

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL

ANDERSON DEODATO DA SILVA

**APLICAÇÃO DE QUITOSANA NA FORMA DE MEMBRANAS, PARTÍCULAS E
ESFERAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO**

RECIFE

2016

ANDERSON DEODATO DA SILVA

**APLICAÇÃO DE QUITOSANA NA FORMA DE MEMBRANAS,
PARTÍCULAS E ESFERAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL
REATIVO PRETO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia Industrial.

Orientadora: Prof. Dr^a. Tânia Lúcia M. Stamford

Co-orientadora: Dr^a. Lúcia R. Ramos Berger

RECIFE

2016

Catálogo na Fonte:

Bibliotecário Bruno Márcio Gouveia, CRB-4/1788

Silva, Anderson Deodato da

Aplicação de quitosana na forma de membranas, partículas e esferas na adsorção de corante têxtil reativo preto / Anderson Deodato da Silva. – Recife: O Autor, 2016. 92 f.: il.

Orientadores: Tânia Lúcia M. Stamford, Lúcia R. Ramos Berger
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Biológicas. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, 2016.

Inclui referências

1. Resíduos industriais 2. Indústria Stamford, Tânia Lúcia M. (orient.) II. Berger, Lúcia R. Ramos (coorient.) III. Título.

628.43

CDD (22.ed.)

UFPE/CCB-2016-128

ANDERSON DEODATO DA SILVA

**APLICAÇÃO DE QUITOSANA NA FORMA DE MEMBRANAS, PARTÍCULAS E
ESFERAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia Industrial.

Aprovado em: 26/02/2016

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Tânia Lúcia Montenegro Stamford

UFPE

Prof^a. Dr^a. Thatiana Montenegro Stamford Arnaud

UFPE

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Souto Maior

UFPE

Recife, 26 de fevereiro de 2016.

A todos que contribuíram para a minha chegada
até aqui, dedico esta dissertação.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido chegar até aqui.

Aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram nessa caminhada. Especialmente, aos meus pais (Noeme Rodrigues da Silva e Severino Deodato da Silva), minha irmã (Flávia Deodato da Silva) e minha namorada (Nathalia Pereira Leite), por todo suporte.

Às professoras Tânia e Thayza Stamford pela ajuda e compreensão demonstrada durante todo o curso de mestrado.

À Dr^a Lucia Raquel Ramos Berger pela co-orientação.

À Dr^a Tatiana Stamford pela ajuda na compreensão dos dados da caracterização da quitosana.

À professora Ana Maria Souto Maior pela liberação do Laboratório de Processos Biotecnológicos para realização de parte dos experimentos de mestrado.

Aos amigos do mestrado, em especial Andrezza, Iranildo, Katharina, Natalie e Sabrina, o lado B, pelos bons momentos compartilhados. A Iranildo também pela disponibilização do corante utilizado nesta pesquisa.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das análises de caracterização do adsorvente.

Ao Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco (NPCIAMB – UNICAP), por possibilitar a realização de parte dos experimentos.

À Capes, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para que esta Dissertação de Mestrado fosse desenvolvida, os meus sinceros agradecimentos.

“Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez.” (Jean Cocteau).

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes contendo corantes pode levar a interrupção da fotossíntese nos mananciais, afetando a vida aquática, além disso, os produtos de degradação dos corantes, como as aminas aromáticas são potencialmente tóxicas e carcinogênicas para os seres vivos. Métodos convencionais de tratamento como biodegradação, coagulação e flotação, têm sido utilizados no tratamento de poluentes orgânicos presentes em efluentes, mas sem resultados satisfatórios para a remoção de corantes. Esse trabalho tem como objetivo verificar a eficácia da remoção do corante têxtil reativo preto em meio aquoso por quitosana na forma de membranas, partículas e esferas. Para a produção do material adsorvente foi utilizada a quitosana de crustáceo comercial da SIGMA[®]. A quitosana foi caracterizada pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, ressonância magnética nuclear de prótons e viscosidade. Os adsorventes preparados foram caracterizados pelo conteúdo de grupos amino livres e microscopia eletrônica de varredura. Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado para avaliar as variáveis pH (3, 4 e 5) da solução corante, massa de quitosana (0,5; 1,0 e 1,5 g) e temperatura (30, 40 e 50 °C) na adsorção deste corante para o adsorvente na forma de partículas e membranas. Para as esferas foi aplicado um planejamento 2^2 a temperatura ambiente, por meio do qual se confirmou a inviabilidade de adsorção das esferas. Realizou-se uma cinética de adsorção abrangendo uma faixa de 1 – 85 mg/ L de solução corante durante o tempo de 0 – 240 minutos. Foram testadas as isotermas de Langmuir e Freundlich e os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para se determinar a forma de interação do corante com o adsorvente. As técnicas de caracterização da quitosana demonstram se tratar de um biopolímero de médio peso molecular. A caracterização do material adsorvente por meio de microscopia eletrônica de varredura indicou as partículas de quitosana como material de superfície mais irregular e porosa, quando comparado aos demais. Foram obtidas capacidades de adsorção de até 94,34 mg/g e remoção de até 100% para as partículas e 49,37 e remoção de até 98% para as membranas, enquanto que para as esferas estes valores não passaram de 5 mg/g e 28%. Os fatores estudados (pH, massa e temperatura) foram estatisticamente significantes para as partículas, enquanto que para as membranas a temperatura se mostrou insignificante. A adsorção desenvolveu-se segundo uma cinética de pseudo-segunda ordem, sendo as partículas de quitosana ajustadas ao modelo de Langmuir e as membranas de quitosana ajustadas ao modelo de isoterma de Freundlich

Palavras-chave: Biopolímero. Corante reativo. Biossorção.

ABSTRACT

Inadequate disposal of wastewater containing dyes leads to an interruption of photosynthesis in water bodies affecting aquatic life; besides dyes degradation creates products such as aromatic amines that are potentially carcinogenic and toxic for humans. Conventional treatment methods such as biodegradation, coagulation and flotation, have been used in the treatment of organic pollutants present in wastewater, but without satisfactory results for the removal of dyes. This work aims to verify the effectiveness of the removal of the black reactive dye by chitosan in the form of membranes, particles, and spheres. For the production of the adsorbent material was used chitosan SIGMA®. Chitosan was characterized by vibrational spectroscopy, elementary analysis, magnetic nuclear resonance of protons and viscosity. The adsorbents were characterized by the content of free amino groups (particles) and scanning electron microscope. The 2^3 factorial planning was conducted to evaluate pH dye solution (3, 4, and 5), chitosan weight (0.5, 1.0 and 1.5 g) and temperature (30, 40 and 50 ° C) to the adsorbent in the form of particles and membranes. To the spheres was applied a 2^2 factorial planning in room temperature, whereby it was confirmed the impossibility of adsorption of the spheres. The interactions between variables of factorial planning were studied by Pareto charts. We carried out an adsorption kinetics covering a range of 1 - 85 mg /L dye solution during the time from 0 - 240 minutes. The isotherms of Langmuir and Freundlich were tested and kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order to determine how to interact with the dye adsorbent. The characterization of the adsorbent material through scanning electron microscope showed that particles of chitosan are more irregular and porous surface material when compared to the others. Adsorption capacities were obtained up to 50 mg / g and percentual removal up to 100% for particles and membranes, while for the spheres these values did not exceed 5 mg / g and 28%. The factors studied (pH, temperature, and weight) were statistically significant for particles, while the temperature was negligible for membranes. The adsorption was developed according to a pseudo-second order kinetic, adapted to the Freundlich isotherm model.

Keywords: biopolymer; reactive dyes; biosorption

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 PROCESSAMENTO TÊXTIL	22
3.2 CORANTES	23
3.2.1 Corantes reativos	24
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES	26
3.3.1 Tratamentos biológicos	27
3.3.2 Tratamentos químicos	29
3.3.3 Métodos físicos	30
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO	31
3.4.1 Cinética de adsorção	33
3.4.2 Isotermas de adsorção	34
3.5 QUITOSANA	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 CORANTE	41
4.2 QUITOSANA	41
4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	41
4.2.1.2 Análise elementar	42
4.2.3 Ressonância magnética nuclear	42
4.2.4 Análise viscosimétrica	42
4.3 PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	43
4.3.2 Preparação das membranas de quitosana	44
4.3.3 Preparação das esferas de quitosana	44
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	45
4.4.1 Conteúdo de grupos amino livres após a reticulação	45
4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO (PLANEJAMENTO FATORIAL)	46
4.5.2 Cinética de adsorção	48
4.5.3 Estudos de equilíbrio	49
4.5.4 Termodinâmica de adsorção	50

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	51
5.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	51
5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear	53
5.1.4 Análise viscosimétrica	55
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	57
5.2.1 Partículas de quitosana	57
5.2.2 Conteúdo de grupos amino livres após reticulação	58
5.2.3 Membranas de quitosana	60
5.2.3.1 Teste qualitativo de adsorção	60
5.2.4 Esferas de quitosana	62
5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL	64
5.3.1 Partículas de quitosana	64
5.3.2 Membranas de quitosana	68
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	74
5.4.1 Cinética para as partículas de quitosana	74
5.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	78
5.5.1 Equilíbrio para as partículas de quitosana	78
5.5.2 Equilíbrio para as membranas de quitosana	80
5.6 TERMODINÂMICA	82
CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alteração na coloração de córrego provocada por corantes. a) córrego observado em um dia; b) córrego observado em dia posterior.....	21
Figura 2 – Estrutura do corante reativo preto.....	25
Figura 3 – Resíduos do processamento do camarão.....	36
Figura 4 – Estrutura da quitosana.....	38
Figura 5 – Processo de reticulação da quitosana tratada com	39
Figura 6 – Espectro no infravermelho da quitosana.....	51
Figura 7 – Prótons mostrados no RMN ¹ H.....	54
Figura 8 - Espectro de RMN ¹ H da quitosana Sigma®.....	54
Figura 9 - Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de quitosana	56
Figura 10 - Partículas de quitosana reticuladas	57
Figura 11 - Micrografias eletrônicas de varredura para as partículas de quitosana. a) aumento de 40 vezes, b) aumento de 300 vezes e c) aumento de 1000 vezes. (Tamanho médio 200 μm).	58
Figura 12 - Membranas após adsorção de 2 horas	60
Figura 13 - Membranas de quitosana	61
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura para as membranas de quitosana. a) aumento de 1800 vezes, b) aumento de 4000 vezes, c) aumento de 7000 vezes, d) aumento de 8000 vezes e e) vista lateral com aumento de 1500 vezes.....	61
Figura 15 - Esferas de quitosana úmidas e secas.....	62
Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura para as esferas de quitosana. a) aumento de 40 vezes, b) aumento de 70 vezes, c) e d) regiões distintas com aumento de 1500 vezes. (Tamanho médio 950 μm).....	63
Figura 17 - Carta de Pareto para as partículas de quitosana (Erro puro 0,05).....	66
Figura 18 - Superfície de resposta para a capacidade adsortiva utilizando as partículas de quitosana como adsorvente. a) interação Temperatura x Quitosana; b) interação Temperatura x pH e c) interação Quitosana x pH.....	67
Figura 19 - Correlação entre os valores previstos e os valores obtidos experimentalmente ...	68
Figura 20 - Carta de Pareto para as membranas de quitosana (Erro puro 0,05).....	70

Figura 21 - Superfície de resposta para a capacidade adsortiva utilizando membranas de quitosana como adsorvente. a) interação Temperatura x Quitosana; b) interação Temperatura x pH e c) interação Quitosana x pH.....	71
Figura 22 - Correlação entre os valores previstos e os valores obtidos experimentalmente ...	72
Figura 23 - Evolução cinética da adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana	74
Figura 24 - Ajuste da cinética de adsorção aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intrapartícula	75
Figura 25 - Evolução cinética da adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana	76
Figura 26 - Ajuste da cinética de adsorção aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intrapartícula	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais do corante reativo preto	25
Tabela 2 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3	46
Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial 2^3	47
Tabela 4 – Atribuições das bandas do infravermelho da quitosana.....	52
Tabela 5 – Percentuais de nitrogênio, carbono e hidrogênio.....	53
Tabela 6 - Integração dos picos mostrados no espectro de RMN ^1H	55
Tabela 7 - Tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de quitosana	56
Tabela 8 - Volumes de NaOH gastos na quantificação dos grupos amino livres.....	59
Tabela 9 - Matriz do planejamento com capacidade adsortiva e percentual de remoção para as partículas de quitosana.....	64
Tabela 10 - Efeitos principais e de interação calculados para as partículas	65
Tabela 11 - Matriz do planejamento com capacidade adsortiva e percentual de remoção para as membranas de quitosana	69
Tabela 12 - Efeitos principais e de interação calculados para as membranas	69
Tabela 13 - Matriz do planejamento com capacidade adsortiva e percentual de	73
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana.....	75
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo preto em membranas de quitosana.....	78
Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana.....	79
Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo preto em membranas de quitosana.....	81
Tabela 18 - Parâmetros Termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG e KL para as partículas de quitosana	82
Tabela 19 - Parâmetros Termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG e KL para as membranas de quitosana.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
D ₂ O	Água deuterada
Fe (II)	Íons ferro II
GD	Grau de desacetilação
HCl	Ácido clorídrico
K	Kelvin
K ₁	Constante de adsorção pseudo-primeira ordem
K ₂	Constante de adsorção pseudo-segunda ordem
K _{ads}	Constante de adsorção
KBr	Brometo de potássio
K _F	Constante de Freundlich
K _{HCl}	Constante característica para dissolução em HCl durante testes de viscosidade
K _L	Constante de Langmuir
K _{in}	Constante de difusão intrapartícula
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m/v	Relação massa/volume
n	Fator adimensional que indica afinidade do adsorvente pelo adsorvato
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₂	Grupo amino
nm	Nanômetros
OH	Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
q _e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
Q _{max} / q _m	Capacidade máxima de adsorção
q _t	Capacidade de adsorção no tempo t

R	Constante universal dos gases
r^2	Coefficiente de correlação
RMNH ¹	Ressonância magnética nuclear de prótons
rpm	Rotações por minuto
SBR	Sequencing Batch Reactor ou Reator em Batelada Sequencial
SO ₃ ⁻	Sulfonato
v/v	Relação volume/volume
ΔH	Varição de entalpia
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔS	Varição de entropia
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda (nm)
η	Viscosidade
μm	Micrômetros
ν	Estiramento de bandas
$\hat{\nu}$	Dobramento ou deformação de bandas

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais associados à sociedade moderna é a contaminação dos recursos hídricos, sendo o setor têxtil um grande contribuinte para isto. Nos processos de beneficiamento têxtil são consumidas grandes quantidades de água, corantes sintéticos e produtos químicos diversos, auxiliares dos processos de beneficiamento e acabamento. Dessa forma, são geradas grandes quantidades de efluentes complexos, com elevada carga orgânica, teor de sais inorgânicos e, principalmente, grandes quantidades de corantes (BARCELLOS *et al.*, 2009). Quando dispostos de maneira inadequada, os efluentes têxteis podem causar sérios danos ao meio ambiente por serem tóxicos aos organismos aquáticos devido à presença de metais pesados, cloretos, entre outros, e afetarem significativamente a fotossíntese (ERRAIS *et al.*, 2012).

Estima-se que aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é perdida para o ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes pela indústria têxtil. A principal fonte de perda corresponde à incompleta fixação dos corantes às fibras têxteis durante a etapa de tingimento (STRÖHER *et al.*, 2012). Além disso, tanto as indústrias têxteis de pequeno e grande porte consomem elevadas quantidades de água e geram grandes volumes de efluentes, com elevada carga orgânica e forte coloração devido ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, entre outros) utilizados durante o processo produtivo (GOMES, 2010).

Corantes usualmente possuem origem sintética e complexos aromáticos em sua estrutura, o que os tornam mais estáveis e dificultam sua biodegradação (AI *et al.*, 2011). Muitas tecnologias têm sido aplicadas na remoção de corantes orgânicos presentes em soluções aquosas, entre estas: degradação biológica, membranas filtrantes, coagulação, floculação, técnicas eletroquímicas, processos oxidativos avançados (POA) e adsorção (KARACA *et al.*, 2013). Esta última técnica é uma importante alternativa para o tratamento de efluentes, pois proporciona alta eficiência de remoção de matéria orgânica e é de fácil operação (LI *et al.*, 2013). Segundo Elsherbiny (2013), o carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado para a remoção de corantes, mas apresenta um elevado custo. Desse modo, vários materiais de baixo custo, tais como: quitina, quitosana, minerais de argila, cinzas de bagaço, madeira, espiga de milho e turfa estão sendo avaliados como

substitutos viáveis para o carvão ativado para remover corantes de efluentes coloridos (ERRAIS *et al.*, 2011).

A quitina e a quitosana (derivado da quitina) são dois biopolímeros que tem emergido como um dos mais promissores matérias funcionais, sendo utilizados como biobase para diversas aplicações industriais, como por exemplo: cosmética, indústrias farmacêuticas e de alimentos e na agricultura e tratamento de efluentes. Características como não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, atividade antimicrobiana e também a segurança e facilidade de sua obtenção fazem da quitosana um biomaterial com grande potencial de aplicação em diversas áreas (BERGER *et al.*, 2014).

