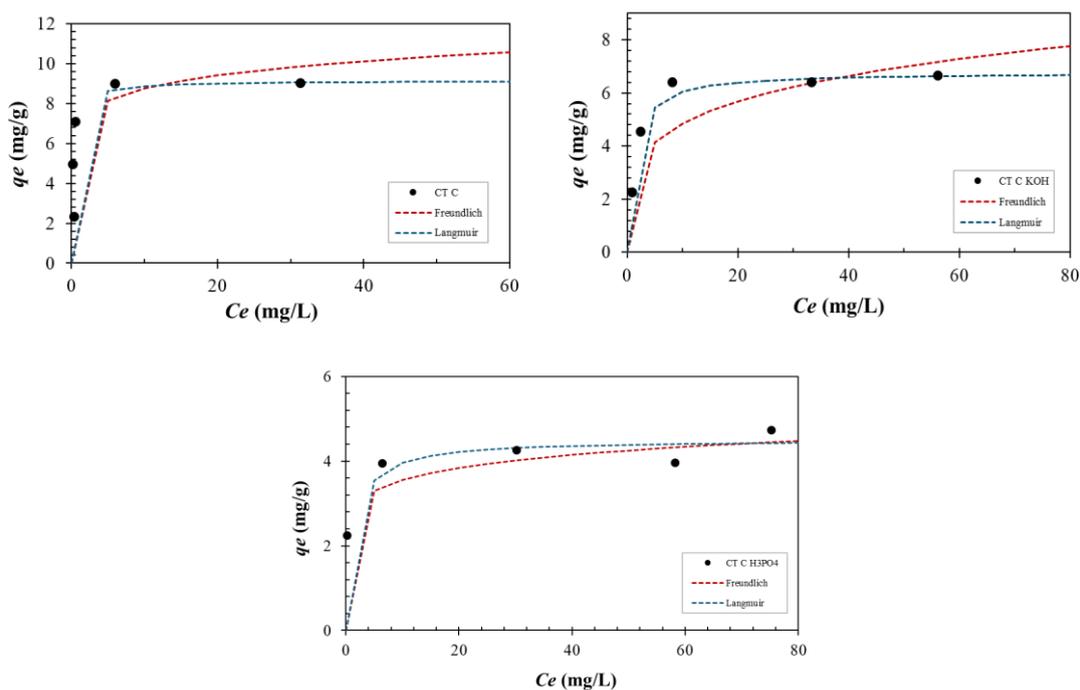
Fonte: Acervo do autor (2024).

A literatura reporta que processos de adsorção favoráveis estão associados a valores de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10 (Melo *et al.*, 2013). Nos ajustes, n variou de 4,405 a 9,560, indicando uma adsorção favorável. Os valores da capacidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir para os biocarvões CT C, CT C KOH e CT C H₃PO₄ foram, respectivamente, 9,14 mg/g, 6,78 mg/g e 4,51 mg/g.

A Figura 5 apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.

O fator de separação (R_L) do modelo de Langmuir é um parâmetro adimensional que indica a favorabilidade da adsorção (Souza; Oliveira, 2022). Valores de $R_L > 1$ sugere uma isoterma desfavorável, $R_L = 1$, indica isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica uma adsorção favorável, e $R_L = 0$, indica um processo irreversível. Ele foi calculado para diferentes concentrações iniciais de adsorbato, fornecendo uma medida da eficácia do processo de adsorção sob variadas condições. Os valores de R_L estão expostos na Tabela 9.

Figura 5. Isothermas de adsorção para os biocarvões carbonizados e ativados



Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela 9. Valores calculados do fator de separação para os biocarvões carbonizados

Concentração do corante (mg/L)	R_L		
	CT C	CT C KOH	CT C H ₃ PO ₄
25	0,012	0,046	0,052
50	0,006	0,024	0,027
75	0,004	0,016	0,018
100	0,003	0,012	0,014
125	0,002	0,010	0,011

Fonte: Acervo do autor (2024).

Todos os valores obtidos se situaram na faixa entre $0 < R_L < 1$, mostrando que a adsorção do AM pelos biocarvões carbonizados é um processo favorável.

5 CONCLUSÃO

Os rendimentos obtidos na síntese dos biocarvões foram de 26,07% em ambiente inerte e 27,36% em ambiente não inerte. Em contraste, os rendimentos dos biocarvões ativados no segundo tratamento térmico foram significativamente mais altos, variando entre 72,62% e 87,68%, com superioridade nas amostras submetidas a tratamentos térmicos de carbonização, tanto no primeiro quanto no segundo estágio.

Entre os biocarvões produzidos e o adsorvente *in natura*, o biocarvão com pré-tratamento carbonizado se destacou pela sua rápida remoção e eficácia superior na adsorção do AM. Acredita-se que o bom desempenho do biocarvão calcinado se deva à formação de microporos na estrutura do biocarvão, resultado da presença de um meio não inerte que, em contato com a biomassa, criou um ambiente rico em CO₂, atuando como ativador físico durante o processo térmico. Além disso, a presença dos grupos carboxílicos e lactônicos aumenta o conteúdo de oxigênio na superfície, conferindo propriedades ácidas de trocador catiônico.

Os resultados mostraram que os resíduos oriundos do processo de beneficiamento do camarão têm potencial como adsorvente alternativo para corantes em soluções aquosas. No entanto, são necessários mais estudos sobre o tratamento térmico não inerte da biomassa.

Os testes de adsorção revelaram que a desmineralização e a calcinação foram capazes de remover 100% do azul de metileno (50 mg/L) em apenas 10 min de contato, com a cinética sendo bem ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Langmuir.