No entanto, na indústria beneficiadora de crustáceos, a quitina, considerada subproduto, ainda é um problema devido as dificuldades na disposição, reutilização e transformação deste material. Embora a composição varie com a espécie e com a sazonalidade, podem-se classificar esses rejeitos como constituídos de 30 a 40% de proteínas; 30 a 50% de carbonato de cálcio, e 30 a 40% de quitina. Parte desses rejeitos tem sido triturados e transformados em farelos para enriquecimento de ração animal, muitas vezes retornando aos próprios tanques de cultivo de camarões. A grande maioria, contudo, tem como destino final o descarte diretamente em solo ou em efluentes, o que evidentemente resulta em grande impacto ambiental. Mundialmente são produzidos em torno de 120.000 t/ano de resíduos da indústria pesqueira passíveis de reaproveitamento e que são descartados (BESSA-JUNIOR e GONÇALVES, 2013).

A quitosana é um poliaminossacarídeo natural, sintetizado a partir da desacetilação da quitina, que além de estar presente em crustáceos também é encontrada na parede celular de fungos e no exoesqueleto de insetos; e que consiste, principalmente, de cadeias lineares de β (1 – 4) – 2 – amido-2-desoxi-D-glucose), sendo considerada o segundo polímero mais abundante na natureza após a celulose (NGAH; TEONG e HANAFIAH, 2011). A quitosana tem sido aplicada com resultados positivos na adsorção de íons metálicos de transição e espécies orgânicas, como os corantes têxteis. Os grupos amino (NH₂) e hidroxí (OH) da quitosana agem como sítios de coordenação e de reação, conferindo ao biopolímero boas características adsorventes (ANNADURAI; LING e LEE, 2008).

Apesar de a quitosana apresentar algumas características que dificultam sua aplicação como adsorvente, como as baixas estabilidades mecânica e química, alta cristalinidade e baixa área superficial, modificações químicas na sua estrutura podem conferir diferentes propriedades e aplicações para a quitosana, resultando em um melhor adsorvente. A reticulação com glutaraldeído é uma ótima alternativa para aumentar a estabilidade da

quitosana em soluções ácidas e, assim, aumentar a sua capacidade de adsorção (GONÇALVES, DOTTO e PINTO, 2015).

Mediante o exposto, a presente pesquisa tem por objetivo a aplicação da quitosana, na forma de membranas, partículas e esferas, na adsorção do corante têxtil reativo preto. Será realizada a avaliação da influência dos fatores pH, massa de adsorvente e temperatura sobre o processo de adsorção e determinados os seus aspectos cinéticos e termodinâmicos. Com esta dissertação espera-se contribuir para a redução de dois problemas ambientais significativos: a poluição hídrica provocada pelo despejo inadequado de efluentes têxteis e também pelo descarte inadequado de resíduos da indústria pesqueira por meio da aplicação da quitosana, derivado da quitina, como adsorvente.

2 OBJETIVOS

➤ Geral:

Verificar a eficácia da adsorção do corante têxtil reativo preto por quitosana na forma de membranas, partículas e esferas.

➤ Objetivos específicos:

- Realizar a preparação e caracterização da quitosana na forma de membranas, partículas e esferas;
- Verificar a adsorção do corante reativo preto pela quitosana na forma de membrana, esfera e partícula;
- Avaliar os efeitos do pH, da temperatura e da massa do adsorvente quitosana na eficiência da remoção do corante reativo preto;
- Definir os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os problemas ambientais causados pela indústria têxtil têm recebido grande atenção nas últimas décadas, uma vez que esta indústria é uma das maiores geradoras de efluentes contaminados provenientes dos processos de tingimento e são associados à poluição da água causada pelo despejo de efluentes não tratados (SOLÍS *et al.*, 2012). No Brasil, o conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na resolução n° 357 de 17 de março de 2005 que não é permitida a presença, em corpos hídricos de classe 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não possam ser removidos por processos de tratamento convencionais de coagulação, sedimentação e filtração.

A Figura 1 apresenta a alteração na coloração de um córrego provocada pelo despejo de corantes.



Figura 1 – Alteração na coloração de córrego provocada por corantes. a) córrego observado em um dia; b) córrego observado em dia posterior.

Fonte: Site G1, 2012

Os tratamentos aplicados aos efluentes contaminados com corantes se apresentam como importantes técnicas de melhoria ambiental. Vários métodos convencionais como biodegradação, coagulação, ozonização, oxidação química, flotação, entre outros, têm sido utilizados no tratamento de poluentes orgânicos presentes em efluentes. No entanto, muitos

desses métodos são ineficientes e caros e resultam na produção de resíduos secundários que necessitam de tratamento posterior (GHONEIM *et al.*, 2011).

3.1 PROCESSAMENTO TÊXTIL

O processamento têxtil compreende as etapas de fiação, tecelagem, acabamento e expedição de fibras de algodão, viscose e poliéster. A fiação é um conjunto de operações que tratam os materiais fibrosos, tanto de origem animal ou vegetal, até sua transformação em fios. Nessa etapa do processo não há a geração de efluentes. A tecelagem transforma os fios em tecido, e como esse processo é a seco também não há a geração de efluentes líquidos. O acabamento é a operação responsável pelo beneficiamento dos tecidos crus, transformando-os em tecidos engomados, purgados, alvejados, merceirizados, tintos, estampados e acabados. É nessa etapa que são gerados os efluentes líquidos da indústria têxtil (LEÃO *et al.*, 2002).

Gomes (2009) descreve as etapas de acabamento em:

Engomagem: a engomagem é um processo de fortalecimento das fibras por adição de agentes químicos, por exemplo, a goma de amido, que é considerada eficiente e de baixo custo. Com este procedimento as fibras tornam-se resistentes à torção e dobradura. A desengomagem é o procedimento inverso, no qual as gomas são removidas por lavagem com água quente.

Purga: constitui o procedimento no qual ocorre a remoção de proteínas, graxas e minerais existentes nas fibras. Essas substâncias são responsáveis pelo caráter hidrofóbico das fibras. Dessa forma, o principal objetivo da purga é oferecer ao substrato hidrofiliidade suficiente para que este possa ser processado no beneficiamento. A purga pode ser realizada em meio alcalino, com a presença de produtos alcalinos e agentes sequestrantes, entretanto, o pH dos efluentes deve ser neutralizado com ácido sulfúrico ou dióxido de carbono. Também existe o processo de purga enzimática, o que produz efluentes de tratamento mais fácil.

Alvejamento: o alvejamento remove a cor amarelada da fibra, tornando-a branca. Para este fim são utilizados peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio (NaOCl) em meio alcalino. Este processo consome grandes quantidades de água devido à necessidade de remoção das substâncias químicas adicionadas, uma vez que os compostos adicionados podem provocar a oxidação dos corantes que serão utilizados no processo de tingimento.

Mercerização: Este processo faz com que o material celulósico adquira maior afinidade aos corantes, toque mais macio, brilho acentuado e maior resistência mecânica. É realizada exclusivamente em tecidos de algodão. Consiste, principalmente, na aplicação a frio de hidróxido de sódio concentrado sobre o tecido. O hidróxido reage com a celulose das fibras causando o intumescimento da mesma. Posteriormente o tecido precisa ser lavado e preferencialmente neutralizado através de um banho de ácido, para que saia com um pH mais neutro, não interferindo em processos posteriores.

Tingimento e estampagem: esta é a etapa de coloração dos materiais, o tecido pode ser somente tingido, estampado ou pode passar pelos dois processos. O tingimento é um processo químico de modificação de cor da fibra têxtil através da aplicação de corantes, processo que varia de tecido para tecido, pois para cada tipo de fibra têxtil existe um corante específico. O banho de tingimento deve estar livre de peróxido de hipoclorito, para que o corante possa penetrar nas fibras sem estar oxidado.

Acabamento: o acabamento fornece às fibras têxteis características como maciez, brilho, aspecto desbotado, polimento, etc.

3.2 CORANTES

A indústria têxtil faz uso de uma gama de corantes sintéticos. A grande utilização desse tipo de corante ocorre porque eles apresentam baixo custo de sintetização, alta estabilidade à luz, temperatura, detergência, entre outros, quando comparado com corantes naturais (GOK *et al.*, 2010). Os corantes possuem em sua estrutura molecular dois componentes principais: os grupos cromóforos, que são responsáveis por conferir cor ao corante e os grupos auxocromos, que são responsáveis pela solubilidade das moléculas do corante e por proporcionar a afinidade do corante às fibras dos tecidos (GUPTA; SUHAS, 2009).

As classes de corantes, de acordo com o modelo de aplicação são descritas conforme Alves (2013):

Básicos: também chamados de corantes catiônicos, são utilizados para colorir papel e fibras acrílicas, entre outras. Neste grupo, as ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. Exemplo: corante verde malaquita.

Ácidos: conhecidos como corantes aniônicos, são bastante aplicados para diversos substratos na indústria têxtil, tais como náilon, seda, couro e lã. Exemplo: corante ácido violeta.

Reativos: são chamados assim por apresentarem grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com as fibras. São utilizados para substratos, tais como algodão, lã e celulose. Exemplo: corante violeta brilhante.

Diretos: também chamados de corantes substantivos, podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras, em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Caracterizam-se por uma menor perda durante a aplicação e menor teor no efluente, tingindo diretamente as fibras por meio das interações de Van der Waals. Os corantes diretos são bastante aplicados nos substratos, tais como lã, seda e algodão. Exemplo: corante vermelho congo.

Dispersos: são também denominados corantes não iônicos, sendo insolúveis em água e aplicados em fibras por meio de suspensão. Esses corantes são muito

utilizados em acetato, poliéster e náilon, entre outros, e o tingimento ocorre por dispersões aquosas aplicadas utilizando-se altas temperaturas e pressão. Exemplo: vermelho de Ionamina KA.

Sulfurosos: a característica principal desta classe de corante é a presença de enxofre na molécula, sendo bastante utilizado em fibras celulósicas. Esses corantes são, geralmente, insolúveis em água e são aplicados após redução com sulfeto de sódio. Exemplo: BN preto 200%.

Atenção especial é dada aos corantes cuja degradação leva ao surgimento de agentes tóxicos no efluente têxtil. Entre esses, as classes dos azóicos (naftóis) e ácidos (incluem metais como cobre, estanho e alumínio) são os que apresentam maior toxicidade, além dos corantes que contém enxofre em sua composição e os reativos, em menor grau. Por outro lado, os corantes reativos são os que apresentam maior estabilidade e maior dificuldade de tratamento devido a sua estrutura complexa e sua origem sintética, o que resulta na baixa biodegradabilidade do efluente (DUTRA, 2010).

3.2.1 Corantes reativos

Os corantes classificados como reativos são tipicamente compostos por um grupo azo cromóforo combinados com diferentes grupos reativos. Em solução aquosa, corantes reativos, que são aniônicos, adquirem carga negativa devido à presença do grupo sulfonato (SO_3^-), enquanto os corantes catiônicos adquirem carga positiva devido à presença de aminas protonadas ou grupos contendo enxofre (ERRAIS *et al.*, 2011a). Eles diferem das demais classes de corantes pelo fato de se ligarem covalentemente as fibras têxteis, como por exemplo, ao algodão. Os corantes reativos exibem cores brilhantes características, exigem técnicas simples de aplicação e de baixo consumo de energia, o que faz com que estes corantes tenham um extensivo uso na indústria têxtil (DEMIRBAS; NAS, 2009).

Segundo Errais *et al.* (2011a), um considerável número de pesquisas em tratamento de efluentes vem sendo desenvolvidas com o intuito de eliminar corantes reativos de efluentes têxteis, essencialmente, por três razões: os corantes reativos representam 20 - 30% do total de corantes comercializados; grande fração de corantes reativos (10 - 50%) é perdida durante o processo de tingimento; e os métodos convencionais de tratamento de efluentes são considerados ineficazes na remoção de corantes reativos.

Um dos efeitos decorrente da presença de corantes em efluentes é a cor, que não causa apenas impactos estéticos, mas também interrompem a fotossíntese, afetando a vida aquática dos mananciais. Outros efeitos são devidos às substâncias originadas da degradação dos corantes, incluindo as aminas aromáticas, que são potencialmente tóxicas e carcinogênicas para os seres vivos (LARA *et al.*, 2012).

O corante reativo preto foi escolhido como representante de corantes reativos por ser extensivamente usado na indústria têxtil (FERREIRA, 2011). As características gerais e a estrutura molecular do corante encontram-se na Tabela 1 e Figura 3, respectivamente.

Tabela 1 – Características gerais do corante reativo preto

Nome genérico	Corante Reativo Preto
Cromóforo	Azo
Absorbância máx. no comprimento de onda	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) 597-599
Massa molecular	991,8 g/mol
Fórmula química	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Na}_4$
Classe	Vinilsufona
Carga em meio aquoso	Negativa (SO_3^-)

Fonte: Ferreira, 2011.

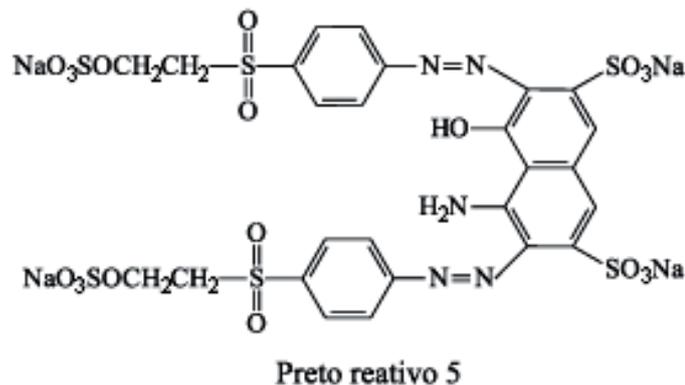


Figura 2 – Estrutura do corante reativo preto

Fonte: Ferreira, 2011.

Alguns pesquisadores têm estudado tratamentos para a remoção de corantes reativos de soluções aquosas conforme apresentado a seguir:

Vikali *et al.* (2015) estudaram o processo de adsorção do corante reativo azul 4 em hidrogel de quitosana impregnado com haxadecilamina, um surfactante catiônico. O hidrogel de quitosana/haxadecilamina 3,8% foi o adsorvente mais efetivo, aumentando 1,43 vezes a

capacidade de adsorção de 317 mg.g⁻¹ para 454 mg.g⁻¹, quando comparada a adsorção apenas em hidrogel de quitosana. Os autores relataram um aumento da capacidade de adsorção em função da diminuição do pH em uma faixa de estudo de pH de 4 a 9. As isotermas obtidas com os dois adsorventes (hidrogel de quitosana e hidrogel/hexadecilamina) para o corante reativo azul 4 foram adequadamente descritas por Freundlich. O estudo cinético revelou uma adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem e os valores negativos de entalpia e entropia são indicativos de um processo exotérmico e espontâneo de adsorção.

El-Zawahry *et al.* (2016) estudaram os modelos de equilíbrio e cinéticos de adsorção do corante reativo preto em um compósito formado por *Eichhornia crassipes*/quitosana. A *Eichhornia crassipes* é uma planta aquática que causa diversos problemas em rios da região do Egito. A capacidade máxima de adsorção encontrada pelos autores foi de 0,606 mg.g⁻¹ em condições ácidas de pH. As isotermas obtidas para o corante reativo preto foram adequadamente descritas por Langmuir e o estudo cinético revelou uma adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os autores atribuem os resultados obtidos à mecanismos de troca aniônica, uma vez que os resultados obtidos sugerem uma interação pH-dependente entre os ânions do corante e os grupos do compósito adsorvente.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Quando lançados no corpo receptor sem o devido tratamento, os efluentes têxteis podem provocar uma considerável degradação ambiental. O despejo desses efluentes interfere na absorção de luz do ambiente aquático, prejudicando o processo de fotossíntese, e pode contribuir para a contaminação dos mananciais e da água de abastecimento distribuída a população, caso sejam transportados pelos corpos receptores até as estações de tratamento de água municipais. A alteração da coloração natural da água provocada pelo excesso de cor presente nos efluentes provenientes das indústrias têxteis e a formação e espuma na superfície causam danos ambientais significativos. A espuma reduz a proporção do oxigênio proveniente da superfície do rio e limita desta forma, sua capacidade de autodepuração (GURATINI; ZANONI, 2000 *apud* CERVELIN, 2010).

O tratamento de efluentes têxteis é dificultado devido à alta estabilidade destes compostos em água. Somado a esta característica, o tratamento escolhido deve permitir a

completa remoção do corante do efluente não permitindo a sua transformação em produtos secundários de maior toxicidade. Além disso, o tratamento de efluentes deve evitar a utilização de grandes quantidades de compostos químicos auxiliares, reduzindo a complexidade do efluente e facilitando o seu tratamento.

Vários métodos têm sido aplicados na remoção de cor de efluentes têxteis, os quais podem ser divididos em: biológicos, físicos e químicos. Dentre eles, alguns dos encontrados na literatura, são citados a seguir.

3.3.1 Tratamentos biológicos

São métodos de tratamento nos quais a remoção de contaminantes ocorre por meio de atividade biológica. Dentre eles estão: os lodos ativados e suas variações, os filtros biológicos anaeróbios ou aeróbios, as lagoas de estabilização aeradas, facultativas ou anaeróbias e os digestores anaeróbios de fluxo ascendente (VON SPERLING, 2007).

De acordo com Von Sperling (2007), alguns parâmetros e características do efluente devem ser observadas para que o tratamento biológico seja eficiente, são estes: biodegradabilidade, que é a capacidade do efluente ser tratado por microrganismos; tratabilidade, que é a possibilidade que o efluente apresenta de ser tratado por processos convencionais ou processos biológicos existentes; DBO (demanda bioquímica de oxigênio), que indica se o efluente é constituído principalmente de matéria orgânica ou inorgânica; toxicidade, que deve ser baixa para evitar a redução da eficiência ou até a inibição do tratamento; e disponibilidade de nutrientes, que são necessários para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica no efluente. Deve haver um equilíbrio entre as quantidades de nitrogênio, carbono e fósforo.

Os principais métodos de biodegradação de efluentes têxteis utilizam fungos, algas e bactérias, pois muitos destes microrganismos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Dentre os principais processos biológicos de tratamento aplicados aos efluentes têxteis está a descoloração por esses microrganismos, a adsorção em biomassa microbiológica e os sistemas de biorremediação. Este método de tratamento tem como ponto positivo a transformação da matéria orgânica em material sólido. No entanto, a sua aplicação é muitas vezes restrita porque muitos tratamentos biológicos requerem uma grande extensão de área, o

que encarece o processo, os microrganismos são sensíveis às variações climáticas e a alguns produtos químicos, inclusive ao corante presente em efluentes têxteis (CRINI G., 2006).

Os corantes que contêm grupos azo são facilmente reduzidos por bactérias em condições anaeróbicas, o que resulta na remoção de cor com a formação de aminas aromáticas. Os estudos atuais são limitados quanto aos riscos associados a esta amina, no entanto, muitas destas substâncias resultantes da quebra de corantes azo são consideradas mais perigosas que os próprios corantes devido a sua ecotoxicidade e também seu potencial mutagênico e carcinogênico. As aminas não são degradadas por métodos anaeróbicos, sendo necessária uma etapa posterior aeróbica para a sua remoção o que encarece o processo de tratamento (LOURENÇO *et al.*, 2015).

Em seu trabalho, Punzi *et al.* (2015) estudaram os efeitos da combinação do processo biológico anaeróbico seguido da ozonização aplicados ao tratamento de efluentes têxteis. Foram utilizados dois reatores anaeróbicos de biofilme em paralelo, sendo três soluções artificiais de efluente contendo corante remazol vermelho com as seguintes concentrações: 100, 500 e 1000 mg.L⁻¹, correspondendo, respectivamente, a 60, 300 e 600 mg.L⁻¹ de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Na etapa de ozonização foi utilizada a concentração de 203 g O₃/m³ nos tempos de 1, 2 e 4 minutos. Na etapa biológica, os autores observaram que a remoção de DQO tende a aumentar com o aumento da concentração do corante, sendo obtidos os resultados: 70% para a concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante, 71% para 500 mg.L⁻¹ de corante e 76% para a concentração de 1000 mg.L⁻¹ de corante. Na etapa de ozonização os autores afirmaram um aumento na remoção de cor e percentuais de mineralização de compostos orgânicos maiores que 80% após 4 minutos de exposição ao ozônio, o que é um indicativo de grande remoção de aminas aromáticas presentes no efluentes não removidas no tratamento biológico. O estudo citado mostra que, geralmente, os tratamentos biológicos necessitam de processos auxiliares de tratamento para a obtenção de melhores resultados. Este fato, entre outros efeitos, encarece e aumenta o tempo de tratamento de efluentes têxteis.

Os processos biológicos ainda apresentam uma baixa eficiência na remoção de cor conforme relatado por Santos e Boaventura (2015), que obtiveram uma eficiência de remoção de 10 – 18% na remoção de cor utilizando um reator biológico do tipo SBR e de 60 – 69% após a combinação do reator biológico com adsorção em um adsorvente de baixo custo (lodo metálico). Lourenço *et al.* (2015) relatou remoções de 75 – 80% utilizando uma etapa adicional de floculação ao processo de remoção em reator SBR.

3.3.2 Tratamentos químicos

Os métodos químicos incluem a coagulação ou floculação combinadas com a flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe (II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, métodos convencionais de oxidação, ozonização, irradiação, processos eletroquímicos e fotocatalise. Estas técnicas são, geralmente, muito caras e, embora permitam uma alta degradação de corantes, elas geram grandes quantidades de lodos cuja disposição final é um dos maiores problemas associados aos métodos químicos de tratamento de efluentes têxteis. Também há o problema do surgimento de poluição secundária devido ao grande uso de produtos químicos nestes processos de tratamento de efluentes (CIRINI G., 2006).

A coagulação e a floculação são processos muito aplicados ao tratamento de efluentes industriais. Nestes processos, coagulantes inorgânicos ou polímeros são adicionados ao efluente para desestabilizar e agregar o material coloidal, tornando-os maiores, facilitando a sua remoção na forma de flocos. Geralmente, são utilizados coagulantes inorgânicos devido aos resultados, viabilidade e custo-efetividade. No entanto, muitos problemas tem sido associados ao uso de coagulantes inorgânicos, como, por exemplo, a presença de alumínio residual após a utilização dos sulfato de alumínio como agente coagulante. A exposição prolongada ao alumínio tem sido associada ao surgimento de Alzheimer e demência. Além disso, por estes coagulantes não serem biodegradáveis, tem-se o problema da grande formação de lodo nos sistemas de tratamento de efluentes (FREITAS *et al.*, 2015).

Recentemente, uma técnica que tem se mostrado promissora são os processos oxidativos avançados (POA). É um processo que envolve a geração de radicais oxidantes, especialmente o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), capaz de oxidar contaminantes altamente recalcitrantes à CO_2 e H_2O . Dentre os diferentes processos oxidativos avançados está o processo Fenton que possibilita uma degradação efetiva de compostos tóxicos ou não-biodegradáveis, mas, embora se mostre eficiente, estes métodos podem requerer uma grande quantidade de energia e produtos químicos, o que encarece o processo e pode dar origem a uma poluição secundária associada aos agentes químicos de reação (BLANCO *et al.*, 2012).

A fotocatalise heterogênea é um processo que se baseia na oxidação de compostos orgânicos promovida pelos elétrons gerados na excitação de um semicondutor em presença de luz ultravioleta. Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como

alternativa de tratamento para os efluentes têxteis. Dentre as mais importantes limitações, encontram-se: a necessidade de fontes artificiais de radiação; dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (KUNZ *et al.*, 2002).

Em seu trabalho, Blanco *et al.* (2012) estudaram a aplicação dos processos Fenton e Fenton combinado com tratamento biológico (reator SBR) ao tratamento de efluentes têxteis. Os autores obtiveram como resultados uma remoção de cor de 96% no processo Fenton e uma remoção de cor de 95,6% no processo Fenton + SBR. Estes resultados foram obtidos utilizando-se 216 mg.L⁻¹ de íons Fe (II) e 1650 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Apesar dos valores significantes de remoção de cor obtidos no estudo citado, observa-se que as técnicas utilizadas requerem uma grande quantidade de produtos químicos auxiliares, o que encarece e pode levar a um problema de poluição secundária no tratamento dos efluentes têxteis.

3.3.3 Métodos físicos

Os métodos que fazem utilização de membranas (nanofiltração, osmose, eletrodialise) são, geralmente, aplicados auxiliarmente ao tratamento de efluentes. De acordo com Dasgupta *et al.* (2015), estes processos de tratamento são de simples escalonamento e fácil implantação, o que diminui o tempo e a área de instalação. Os processos físicos de tratamento não geram subprodutos ou poluentes secundários e possuem elevadas taxas de retenção de matéria orgânica e inorgânica. Além disso, a água recuperada após o tratamento é caracterizada por baixa dureza e elevado grau de pureza, o que a torna adequada para reutilização nas unidades têxteis.

A maior desvantagem dos processos que utilizam membranas é o limitado tempo de uso desses materiais, levando a trocas frequentes que encarecem o processo. De acordo com a literatura, a adsorção fase líquida é um dos métodos mais populares na remoção de poluentes presentes em efluentes, produzindo um efluente tratado de alta qualidade. Esse processo se mostra uma alternativa atrativa para o tratamento de águas residuárias, especialmente se o adsorvente não for caro ou não requerer um tratamento prévio à adsorção. A adsorção tem se mostrado superior a outras técnicas convencionais de tratamento de efluentes em termos de

custo inicial, flexibilidade e simplicidade de operação e na intensa remoção de poluentes (CIRINI G., 2006).

Em seu trabalho, Riera - Torres *et. al.* (2010) estudaram os efeitos da microfiltração como tratamento posterior à coagulação/floculação. Os autores obtiveram como resultado uma remoção de cor de 90% para o corante reativo preto. Ellouze, Tahri e Amar (2012) estudaram os efeitos da utilização da nanofiltração como tratamento posterior à microfiltração e à coagulação/floculação aplicados a um efluente têxtil real. Os autores obtiveram valores de remoção de cor da ordem de 97% nas duas situações estudadas. Apesar dos valores significantes de remoção de cor obtidos nos estudos citados, confirma-se que as técnicas de natureza física requerem a combinação de diferentes tratamentos para uma melhor eficiência e também para se evitar o entupimento dos filtros e membranas utilizadas, o que encarece e aumenta o tempo de tratamento dos efluentes têxteis.

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-líquido. Durante o processo adsorptivo são utilizados materiais sólidos que exibem a capacidade de reter em sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* ou *adsorbato*; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de *adsorvente* ou *adsorbente*. Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. O mecanismo estérico é determinado pelos diferentes tamanhos dos poros do material adsorvente, os quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Os mecanismos de equilíbrio baseiam-se nas habilidades dos diferentes sólidos em acomodar diferentes espécies de adsorvatos preferencialmente a outros compostos. O mecanismo cinético está relacionado com as diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas que estão sendo envolvidas e o adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química (quimissorção). A adsorção física é um processo rápido e facilmente reversível e que envolve a ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas e operam em

estados líquidos, sólidos e gasosos. Na adsorção química, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por meio de forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como acontece nas ligações químicas. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Já a adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol enquanto que na adsorção química é acima de 20 kcal/mol. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente (não-localizada), ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos (localizada) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CIOLA, 1981).

No processo de adsorção de corantes, alguns fatores são apontados como críticos para o bom desenvolvimento do processo de adsorção. Esses fatores incluem a quantidade de adsorvente utilizado, a concentração inicial do adsorvato, o tempo de contato, a temperatura, o pH e a força iônica. Dentre os fatores citados, o pH e a força iônica são os que mais afetam o processo de adsorção. Corantes são adsorvidos, principalmente, por meio de atrações hidrofóbicas e eletrostáticas, interações de ligação de hidrogênio e de superfície entre os adsorventes e os corantes. O pH da solução afeta não só a carga da superfície dos adsorventes, mas também a ionização dos corantes. Embora o efeito da força iônica sobre a adsorção do corante não esteja tão claro, a força iônica pode afetar não só as interações eletrostáticas, mas também as interações hidrofóbicas (Li *et al.*, 2010).

De acordo com os autores Vikali *et al.* (2015), Vikali *et al.* (2014) e Li *et al.* (2014), a adsorção de corantes reativos em quitosana é altamente pH-dependente, sendo a máxima adsorção desse sistema obtida em condições ácidas. Isso pode ser atribuído à interação eletrostática entre os grupos aniônicos presentes no corante e os grupos catiônicos presentes no adsorvente. Os grupos sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$) presentes no corante podem ser convertidos em grupos negativos ativos quando em solução. Este fato, somado à protonação dos grupos amina da quitosana, em baixos pH, favorece a adsorção de corantes reativos. No entanto, grandes reduções no pH do meio de adsorção podem levar a uma redução na adsorção. Isto é devido a instabilidade e a tendência de dissolução da quitosana em baixos pH, uma vez que os grupos amina ($-\text{NH}_2$) do adsorvente podem ser protonados pelos íons hidrogênio (H^+) presentes no meio. Este fenômeno é considerado o maior limitador da aplicação da quitosana como adsorvente, mas pode ser resolvido com a utilização de um agente reticulante, que garantirá a estabilidade requerida em meio ácido. Por outro lado, em condições alcalinas, a adsorção de corantes reativos em quitosana é ineficiente devido à desprotonação dos grupos amina

carregados positivamente causada pela baixa concentração de H^+ presentes na solução alcalina. Assim, os grupos amina são repelidos pelos grupos aniônicos do corante, o que diminui a adsorção.

As maiores vantagens da utilização de sistemas de adsorção para o tratamento de águas poluídas são o menor investimento, em termos de custo inicial, simples instalação, fácil operação, uso de menores quantidades de energia, não intervenção de substâncias tóxicas no processo e o alto percentual de remoção de matéria orgânica quando comparado com métodos de tratamento convencionais (NOROOZI; SORIAL, 2013).

A utilização de carvão ativado como adsorvente é o método mais comum de remoção de cor de efluentes têxteis por adsorção, e este se mostra muito eficiente na remoção de corantes catiônicos e ácidos e, em menor extensão, na remoção de corantes dispersos, diretos e reativos. Entretanto, outros adsorventes alternativos, classificados como de baixo custo ou não convencionais, têm sido estudados devido ao alto custo do carvão ativado e à grande quantidade de efluentes gerados pela indústria têxtil (STROHER *et al.*, 2012). Como, por exemplo, zeólitas, bagaços, argilas e polímeros e biopolímeros, como a quitosana, que têm sido investigados quanto a sua capacidade de remoção de corantes presentes em efluentes (GUO *et al.*, 2013).

3.4.1 Cinética de adsorção

As cinéticas apresentam um indicativo da velocidade na qual o equilíbrio é atingido. O modelo de pseudo-primeira ordem (modelo de Lagargren) estabelece que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção não ocupados (PATHAK *et al.*, 2015). O modelo de pseudo-primeira ordem, desenvolvido por Lagargren (1898), é determinado pela equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde: q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

K_1 é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção não ocupados (PATHAK *et al.*, 2015). O modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho *et al.* (1996), é determinado pela equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde: q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

K_2 é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

O mecanismo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, e, portanto, o modelo de difusão intrapartícula pode ser empregado. Este modelo assume que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo e é verificado após a ligação do adsorbato aos sítios superficiais do adsorvente. A difusão intrapartícula é determinada pela equação 3 (ZHU *et al.*, 2013).

$$q_t = K_{in}t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1});

K_{in} é a constante de difusão intrapartícula;

t é o tempo de agitação (min); e

C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_{ads}) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície (Q_{max}). Uma isoterma de adsorção informa se o processo é ou não favorável (ADAMSON e GAST, 1997).

O modelo de adsorção proposto por Langmuir, também conhecido como isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície que são idênticas e energeticamente equivalentes, e com a formação de uma camada superficial monomolecular, ou seja, após uma molécula do corante ocupar um sítio de adsorção nenhuma outra molécula poderá ocupar o mesmo sítio. O modelo também considera que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si e que o adsorvente possui uma capacidade finita de adsorção (ELSHARBINY, 2013; HASSAN, 2015). A isoterma de Langmuir, que prediz uma capacidade de adsorção em monocamada, é determinada por meio da equação 4 (LANGMUIR, 1918).

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 04})$$

Onde: q é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1});

q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir; e

C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

Quando $K_L C_e \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $K_L C_e < 1$ esta é quase linear.

A equação de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. É frequentemente utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistema com superfície heterogênea assumindo que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, portanto, não assume adsorção monocamada (COONEY, 1999).

A isoterma de adsorção segundo, o modelo de Freundlich, é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada (HASSAN, 2015). O modelo de Freundlich é descrito pela equação 5 (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 05})$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

K_F é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich;

Ce é a concentração do adsorvato no equilíbrio; e
n é um fator adimensional que indica a afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

3.5 QUITOSANA

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. A quitosana pode ser obtida a partir da quitina por meio da desacetilação com bases, podendo também estar naturalmente em fungos, como aqueles pertencentes a classe *Zygomycetes* (SILVA *et al.*, 2006).

A quitina presente no exoesqueleto dos crustáceos se apresenta como um grande problema para a indústria pesqueira durante o beneficiamento de crustáceos, devido às dificuldades no descarte do material, se tornado uma fonte potencial de degradação ambiental quando descartada incorretamente (BESSA-JUNIOR e GONÇALVES, 2013).



Figura 3 – Resíduos do processamento do camarão

Fonte: BESSA-JUNIOR e GONÇALVES, 2013

Existem várias limitações em relação à viabilidade do processo de obtenção da quitina e quitosana proveniente de crustáceos, tais como: adaptação ao clima, sazonalidade, locais de confinamento e o processamento em larga escala associado com a conversão química de quitina em quitosana. A utilização de massa micelial de fungos como fonte alternativa de quitina e quitosana tem demonstrado grandes vantagens, tais como: extração simultânea de quitina e quitosana e independência dos fatores de sazonalidade. No entanto, a grande limitação da utilização da quitina e quitosana fúngica é a pequena quantidade que se consegue extrair destes biopolímeros (AMORIM *et al.*, 2005; FRANCO *et al.*, 2005).

A quitina e a quitosana são materiais biologicamente inertes. A quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliabilidade, biodegradabilidade, propriedades bactericidas e bioatividade; sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano, sendo por isso muito utilizada em sistemas de liberação de fármacos. Ela também mostra propriedades promissoras em membranas para ultrafiltração, osmose reversa e remoção de corantes em efluentes líquidos. Neste campo, as vantagens da utilização da quitosana são a não toxicidade, custo efetividade, alta eficiência (devido a presença de grupos amino que servem como grupos de ligação) e a capacidade de desenvolver materiais complexos que aumentam efetivamente seu poder de adsorção (LUCENA *et al.*, 2013; ESQUERDO *et al.*, 2014).

As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação e influenciam as características do produto final, sendo estes fatores determinantes na utilização do produto. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero juntamente com a massa molecular, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 50% de desacetilação, define a entidade química quitosana (LUCENA *et al.*, 2013)

A Espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que permite a identificação de bandas relativas a vibrações características de determinados grupos funcionais, permitindo a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra de quitosana. Espectros característicos de quitosana apresentam um pico a 3370 cm^{-1} devido ao estiramento dos grupos OH e NH. Um pico em 2875 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico do grupo CH no polímero, 1660 cm^{-1} indica a presença do grupo amida I, 1577 cm^{-1} indica deformação do grupo NH, 1412 cm^{-1} mostra a deformação axial da ligação C – N (grupo amina), 1157 cm^{-1} corresponde a banda glicosídica e o pico 1037 cm^{-1} indica

estiramento vibracional da ligação C – O – C do anel glicosídico (HALDORAT; SHTM, 2014).