Desta forma, o biocarvão desmineralizado e a carbonizado se mostra uma alternativa promissora para a gestão de resíduos, contribuindo para a economia circular e a sustentabilidade.

6 PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

Para obter o desempenho otimizado do biossorvente a partir dos resíduos do camarão, sugere-se:

- i. Explorar diferentes variáveis operacionais, como temperatura e tempo de exposição, na produção dos biocarvões;
- ii. Testar a capacidade de adsorção para diversos tipos de corantes e compostos;

iii. Avaliar a viabilidade da reciclabilidade do bioissorvente.

Essas investigações ajudarão a obter uma compreensão mais detalhada e precisa sobre a sua eficácia.

REFERÊNCIAS

ALANO, A. M. O “Lixo” que Vale Ouro. **Aquaculture Brasil**, 2017. Disponível em: <https://www.aquaculturebrasil.com/artigo/43/o-%E2%80%9Clixo%E2%80%9D-que-vale-ouro>. Acesso em: 04 ago. 2024.

BONFANTE-ALVAREZ, H.; AVILA-MONTIEL G. D.; HERRERA-BARROS, A.; TORRENEGRA-ALARCON, M.; GONZALEZ-DELGADO, A. D. Evaluation of five chitosan production routes with astaxanthin recovery from shrimp exoskeletons. **Chemical Engineering Transactions**, v. 70, p. 1969-1974, 2018.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 533-540, 2014.

GAO, F.; XIE, Y.; ZANG, Y.; ZHOU, G.; QU, J.; WU, M. A sustainable strategy to prepare porous carbons with tailored pores from shrimp shell for use as supercapacitor electrode materials. **New Carbon Materials**, v. 37, n. 4, p. 752-763, ago. 2022.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpos de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Agropecuária Municipal**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/18/16459>. Acesso em: 15 Mar. 2024.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385, 1907.

IRAOLA-ARREGUI, I.; GRYP, P. V. D.; GÖRGENS, J. F. A review on the demineralisation of pre- and post-pyrolysis biomass and tyre wastes. **Waste Management**, v. 79, p. 667-688, set. 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p. 1361-1403, 1918

LI, X.; JIA, Y.; ZHANG, J.; QIN, Y.; WU, Y.; ZHOU, M.; SUN, J. Efficient removal of tetracycline by H₂O₂ activated with iron-doped biochar: performance, mechanism, and degradation pathways. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 4, p. 2105-2110, abr. 2022.

LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 254-262, 2017.

MAHARI, W. A. W.; WAIHO, K.; AZWAR, E.; FAZHAN, H.; PENG, W.; ISHAK, S. D.; TABATABAEI, M.; YEK, P. N. Y.; ALMOMANI, F.; AGHBASHLO, M. A state-of-the-art review on producing engineered biochar from shellfish waste and its application in aquaculture wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 288, p. 132559, fev. 2022.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. Londres: Elsevier Science, 2006.

MELO, D. Q.; NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G. S. C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA functionalized silica spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798-806, mar. 2013.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 15 mar. 2024.

NUTHITIKUL, K.; SRIKHUN, S.; HIRUNPRADITKOON, S. Kinetics and equilibrium adsorption of basic green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 591-598, 2010.

QIN, L.; ZHOU, Z.; DAI, J.; MA, P.; ZHAO, H.; HE, J.; XIE, A.; LI, C.; YAN, Y. Novel N-doped hierarchically porous carbons derived from sustainable shrimp shell for high-performance removal of sulfamethazine and chloramphenicol. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 62, p. 228-238, maio 2016.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, 2004.

ROJAS, J.; SUAREZ, D.; MORENO, A.; SILVA-AGREDO, J.; TORRES-PALMA, R. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of crystal violet dye onto shrimp-waste in its raw, pyrolyzed material and activated charcoals. **Applied Sciences**, v. 9, n. 24, p. 5337, 6 dez. 2019.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, v. 26, n. 10, p. 1092-1098, jan. 2006.

SOUSA, H. S. D.; OLIVEIRA, J. D. D. Biossorção de metais potencialmente tóxicos pela casca do Pequi in natura em coluna de leito fixo. **Brazilian Journal Of Development**. Curitiba, v. 8, n. 2, p. 12112-12127, fev. 2022.

VERCRUYSSSE, W.; GOMES, C. L.; BLEUS, D.; PAPPAS, M.; JOOS, B.; HARDY, A.; MARCHAL, W.; VANDAMME, D. Demineralization of common ivy-derived biomass and biochar and its effect on the resulting activated carbon properties. **Separation and Purification Technology**, v. 319, p. 124023, ago. 2023.

WANG, M.; YAN, J.; XU, Y.; ZHOU, X.; DIAO, Y.; WANG, H.; BIAN, J.; LIU, C.; QUAN, G. Mechanochemical modified nitrogen-rich biochar derived from shrimp shell:

dominant mechanism in pyridinic-n for aquatic methylene blue removal. **Journal of Environmental Management**, v. 329, p. 117049, mar. 2023.

YANG, W.; DU, Z.; MA, Z.; WANG, G.; BAI, H.; SHAO, G. Facile synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous lamellar carbon for high-performance supercapacitors. **Rsc Advances**, v. 6, n. 5, p. 3942-3950, 2016.

YUE, Z.; ECONOMY, J. Carbonization and activation for production of activated carbon fibers. **Activated Carbon Fiber and Textiles**, p. 61-139, 2017.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 . **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122-131, ago. 2015.

ZHANG, P.; HU, H.; TANG, H.; YANG, Y.; LIU, H.; LU, Q.; LI, X.; WORASUWANNARAK, N.; YAO, H. In-depth experimental study of pyrolysis characteristics of raw and cooking treated shrimp shell samples. **Renewable Energy**, v. 139, p. 730-738, 2019.