O grau de dasacetilação pode ser determinado ainda por meio das técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons, sendo a segunda técnica mais precisa pois a análise elementar pode sofrer interferência de contaminantes protéicos. Quanto à massa molecular, esta determinação é importante, pois ela indica o grau de solubilidade da quitosana (KASSAI et al., 2000; SIGNINE et al., 2000; SANTOS et al., 2003).

A quitosana (β -1,4 D-glucosamina), além de abundante, é um material de baixo custo e também biocompatível na natureza. Devido à presença de grupos amino (NH_2) e hidroxil (OH), este biopolímero e seus derivados tem sido aplicado como adsorventes com capacidade de remoção de íons metálicos e corantes orgânicos (CAO *et al.*, 2014). Sua estrutura da é apresentada na Figura 4.

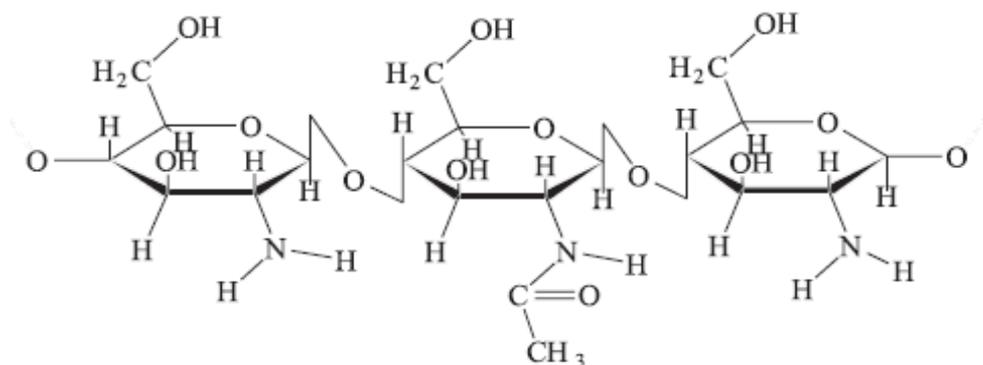


Figura 4 – Estrutura da quitosana

Fonte: Torres *et al.*, 2005.

A preparação e utilização da quitosana como adsorvente, seja na forma porosa ou densa, explora a natureza policatiónica do biopolímero. Todas essas estruturas são normalmente sintetizadas por secagem ou coagulação de soluções aquosas de quitosana levemente acidificadas (por ela ser composta de grupos aminos protonáveis, torna-se solúvel em meios polares a pH's baixos). Posteriormente, podem ser realizadas modificações ou derivatizações específicas dos grupos funcionais, de acordo com a utilização final (BEPPU; ARRUDA e SANTANA, 1999).

A quitosana nas formas de pó ou de flocos tem sido muito utilizada em processos de adsorção de íons metálicos e corantes. Todavia, nestas formas a quitosana apresenta duas grandes desvantagens: solubilidade em meio ácido, que dificulta sua recuperação, e baixa área superficial, que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) não expostos,

diminuindo a velocidade e a capacidade de adsorção. Estes problemas podem ser contornados, respectivamente, promovendo-se a reticulação da cadeia polimérica da quitosana (Figura 5) e sua modificação física, da forma de pó ou floco para a forma de esferas (DIAS *et al.*, 2008).

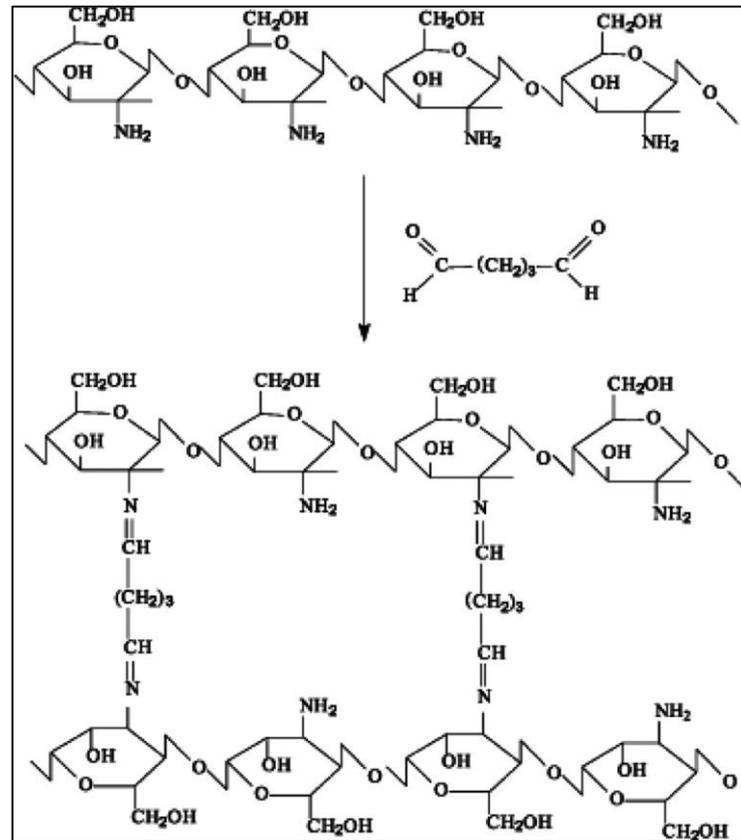


Figura 5 – Processo de reticulação da quitosana tratada com glutaraldeído

Fonte: Sanlier *et al.*, 2013.

O processo de reticulação das cadeias de quitosana, também denominado entrecruzamento, é um tipo de modificação química que tem por objetivo unir as cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas. A união das cadeias poliméricas ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana (grupos amino e hidroxila) e alguns reagentes reticulantes. Reações de reticulação visam principalmente modificar determinadas propriedades do biopolímero, tais como, estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular. A maior parte dos processos de reticulação une covalentemente as cadeias poliméricas de quitosana por meio de mecanismos reacionais distintos e dependentes do tipo

de agente de entrecruzamento empregado. Essas reações ocorrem unindo de forma permanente sítios reativos de cadeias poliméricas diferentes através de ligações intermoleculares, ou regiões distintas de uma mesma cadeia por meio de ligações intramoleculares. Ao se empregarem aldeídos monofuncionais (formaldeído) ou bifuncionais (glioxal e glutaraldeído) como agentes de entrecruzamento, a reticulação ocorre via adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila dos agentes. A reação de eliminação subsequente produz as correspondentes aldiminas ou bases de Schiff (GONÇALVES, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CORANTE

Foi utilizado o corante reativo preto da Sigma-Aldrich.

4.2 QUITOSANA

A quitosana foi caracterizada por diferentes técnicas. A caracterização estrutural ocorreu por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho. Foi realizada uma Análise elementar para determinação dos elementos que compunham a molécula. O grau de desacetilação foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN ^1H). As análises anteriores foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. A amostra ainda teve sua viscosidade determinada por viscosímetro Cannon - fensk.

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de infravermelho foi obtido partir do procedimento descrito por Santos *et al.* (2003) e foi obtido em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker, modelo IF66, na região que compreende os comprimentos de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Aproximadamente 1,5 mg de quitosna foi seca em estufa à vácuo durante 15 horas a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, foi adicionado 100 mg de brometo de potássio (KBr) e a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. A pastilha preparada foi mantida em estufa à vácuo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas. O espectro da quitosana foi obtido utilizando pastilha de KBr como suporte.

4.2.1.2 Análise elementar

A análise elementar da quitosana (SANTOS *et al.*, 2003), foi realizada em equipamento Analisador elementar (modelo EA 1110 da Carlo Erba Instruments) para verificar a percentagem de C, H e N.

4.2.3 Ressonância magnética nuclear

O espectro de RMN ^1H foi obtido a partir de procedimento descrito por Signini *et al.* (2000). O equipamento utilizado foi da Varian Unity Plus em 300 MHz. Uma solução da amostra foi preparada pela dissolução de 10 mg de quitosana em 1 mL de solução de HCl/D₂O 1% (v/v), durante 24 horas, originando uma solução viscosa. Uma alíquota dessa solução foi colocada em um tubo de 5 mm de diâmetro para análise à 50 °C, com tempo de relaxação de 6 segundos e pulso de 90°.

4.2.4 Análise viscosimétrica

O peso molecular da quitosana foi determinado por viscosidade, segundo a metodologia proposta por Santos *et al.* (2003). As medidas de viscosidade foram feitas utilizando um capilar de vidro tipo Cannon-Fenske ($d_{\text{interno}} = 1,01\text{mm}$) termostaticado a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$, em um viscosímetro AVS-350 da Schott-Geräte. Para a determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, foram preparadas soluções de quitosana (utilizando tampão de ácido clorídrico como solvente) com concentrações variando de $9,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}\text{g. mL}^{-1}$. Os tempos de escoamento foram determinados em segundos. As amostras foram realizadas em quatro replicatas e a média das medidas foi calculada.

A viscosidade específica foi determinada por meio da equação 6, que relaciona a viscosidade com os tempos de escoamento nos tempos t e t_0 .

$$n_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (\text{Eq. 06})$$

Utilizando-se a viscosidade específica, determinou-se a viscosidade específica reduzida de acordo com a equação 7.

$$n_{esp\ red} = \frac{n_{esp}}{c} \quad (Eq. 07)$$

Onde: c é a concentração $g.L^{-1}$.

Com o resultado da viscosidade específica reduzida, plotou-se o gráfico dos valores encontrados versus as concentrações do gel de quitosana utilizados utilizadas, sendo a inclinação do gráfico (“ a ”), a viscosidade intrínseca da equação de Mark-Houwink-Sakurada.

A massa molar foi determinada pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a viscosidade com a massa molecular do polímero (Equação 8).

$$[\eta] = K \cdot Mv^a \quad (Eq. 08)$$

Onde: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca;

Mv é a massa molar viscosimétrica média;

K_{HCl} e “ a ” são constantes viscosimétricas.

Valores de K_{HCl} igual a $1,83 \times 10^{-3}$ e “ a ” igual a 0,93 são constantes utilizados para a determinação da viscosidade da quitosana dissolvida em ácido clorídrico (MAGHAMI; ROBERTS, 1988).

4.3 PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.3.1 Preparação das partículas de quitosana

As partículas de quitosana foram preparadas via reticulação química com glutaraldeído, conforme descrito por Rojas *et. al* (2005). Foi utilizada a quitosana na forma que a mesma é comercializada. A reticulação das partículas consistiu na reação deste polímero com o agente reticulante glutaraldeído 2,5% durante 2h. A razão entre glutaraldeído e quitosana foi de 6 mL para cada 1g de quitosana. Após o tempo de reação, as partículas

foram lavadas exaustivamente com água destilada. O material foi seco em estufa a 50 °C durante 24 h e, em seguida, mantidas em dessecador.

4.3.2 Preparação das membranas de quitosana

Diante da diversidade de metodologias de preparação de membranas de quitosana na literatura, nas quais os autores utilizam diferentes concentrações de solução de quitosana, desenvolveu-se um estudo qualitativo para avaliar a capacidade de diferentes membranas de quitosana em adsorver o corante reativo preto (BEPPU; ARRUDA e SANTANA, 1999; BERGUER, 2013). Para isso, as diferentes membranas foram mantidas em contato com a solução do corante com concentração de 50 mg.L⁻¹ por 2 horas, a temperatura ambiente, sob agitação de 200 rpm. As membranas foram produzidas a partir de soluções de quitosana de 1, 2 e 3% (m/v); em ácido acético 1, 2 e 3%, obtendo-se, desta forma, 9 tipos de membranas: 1% (m/v), dissolvida em ácido acético 1, 2 e 3%; 2% (m/v), dissolvida em ácido acético 1, 2 e 3% e 3% (m/v), dissolvida em ácido acético 1, 2 e 3%.

Para a obtenção desses nove tipos de membranas de quitosana, foi acrescentado 50 mL de cada solução de quitosana em cada placa de petri que foram levadas à estufa, à 50 °C, durante 24 horas. Em seguida, essas placas de petri foram mantidas em contato com cerca de 30 mL de solução de NaOH à 5% por 1 hora para desprendimento das membranas das placas. Em seguida, foram manualmente retiradas de cada placa, lavadas abundantemente com água destilada até equilíbrio do pH da água de lavagem. As membranas foram cortadas em pedaços de cerca de 1 cm², e mantidas em dessecador.

4.3.3 Preparação das esferas de quitosana

As esferas de quitosana foram preparadas segundo metodologia proposta por Goy, Assis e Campana-filho (2004). Foi utilizada a técnica de coagulação em meio alcalino pelo gotejamento do polissacarídeo dissolvido em ácido. A quitosana foi dissolvida em solução de ácido acético 3% (v/v) na proporção de 1,5g de quitosana para cada 150 mL de solução de ácido acético (= 1,0% m/v). A solução obtida foi gotejada manualmente com o auxílio de uma

seringa sobre solução de hidróxido de sódio concentrado (1,0 M), provocando a imediata coagulação do gel em formato esférico.

As esferas coaguladas foram mantidas em solução alcalina por 24h, filtradas e lavadas abundantemente com água destilada até o equilíbrio do pH da água de lavagem. Em seguida, as esferas foram levadas à estufa, à 50 °C, durante 24 horas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.4.1 Conteúdo de grupos amino livres após a reticulação

O conteúdo de grupos amino livres (NH₂) foi determinado conforme descrito por Kimura (2001), após a reticulação das partículas por titulação ácido-base. Uma amostra de aproximadamente 200 mg de quitosana reticulada (partículas) foi colocada em contato com 40 mL de solução de HCl 0,5 mol/L e a mistura permaneceu em contato durante 24 horas para protonação dos grupos amino livres. A amostra foi titulada com NaOH 1,0 mol/L padronizada. O ponto de virada da neutralização foi verificado com o auxílio do indicador fenolftaleína para determinação do %NH₂. Também foi titulada uma amostra em branco (sem quitosana) para realização dos cálculos.

O percentual de NH₂ disponível pode ser dado pela seguinte Equação 9:

$$\% NH_2 = \frac{M_{NaOH} \times (V_2 - V_1) \times 161}{m} \times 100 \quad (\text{Eq. 09})$$

Onde: M_{NaOH} é a molaridade da solução de NaOH (mol/L);

V₁ e V₂ são os volumes de NaOH usados respectivamente para neutralizar o excesso de HCl e a amostra de quitosana;

161 é a massa molecular da unidade monomérica da quitosana; e

m é a massa de amostra utilizada para a titulação (g).

4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a verificação das características ultra-estruturais das partículas, esferas e membranas de quitosana foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips modelo SEM - XL30).

4.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO (PLANEJAMENTO FATORIAL)

O planejamento fatorial 2^3 foi utilizado para avaliar a influência do pH da solução corante, da massa de adsorvente quitosana e da temperatura sobre o processo de adsorção do corante reativo preto, de acordo com a Tabela 2. Os valores de pH testados no planejamento fatorial foram 3, 4 e 5. O pH da solução do corante reativo preto (50 mg.L^{-1}) foi ajustado com HCl a $0,1 \text{ mol/L}$. As massas de quitosana utilizadas no estudo foram 0,1; 0,2 e 0,3 g nas formas de partículas e membranas e as temperaturas avaliadas foram 30, 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um tempo máximo de 5 horas.

As esferas de quitosana foram avaliadas seguindo um planejamento fatorial simples 2^2 , no qual foram avaliadas as variáveis pH (3, 4 e 5) e massa de adsorvente (0,1; 0,2 e 0,3 g) à temperatura ambiente, durante um tempo máximo de 5 horas.

Tabela 2 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
pH	3	4	5
Quitosana (g)	0,1	0,3	0,5
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	30	40	50

A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento fatorial desenvolvido.

Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial 2³

Ensaio	pH	Quitosana	Temperatura
1	-	+	-
2	-	-	-
3	+	-	-
4	+	+	-
5	-	+	+
6	-	-	+
7	+	-	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Para cada unidade experimental do planejamento fatorial, foram utilizados erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL da solução do corante reativo preto, submetidos a rotação orbital em mesa agitadora a 200 rpm. Alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 5000 rpm por 3 min e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria a $\lambda = 597$ nm.

A capacidade de adsorção q (mg.g^{-1}) foi determinada por meio da equação 10.

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: q é a quantidade de corante adsorvido;

V é o volume da solução (L);

W é a massa do adsorvente (g);

C_i é a concentração inicial da solução (mg.L^{-1}); e

C_e é a concentração de corante em equilíbrio na solução (mg.L^{-1}).

Também foi determinado o percentual de remoção de cor, utilizando a Equação 11.

$$E(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Os resultados obtidos durante o planejamento experimental foram avaliados estatisticamente por meio de cartas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

4.5.2 Cinética de adsorção

A partir do melhor resultado obtido durante o planejamento fatorial (item 4.5.1), foi desenvolvida uma cinética de adsorção cobrindo um intervalo de tempo de 0 – 240 minutos (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min.), utilizando-se solução do corante reativo preto com concentração de 50 mg.L⁻¹ na temperatura de 30 °C. Nos intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas de 5,0 mL foram retiradas e centrifugadas a 5000 rpm por 3 min e o sobrenadante analisado por espectrofotometria a $\lambda = 597$ nm.

A cinética de pseudo-primeira ordem foi determinada de acordo com a equação 1. A equação 12 apresenta sua forma linearizada após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ (PATHAK *et al.*, 2015).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 12})$$

Foi plotado o gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t , e a partir da equação 12 foram determinado os valores de q_1 e K_1 .

A cinética de pseudo-segunda ordem foi determinada utilizando-se a equação 2. A equação 13 apresenta sua forma linearizada após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ (PATHAK *et al.*, 2015).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (\text{Eq. 13})$$

Foi plotado um gráfico de t/q_t versus t para se determinar os valores de K_2 e q_2 . A velocidade de adsorção inicial (h) foi determinada de acordo com a equação 14 (PATHAK *et al.*, 2015).

$$h = K_2 q_2^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

Também foi avaliada a cinética de difusão intrapartícula utilizando-se a forma linearizada da equação 3.

4.5.3 Estudos de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio foram realizados a partir de 100 mL de solução corante nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 85 mg.L⁻¹ no tempo determinado pela cinética de adsorção (tempo em que ocorre o equilíbrio) e nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. A massa de adsorvente e o pH foram determinados pelo planejamento fatorial. Os modelos testados foram as isotermas de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações 13 e 15 que são linearizações descritas por Pathak *et al.* (2015).

Utilizou-se a forma linearizada da equação 4 (item 3.3.4.2) (Equação 15) para a determinação dos parâmetros cinéticos.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq. 15})$$

A partir da construção de gráfico de C_e/q versus C_e calculou-se o valor de q_m e K_L . A partir dos parâmetros de adsorção, foi possível avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato (corante reativo preto) pelo adsorvente e a constante de Langmuir. A constante de Langmuir (K_L) foi utilizada no cálculo do fator de separação (r_L) de acordo com a equação 16.

$$r_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)} \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde: C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹).

Este parâmetro pode prever se a adsorção do adsorvato pelo adsorvente é favorável ($0 < r_L < 1$), não favorável ($r_L > 1$), linear ($r_L = 1$) e irreversível ($r_L = 0$) (LI *et al.*, 2014).

A isoterma de Freundlich foi determinada de acordo com a equação 5 (item 3.3.4.2). O modelo foi linearizado logaritmicamente de acordo com a equação 17:

$$\log q_e = (1/n) \log C_e + \log K_F \quad (\text{Eq. 17})$$

Assim, o gráfico do $\log q_e$ versus $\log C_e$ é uma linha reta. Os valores de K_F e n podem ser calculados pelos coeficientes lineares e angulares da reta obtida.

4.5.4 Termodinâmica de adsorção

As características termodinâmicas da adsorção foram expressas em diferentes temperaturas e concentrações, através das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, com o objetivo de verificar os possíveis mecanismos de adsorção. A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 18 (SOLTANI; KATHAEE; JOO, 2013).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde: K é a constante de equilíbrio termodinâmico (L.g^{-1}), que pode ser obtido plotando-se q_e/C_e versus q e extrapolando q para zero.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 19:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde: R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

5.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Figura 6 apresenta o espectro infravermelho da quitosana analisada e a Tabela 4 mostra as bandas observadas no espectro e suas tentativas de atribuições.

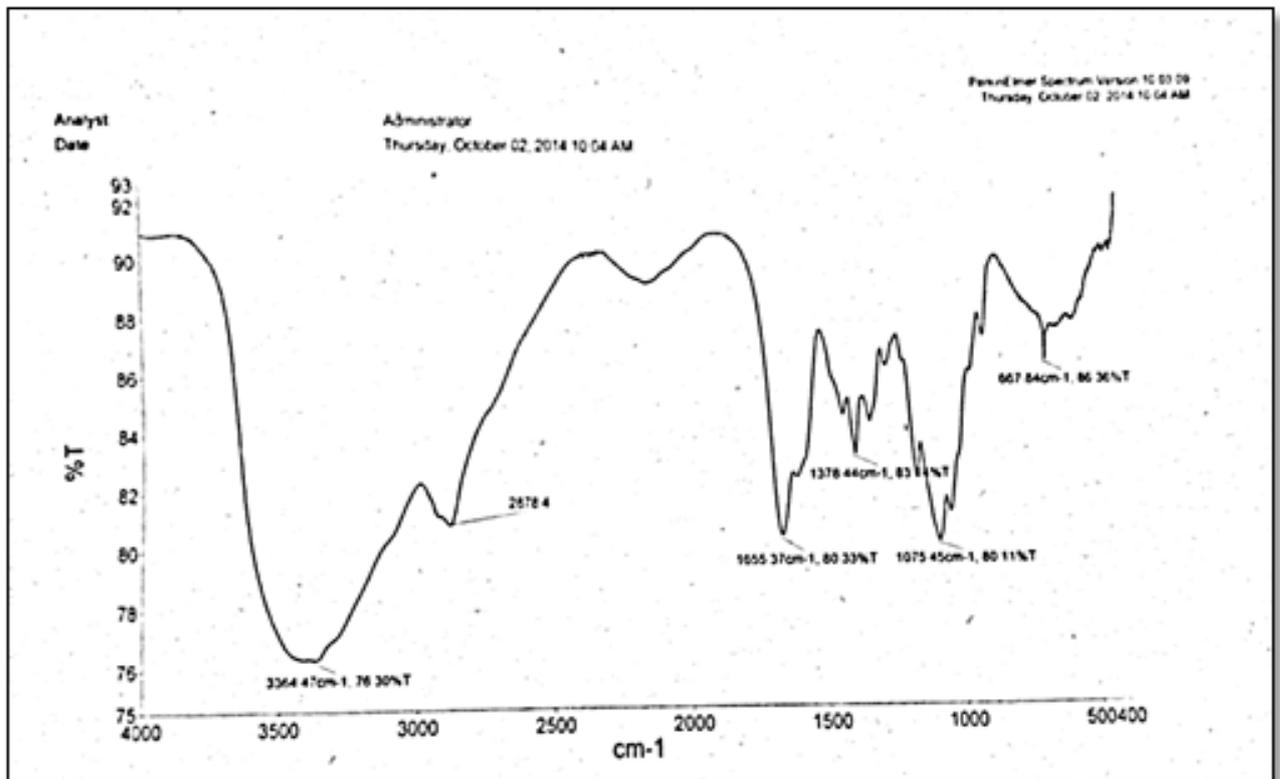


Figura 6 – Espectro no infravermelho da quitosana

Tabela 4 – Atribuições das bandas do infravermelho da quitosana

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Tentativas de atribuições
1075	Anéis glicopiranosídicos
1378	Ligação -CH ₂ -OH (ν _{C-O})
1655 (e região prox. 1590)	Amida (ν _{C-N})
	Amida II (δ _{NH})
	Amida I (ν _{C=O})
2678	ν _{C-H}
3364	ν _{O-H}
	Amina (δ _{NH})

Em um espectro infravermelho o símbolo “ν” denota modos vibracionais envolvidos com o estiramento de bandas, enquanto o símbolo “δ” denota o dobramento ou deformação de bandas (POON, WILSON e HEADLEY, 2014).

O espectro obtido para a quitosana apresenta um pico largo em 3364 cm⁻¹, na região correspondente ao estiramento OH, a qual aparece sobreposta à banda de deformação axial NH do grupo amina. O pico em 2678 representa o estiramento CH alifático.

A presença de um grupamento amida é demonstrada pelo pico em 1665 cm⁻¹, que representa o estiramento C=O do grupo amida I da quitina, indicando que a amostra não está totalmente desacetilada. O pico localizado na região próxima a 1590 cm⁻¹ corresponde a combinação de deformações de amidas primárias (NH), deformação de amônia primária, ao estiramento assimétrico de CN na amida e também na amida II. O pico em 1378 cm⁻¹ representa o estiramento C-O do grupo alcoólico primário (-CH₂-OH). A banda intensa em 1075 está relacionada aos anéis piranosídicos. Estes resultados para a quitosana são similares aos obtidos por (KYZAS, KOSGLOU e LAZARDIS, 2008).

5.1.2 Análise Elementar

A análise elementar é uma ferramenta que pode ser indicativa de contaminações na amostra, bem como do grau de desacetilação da mesma. A Tabela 5 apresenta os percentuais de Nitrogênio, Carbono e Hidrogênio encontrados para a amostra de quitosana.

Tabela 5 – Percentuais de nitrogênio, carbono e hidrogênio

Amostra	% N	% C	% H
QUITOSANA	7,16	40,33	8,12

A equação 20 foi proposta por Kassai *et al.* (2000) para determinar o grau de desacetilação tendo em vista a relação entre carbono e nitrogênio obtidas por análise elementar.

$$GD (\%) = 1 - \frac{\left(\frac{C}{N}\right) - 5,145}{6,816 - 5,145} \times 100 \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde: C/N é a razão de carbono/nitrogênio.

Esta razão, de acordo com Kassai *et al.* (2000), varia de 5,145 em quitosana completamente desacetilada (monômero da quitosana) a 6,816 em quitina inteiramente acetilada (monômero da quitina). Dessa forma, a relação C/N encontrada para a amostra de quitosana (5,633), corresponde ao grau de desacetilação de 70,8 %.

5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear de ^1H é uma técnica que permite a quantificação do grau de desacetilação com grande precisão.

A determinação do grau de desacetilação por RMN ^1H é feita utilizando-se uma relação entre os picos referentes ao grupo acetoamido da quitina e os demais prótons, exceto o próton do carbono anomérico (C_1) da quitosana/quitina (Figura 7) (LEVERU *et al.*, 2003).

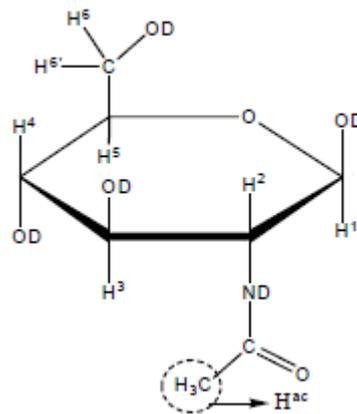


Figura 7 – Prótons mostrados no RMN ¹H

Fonte: Anjos, 2005

A Figura 8 apresenta a os picos obtidos no RMN ¹H para a amostra de quitosana e a Tabela 6 apresenta a integração dos mesmos.

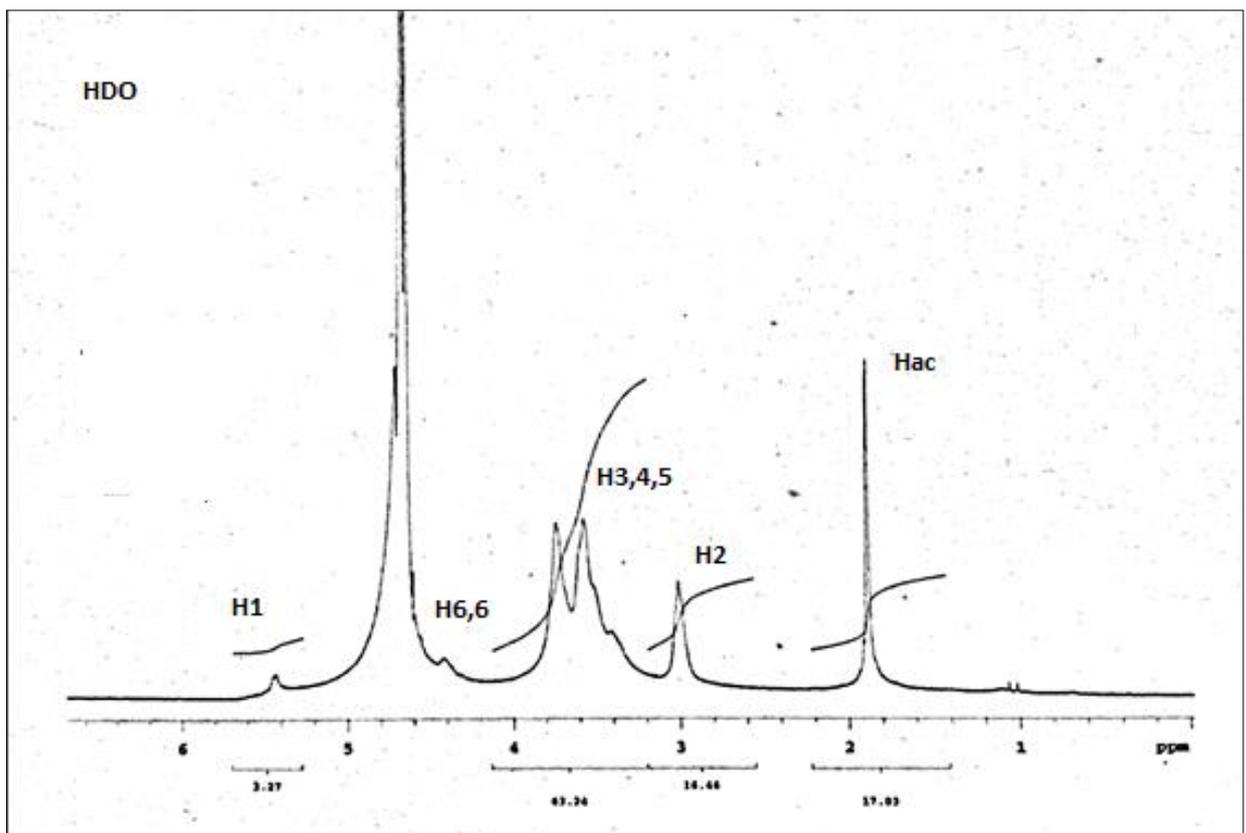


Figura 8 - Espectro de RMN ¹H da quitosana Sigma®

Tabela 6 - Integração dos picos mostrados no espectro de RMN ¹H

Integração dos picos	
Hidrogênios	Quitosana Sigma®
H ^{ac}	17,03
H ²	16,46
∑H ^{2,3,4,5,6,6'}	79,7

Signini *et al.* (2000), propôs a Equação 21 para determinação do grau de desacetilação.

$$GD\% = \left(1 - \left(\frac{H^{ac}}{3H^2} \right) \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 21})$$

A equação 21 leva em consideração apenas os picos do grupo acetamido (H^{ac}) e dos hidrogênios do carbono na posição 2 do anel glicopiranosídico (H²). A escolha desses dois picos se deve ao fato de que as áreas relativas aos núcleos dos grupos metila presentes no grupo acetamido e ao núcleo na posição 2 do anel glicopiranosídico estarem livres da influência do pico de HDO. De acordo com a equação 21, o grau de desacetilação da amostra de quitosana Sigma® de médio peso molecular é de 65,5 %.

A diferença nos graus de desacetilação obtidos por meio da análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons pode ser atribuída a contaminações protéicas presentes na amostra de quitosana analisada. Estas contaminações provocam o aumento dos percentuais dos elementos analisados, levando, conseqüentemente, a um aumento no grau de desacetilação da quitosana.

5.1.4 Análise viscosimétrica

Na tabela 7 estão os valores dos tempos de escoamento do solvente puro, das soluções diluídas de quitosana e das viscosidades específica e reduzida.

Tabela 7 - Tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de quitosana e suas respectivas viscosidades.

Conc (g/L)	Tempo médio	Viscosidade específica	Vis. Esp. Reduzida
0,6	45,24	0,46	0,77
0,7	48,29	0,56	0,80
0,8	51,71	0,67	0,84
0,9	54,5	0,76	0,85
1	58,93	0,90	0,90

*Solvente: HCl

Apartir dos valores de viscosidade reduzida obtidas, foi traçado um gráfico em função da concentração das soluções (Figura 9).

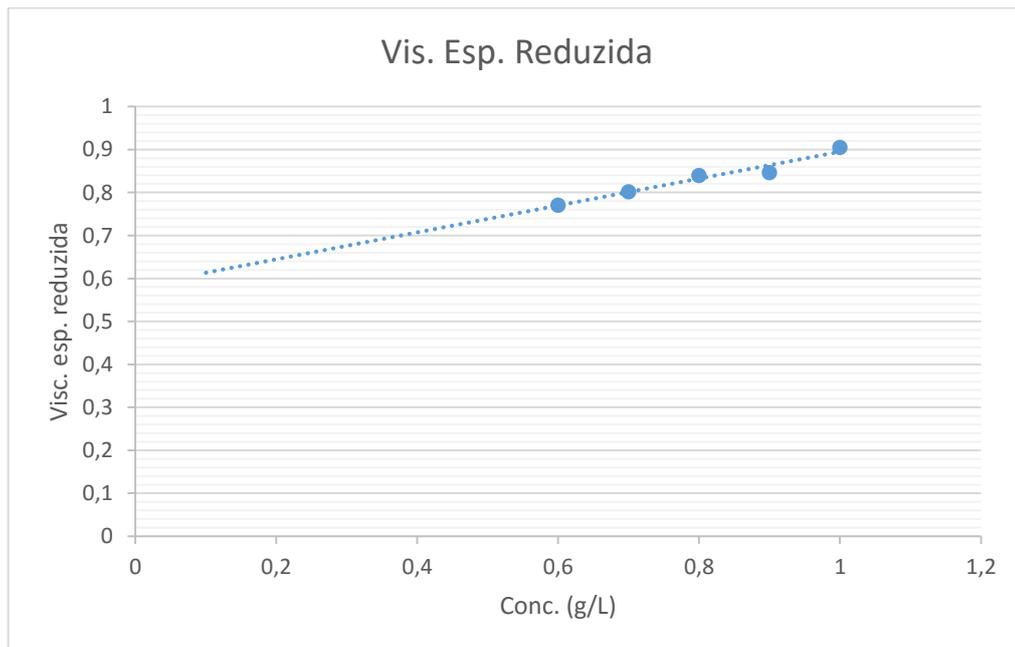


Figura 9 - Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de quitosana

A partir do gráfico apresnetado na Figura 9 e da equação 8, determinou-se o valor da viscosidade intrínseca segundo a equação 22, 23 e 24 (sendo as Equações 23 e 24 equivalentes à Equação 8 em logarítimo).

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\log n = \log K + a \log M \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\log M = \log n - \log K/a \quad (\text{Eq. 24})$$

Tendo como base a equação 24 e os valores de K_{HCl} igual a $1,83 \times 10^{-3}$ e “a” igual a 0,93, determinou-se uma massa molar para a quitosana utilizada como adsorvente da ordem de 7×10^4 , o que permite caracterizá-la como sendo de médio peso molecular.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

5.2.1 Partículas de quitosana

A Figura 10 apresenta as partículas de quitosana obtidas e a Figura 11 suas micrografias eletrônicas de varredura.



Figura 10 - Partículas de quitosana reticuladas

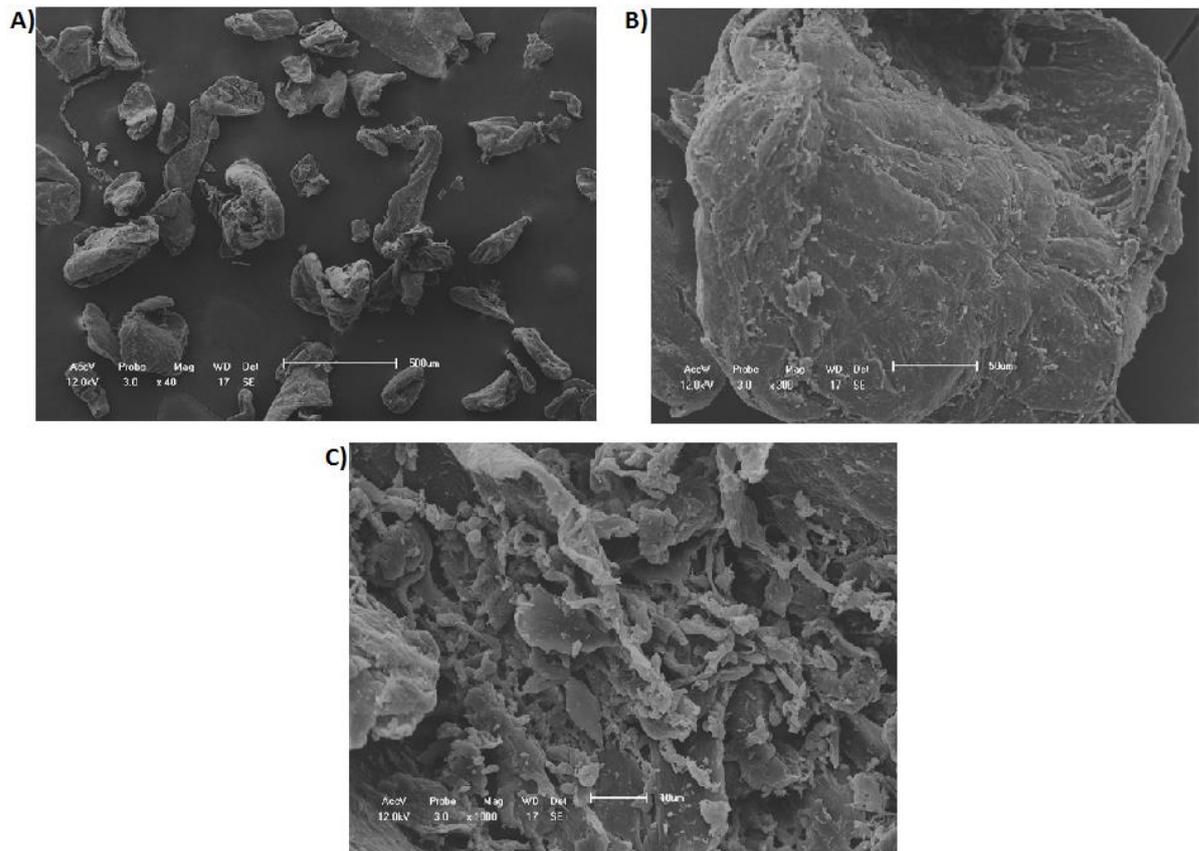


Figura 11 - Micrografias eletrônicas de varredura para as partículas de quitosana. a) aumento de 40 vezes, b) aumento de 300 vezes e c) aumento de 1000 vezes. (Tamanho médio 200 μm).

De acordo com a Figura 11, as partículas de quitosana apresentam distribuição irregular de tamanhos com superfície heterogênea e em camadas. A presença de camadas na superfície do adsorvente proporciona aumento da área superficial do mesmo, o que é um importante indicativo do poder adsorvente desse material.

Características como cavidades, poros e protuberâncias são características adequadas aos adsorventes para acomodar grandes moléculas de corantes (Crini & Badot, 2008; Esquerdo *et al.*, 2014; Rêgo *et al.*, 2013).

5.2.2 Conteúdo de grupos amino livres após reticulação

A determinação do conteúdo de grupos amino livres após a reticulação é importante, uma vez que esses grupos, de carga positiva, são os responsáveis pela interação com as cargas negativas do corante utilizado no processo de adsorção estudado. Como a reticulação ocorre a

partir da ligação entre os grupos amino e os grupos de carga oposta disponíveis no glutaraldeído, um processo de reticulação eficiente deverá garantir uma maior resistência ao material reticulado mantendo, contudo, uma quantidade significativa de grupos amino livres para a adsorção. Os pontos de virada do branco e das amostras em triplicata são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Volumes de NaOH gastos na quantificação dos grupos amino livres

Amostra	Volume de NaOH (ponto de virada) – mL
1	20,0
2	20,2
Média	20,1
Branco	20,7

Sendo a massa de quitosana utilizada de 0,200 g para todas as amostras e a concentração da solução padronizada de NaOH foi de 1,0 mol/L, tem-se que:

$$\% NH_2 = \frac{1,0 \frac{mol}{L} \times (0,0207 - 0,0201)L \times 161g/mol}{0,200 g} \times 100$$

$$\% NH_2 = 48,3$$

De acordo com os cálculos, amostra reticulada apresentou 48,3% de NH₂ protonáveis. Uma vez que o grau de desacetilação da quitosana utilizada era de 65,5%, constata-se uma diferença pequena na quantidade de grupos amino após a reticulação.

5.2.3 Membranas de quitosana

5.2.3.1 Teste qualitativo de adsorção

Este teste teve como objetivo determinar qual a melhor membrana para adsorção do corante reativo preto. O teste qualitativo de adsorção consistiu em manter em contato, durante 2 horas, as membranas de quitosana com uma solução do corante reativo preto com concentração de 50 mg.L^{-1} . O teste teve como objetivo identificar qual membrana se apresentava como melhor adsorvente, o que poderia ser observado pela mudança de cor da mesma devido a adsorção do corante. Dentre as membranas avaliadas, a membrana a 2% (m/v) não apresentou uma uniformidade no seu formato, se apresentando com partes muito quebradiças e outras mais resistentes. Diante disso, o teste de adsorção qualitativo foi aplicado apenas as membranas a 1 e 3%. A Figura 12 apresenta os resultados obtidos.

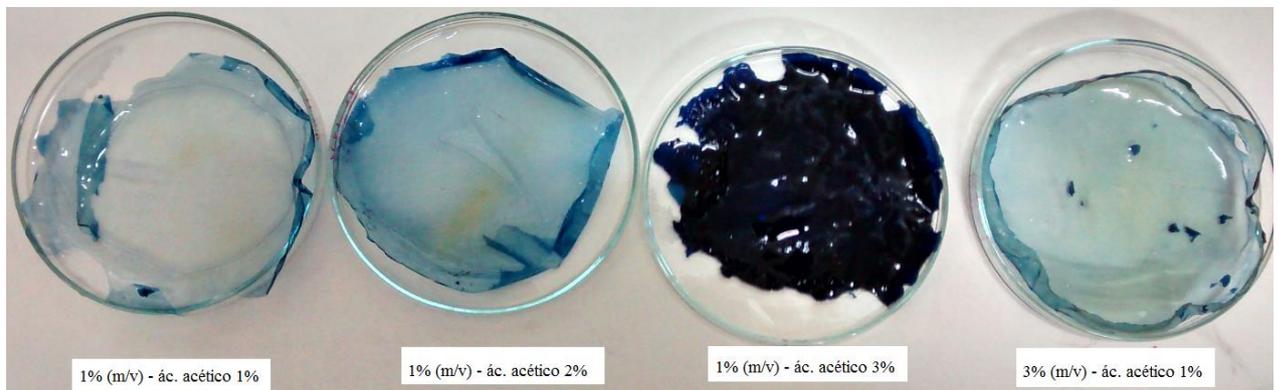


Figura 12 - Membranas após adsorção de 2 horas

A Figura 12 mostra que o poder adsorvente das membranas a 1% é diretamente proporcional a concentração do ácido acético utilizado na dissolução da quitosana. As membranas a 3% apresentaram o mesmo aspecto, apesar do aumento da concentração do ácido utilizado na dissolução da quitosana. Diante disso, a membrana que apresentou melhor poder de adsorção foi a 1% (m/v) de quitosana dissolvida em ácido acético a 3%.

A Figura 13, apresenta as membranas de quitosana obtidas (1% (m/v) de quitosana dissolvida em ácido acético a 3%) e a Figura 14 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das mesmas.



Figura 13 - Membranas de quitosana

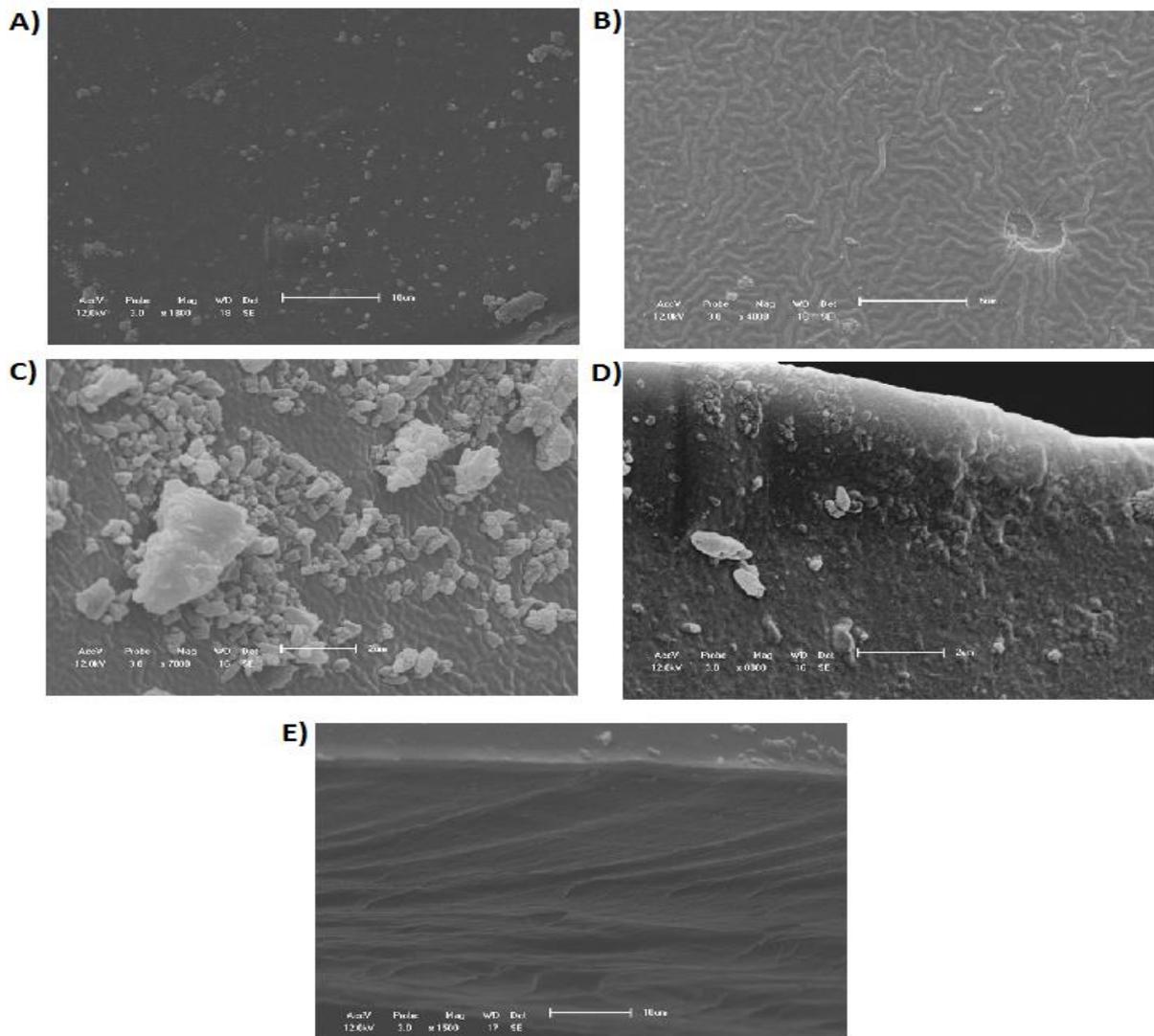


Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura para as membranas de quitosana. a) aumento de 1800 vezes, b) aumento de 4000 vezes, c) aumento de 7000 vezes, d) aumento de 8000 vezes e e) vista lateral com aumento de 1500 vezes.

De acordo com a Figura 14, as membranas de quitosana apresentam uma superfície de aspecto mais uniforme com muita rugosidade e com alguns pontos mais irregulares (Figura 14c). A vista lateral da membrana apresenta uma região compacta com poucos poros.

5.2.4 Esferas de quitosana

A Figura 15 apresenta esferas de quitosana obtidas e a Figura 16 apresenta as micrografia eletrônica de varredura das mesmas.

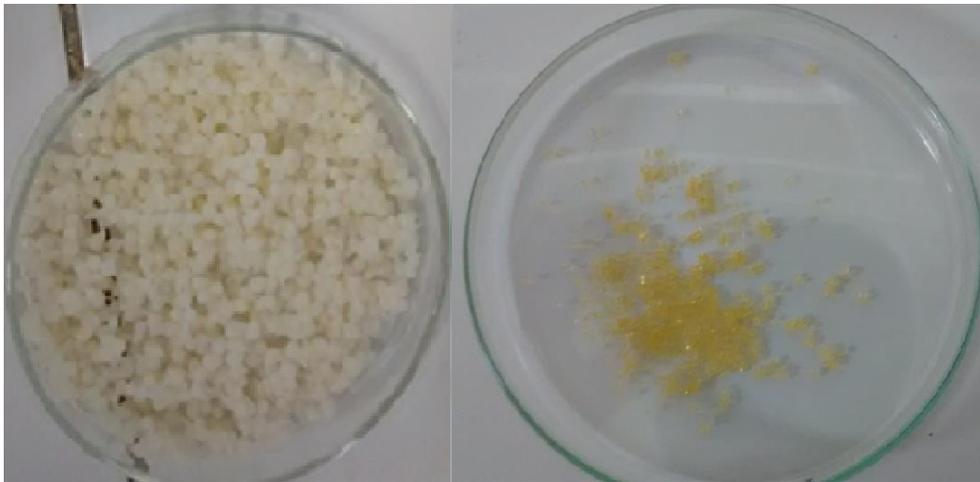


Figura 15 - Esferas de quitosana úmidas e secas

..

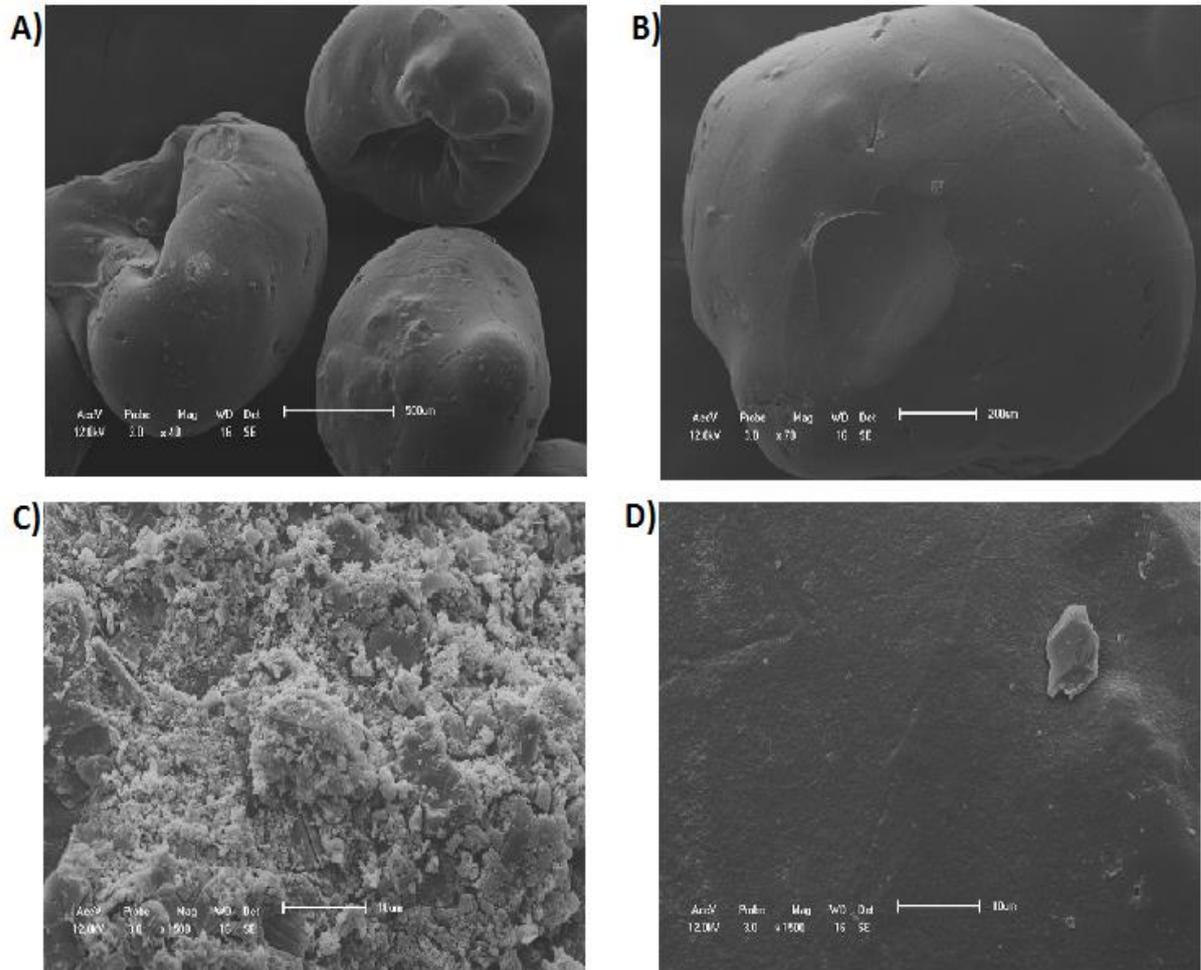


Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura para as esferas de quitosana. a) aumento de 40 vezes, b) aumento de 70 vezes, c) e d) regiões distintas com aumento de 1500 vezes. (Tamanho médio 950 μm)

De acordo com a Figura 16, as esferas de quitosana não apresentam um formato esférico, e sim mais elipsóide com uma cavidade no meio. As esferas apresentam uma superfície muito compacta com poucas regiões porosas (mais irregulares - Figura 2c) sobre a superfície do adsorvente.

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

5.3.1 Partículas de quitosana

A matriz do planejamento fatorial 2^3 aplicado ao experimento, juntamente com a capacidade adsorptiva calculada a partir dos dados obtidos nos ensaios utilizando a quitosana em forma de partículas como adsorvente, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Matriz do planejamento com capacidade adsorptiva e percentual de remoção para as partículas de quitosana

Ensaio	pH	Quitosana (g)	Temperatura	q (mg.g ⁻¹)	Remoção
1	-1 (3)	-1 (0,1)	-1 (30)	45,40	90,81
2	+1 (5)	-1 (0,1)	-1 (30)	22,98	45,96
3	-1 (3)	+1 (0,5)	-1 (30)	9,99	99,94
4	+1 (5)	+1 (0,5)	-1 (30)	9,90	99,01
5	-1 (3)	-1 (0,1)	+1 (50)	37,98	100,00
6	+1 (5)	-1 (0,1)	+1 (50)	9,98	75,96
7	-1 (3)	+1 (0,5)	+1 (50)	15,99	99,87
8	+1 (5)	+1 (0,5)	+1 (50)	15,99	99,87
9	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	16,27	93,04
10	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	15,49	92,98
11	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	16,27	97,64

Os resultados apresentados mostram que a maior capacidade de adsorção para o corante reativo preto em partículas de quitosana foi de 50 mg.g⁻¹, obtida no ensaio 5, com um menor pH (3), uma menor massa de adsorvente (0,1 g) e na maior temperatura estudada (50 °C). Em seu trabalho, Saha *et al.* (2011) estudaram a adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana 100% desacetilada e obtiveram uma capacidade de adsorção igual a 25,8 mg.g⁻¹ a uma temperatura de 50 °C e um pH igual a 4 (menor pH aplicado no estudo). Isso demonstra um melhor resultado obtido neste estudo, com uma capacidade de adsorção duas vezes maior, obtida com partículas de quitosana reticuladas e com grau de desacetilação de 65,5%.

Os efeitos principais e as suas interações de 2 e 3 fatores foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o *Software Statistica for Windows* versão 6.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederam a 1,35 (valor de $t \times$ desvio padrão das replicatas do ponto central). A Tabela 10 apresenta os efeitos e suas estimativas.

Tabela 10 - Efeitos principais e de interação calculados para as partículas de quitosana com seus respectivos erros padrão

Efeito	Estimativa
Média Global	22,14 \pm 0,13
EFEITOS PRINCIPAIS	
pH (P)	8,63 \pm 0,31
Quitosana (Q)	29,12 \pm 0,31
Temperatura (T)	4,92 \pm 0,31
EFEITOS DE INTERAÇÃO	
pH x Quitosana (PQ)	8,58 \pm 0,31
pH x Temperatura (PT)	2,62 \pm 0,31
Quitosana x Temperatura (QT)	4,87 \pm 0,31
pH x Quitosana x Temperatura (PQT)	2,57 \pm 0,31

Uma vez que os valores absolutos de todos os efeitos principais e de interação excederam 1,35, eles são considerados estatisticamente significantes a um nível de confiança de 95%. A significância estatística dos fatores principais e suas interações pode ser melhor visualizada por meio da carta de Pareto apresentada na Figura 17.

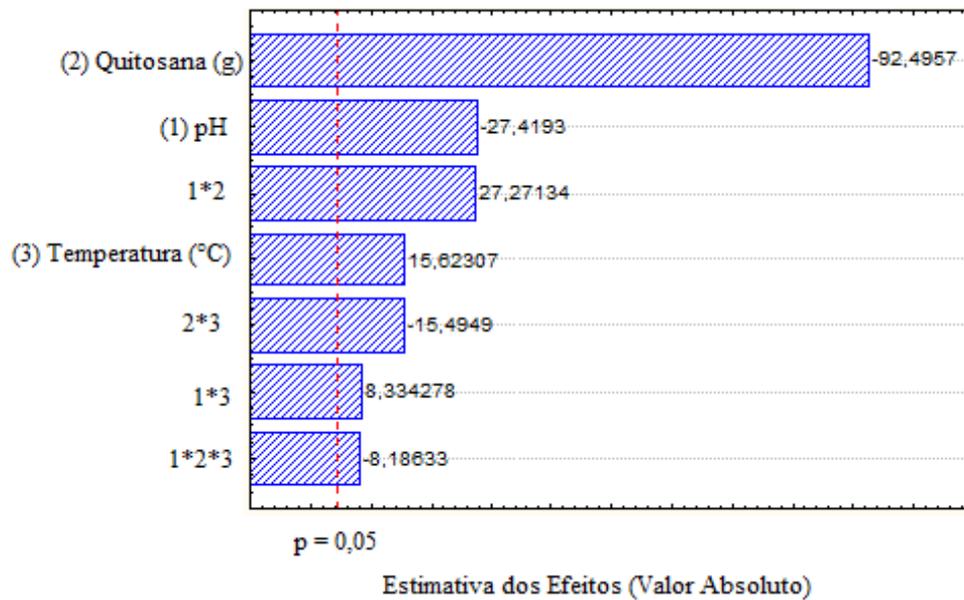


Figura 17 - Carta de Pareto para as partículas de quitosana (Erro puro 0,05)

Em uma carta de Pareto, os valores que excedem a linha de referência, ou seja, aqueles que correspondem ao intervalo de confiança de 95% são valores estatisticamente significativos. Dessa forma, todos os efeitos e interações apresentados na carta de Pareto para as partículas de quitosana são estatisticamente significativos (Allen; 2015).

Os efeitos principais massa de quitosana e pH foram os mais importantes, sendo ambos negativos, ou seja, quanto menores os valores da massa de quitosana e do pH, maior a capacidade de adsorção e o percentual de remoção do corante. O efeito principal temperatura apresentou valor positivo, indicando que um aumento na temperatura leva a um aumento da capacidade de adsorção e do percentual de remoção do corante. De acordo com Li *et. al.* (2014), uma redução da capacidade de adsorção em função do aumento da temperatura indica um processo de adsorção exotérmico, portanto, no caso das esferas de quitosana, tem-se um processo endotérmico, uma vez que ocorre o contrário.

As superfícies de respostas referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos são apresentadas na Figura 18.

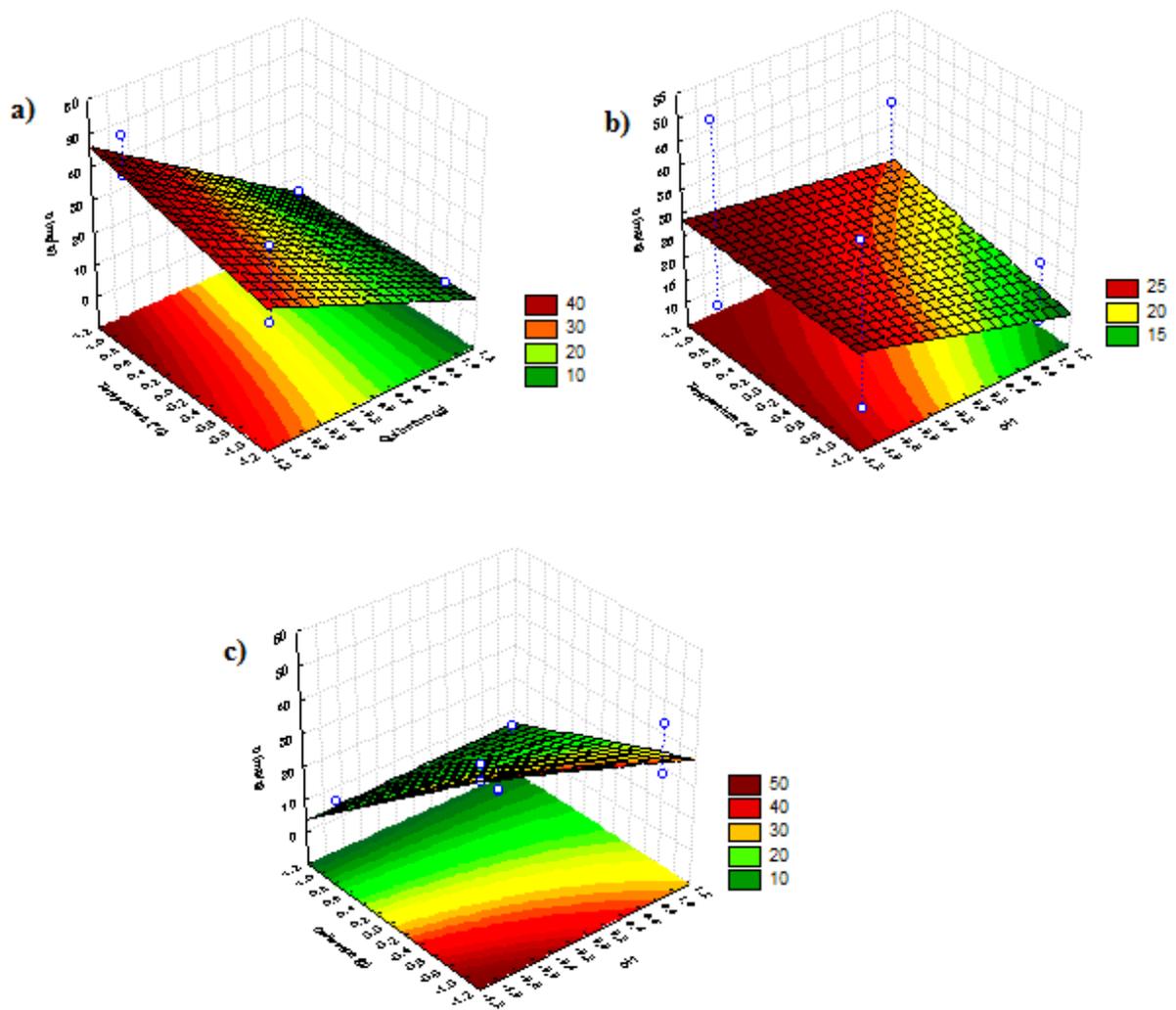


Figura 18 - Superfície de resposta para a capacidade adsorptiva utilizando as partículas de quitosana como adsorvente. a) interação Temperatura x Quitosana; b) interação Temperatura x pH e c) interação Quitosana x pH.

Analisando os efeitos de interação, pode-se observar na Figura 18a que a capacidade adsorptiva aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição do pH. A figura 18b mostra que a capacidade adsorptiva sofre pouca influência da temperatura para um nível de menor pH. A Figura 18c mostra que a maior capacidade adsorptiva foi obtida para os menores níveis de quitosana e pH, como observado para os resultados da Tabela 9, sendo a condição 5 com a melhor capacidade de remoção do corante.

A partir dos dados obtidos com os experimentos e do programa *Software Statistica for Windows* versão 6.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva (q) das partículas de quitosana para o corante reativo preto, para as três variáveis estudadas (Equação 21).

$$q = 22,14 - 4,32P - 14,56Q + 2,46T + 2,29PQ + 1,31PT - 2,44QT - 1,28PQT \text{ (Eq. 25)}$$

Sendo: P o efeito do pH; Q o efeito da quitosana; T o efeito da temperatura; PQ o efeito da interação pH x quitosana; PT o efeito da interação pH x temperatura; QT o efeito da interação quitosana x temperatura; PQT o efeito da interação pH x quitosana x temperatura.

A Figura 19 apresenta a correlação entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo.

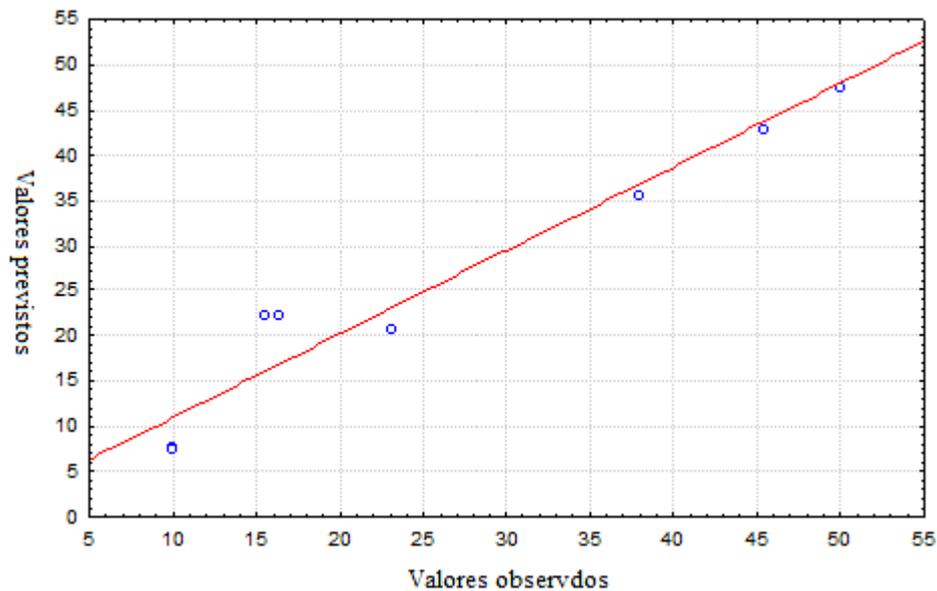


Figura 19 - Correlação entre os valores previstos e os valores obtidos experimentalmente

Pode-se observar pela Figura 19 que existe uma alta correlação entre valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo.

5.3.2 Membranas de quitosana

A matriz do planejamento fatorial 2^3 aplicado ao experimento, juntamente com a capacidade adsorptiva calculada a partir dos dados obtidos nos ensaios utilizando a quitosana em forma de membranas como adsorvente, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Matriz do planejamento com capacidade adsortiva e percentual de remoção para as membranas de quitosana

Ensaio	pH	Quiosana (g)	Temperatura	q (mg.g ⁻¹)	Remoção
1	-1 (3)	-1 (0,1)	-1 (30)	49,37	98,76
2	+1 (5)	-1 (0,1)	-1 (30)	22,98137	64,59
3	-1 (3)	+1 (0,5)	-1 (30)	9,993789	98,57
4	+1 (5)	+1 (0,5)	-1 (30)	9,900621	49,50
5	-1 (3)	-1 (0,1)	+1 (50)	37,98137	97,76
6	+1 (5)	-1 (0,1)	+1 (50)	9,987578	57,57
7	-1 (3)	+1 (0,5)	+1 (50)	9,987578	96,39
8	+1 (5)	+1 (0,5)	+1 (50)	15,49689	51,12
9	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	16,27329	48,01
10	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	8,00	41,80
11	0 (4)	0 (0, 3)	0 (40)	6,96	44,35

Os efeitos principais e as suas interações de 2 e 3 fatores, foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o *Software Statistica for Windows* versão 6.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederam a 1,58 (valor de $t \times$ desvio padrão das replicatas do ponto central). A Tabela 12 apresenta os efeitos e suas estimativas.

Tabela 12 - Efeitos principais e de interação calculados para as membranas de quitosana com seus respectivos erros padrão

Efeito	Estimativa
Média Global	19,21 ± 0,15
EFEITOS PRINCIPAIS	
pH (P)	- 11,65 ± 0,36
Quitosana (Q)	- 32,45 ± 0,36
Temperatura (T)	- 1,02 ± 0,36
EFEITOS DE INTERAÇÃO	
pH x Quitosana (PQ)	6,93 ± 0,36
pH x Temperatura (PT)	- 0,64 ± 0,36
Quitosana x Tempertura (QT)	0,98 ± 0,36
pH x Quitosana x Temperatura (PQT)	0,84 ± 0,36

Uma vez que os valores absolutos dos efeitos principais de pH e quitosana excederam 1,58, eles são considerados estatisticamente significantes a um nível de confiança de 95%. Já para os efeitos secundários, apenas a interação pH e quitosana é considerada estatisticamente significativa a um nível de confiança de 95%. A significância estatística dos fatores principais e suas interações pode ser melhor visualizada por meio da carta de Pareto apresentada na Figura 20.

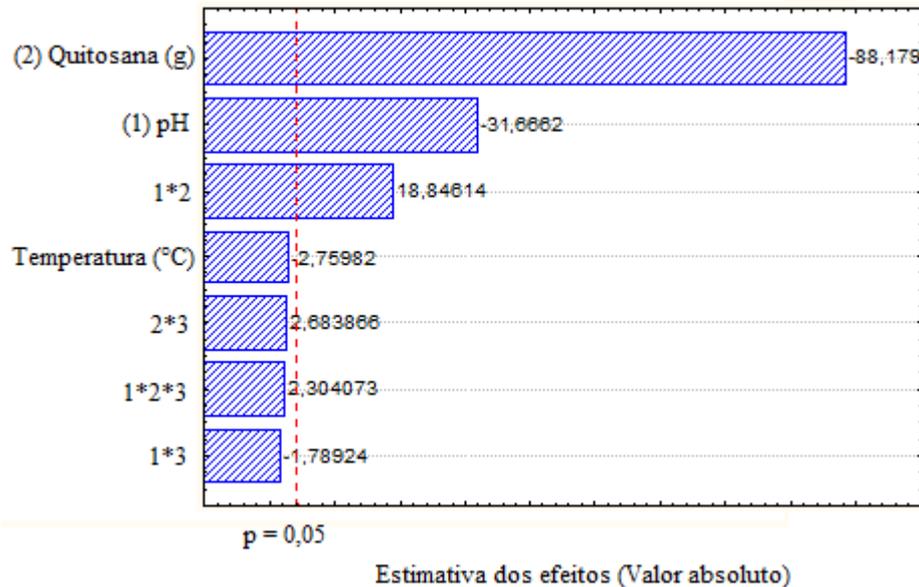


Figura 20 - Carta de Pareto para as membranas de quitosana (Erro puro 0,05)

Os efeitos principais massa de quitosana e pH foram os mais importantes dentre os efeitos, sendo ambos negativos, ou seja, uma diminuição na massa de quitosana e no pH leva a um aumento da capacidade adsorptiva e do percentual de remoção do corante. O efeito principal temperatura apresentou valor negativo, sendo estatisticamente insignificante. De acordo com Li *et. al.* (2014), uma redução da capacidade de adsorção em função do aumento da temperatura indica um processo de adsorção exotérmico.

As superfícies de respostas referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos são apresentadas na Figura 21.

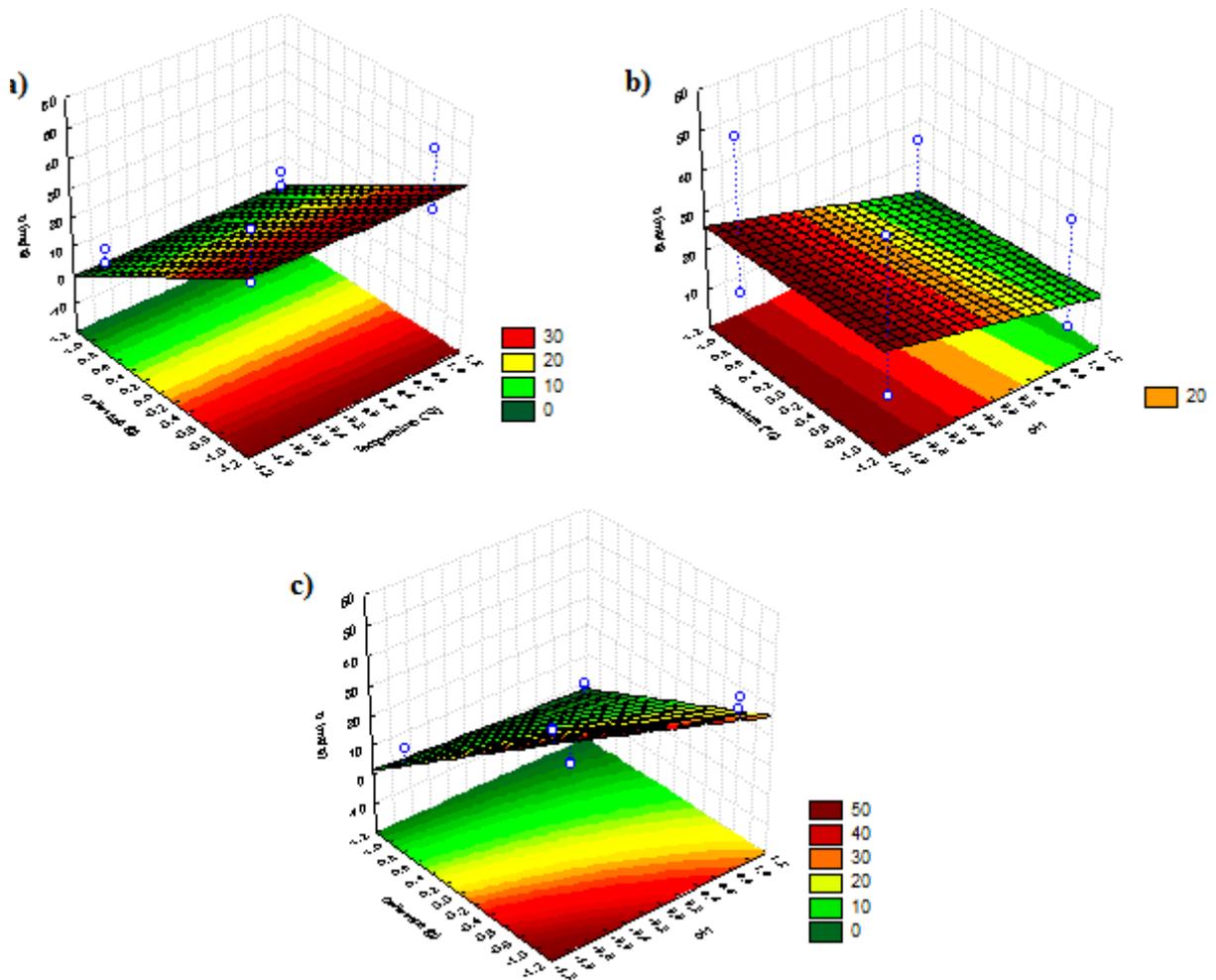


Figura 21 - Superfície de resposta para a capacidade adsortiva utilizando membranas de quitosana como adsorvente. a) interação Temperatura x Quitosana; b) interação Temperatura x pH e c) interação Quitosana x pH.

Analisando os efeitos de interação, pode-se observar na Figura 21a que a capacidade adsortiva sofre pouca influência da temperatura para um menor nível de quitosana. O mesmo resultado se repete para um menor nível de pH (Figura 21b). A Figura 21c mostra que a maior capacidade adsortiva foi obtida para os menores níveis de quitosana e pH, assim como observados para as partículas de quitosana.

A partir dos dados obtidos com os experimentos e do *Software Statistica for Windows* versão 6.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsortiva (q) das membranas de quitosana para o corante reativo preto, para as três variáveis estudadas (Equação 25).

$$q = 19,21 - 5,82P - 16,22Q - 0,51T + 3,46PQ - 0,33PT + 0,49QT + 0,42PQT \quad (Eq. 26)$$

Sendo: P o efeito do pH; Q o efeito da quitosana; T o efeito da temperatura; PQ o efeito da interação pH x quitosana; PT o efeito da interação pH x temperatura; QT o efeito da interação quitosana x temperatura; PQT o efeito da interação pH x quitosana x temperatura.

A Figura 22 apresenta a correlação entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo.

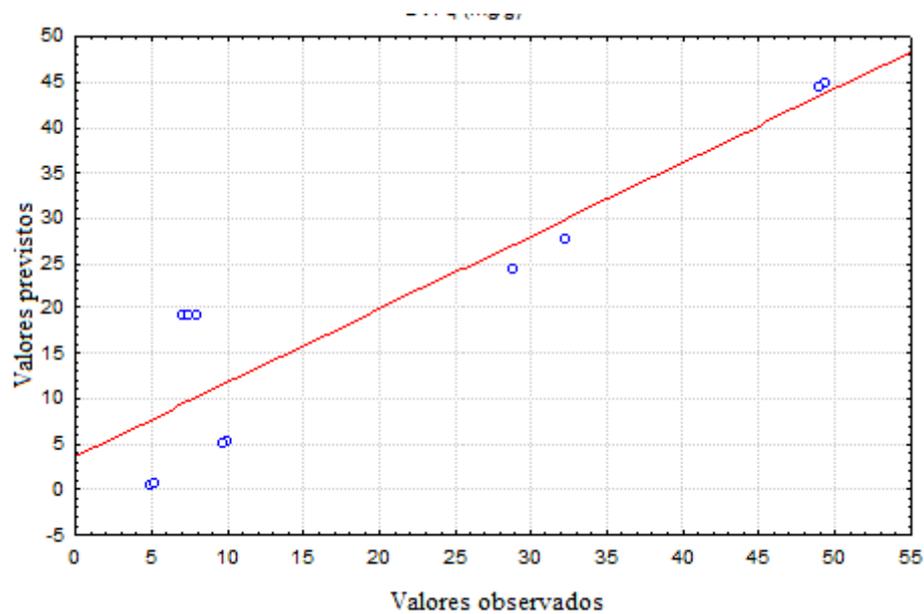


Figura 22 - Correlação entre os valores previstos e os valores obtidos experimentalmente

Pode-se observar pela Figura 22 que existe uma alta correlação entre valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo.

5.3.3 Esferas de quitosana

A matriz do planejamento fatorial 2^2 aplicado ao experimento, juntamente com a capacidade adsorptiva calculada a partir dos dados obtidos nos ensaios utilizando a quitosana em forma de esferas como adsorvente, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Matriz do planejamento com capacidade adsortiva e percentual de remoção para as esferas de quitosana

Ensaio	pH	Quitosana (g)	q (mg.g ⁻¹)	Remoção
1	-1 (3)	-1 (0,1)	4,77	9,55
2	+1 (5)	-1 (0,1)	22,98137	7,70
3	-1 (3)	+1 (0,5)	9,993789	28,00
4	+1 (5)	+1 (0,5)	9,900621	0
5	0 (4)	0 (0,3)	37,98137	2,89
6	0 (4)	0 (0,3)	9,987578	2,93
7	0 (4)	0 (0,3)	9,987578	4,12
			15,49689	
			16,27329	

Os resultados obtidos mostram que a maior capacidade de adsorção obtida na remoção do corante reativo preto utilizando esferas de quitosana foi 4,77mg.g⁻¹. Este resultado é considerado muito baixo quando comparado a resultados relatados na literatura.

Vakili et. al. (2015) estudaram a adsorção do corante reativo azul em esferas de quitosana. Foram preparadas esferas de hidrogel de quitosana usando uma solução do biopolímero preparada por dissolução de flocos de quitosana (2 g) em 100 mL de uma solução 1% (v/v) de ácido acético. Para preparar os grânulos de quitosana/3-aminopropyltriethoxysilane, as quantidades desejadas foram vertidas em 200 ml de água destilada contendo esferas do adsorvente. Os autores obtiveram como capacidade de adsorção das esferas modificadas 433,77 mg.g⁻¹ e das não modificadas 317,23 mg.g⁻¹.

Os estudos posteriores ao planejamento fatorial, para as esferas de quitosana utilizadas neste estudo, foram descontinuados devido à inviabilidade demonstrada para o adsorvente no estudo do planejamento fatorial.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.4.1 Cinética para as partículas de quitosana

Foi verificada a evolução cinética do processo de adsorção do corante reativo preto em contato com a quitosana na forma de partículas. O estudo foi realizado na temperatura de 30° C, por um período de 250 minutos, e pode ser observado na Figura 23.

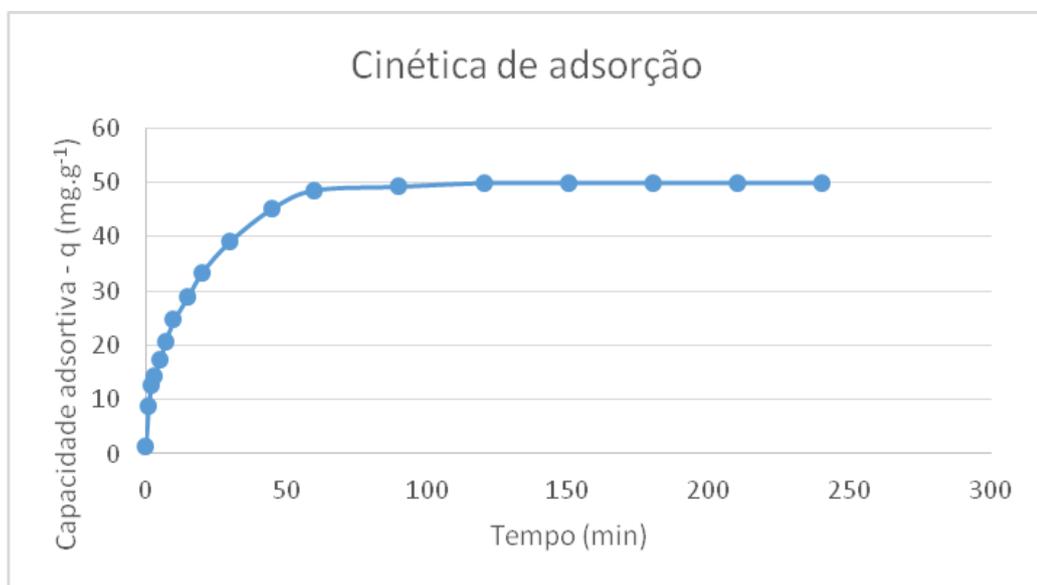


Figura 23 - Evolução cinética da adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana

Observa-se que o processo apresenta uma alta capacidade de adsorção (50 mg.g^{-1}), sendo o equilíbrio alcançado por volta de 60 minutos. Este fato se deve, principalmente, à presença de um elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente e o alcance do equilíbrio de adsorção em curto intervalo de tempo o que é um indicativo de um adsorvente eficiente.

Para a definição do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana, foram testados os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula apresentados na Figura 24.

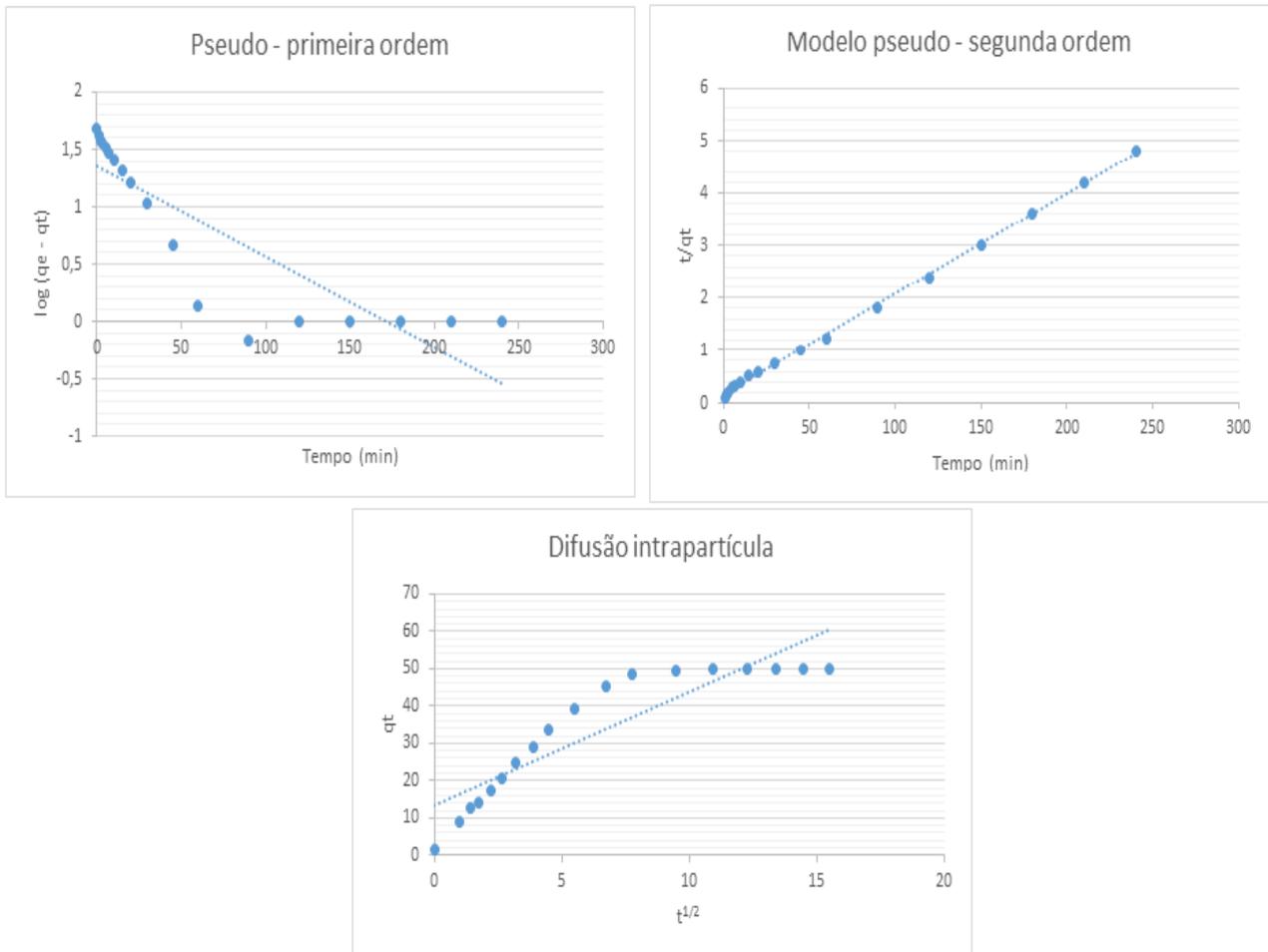


Figura 24 - Ajuste da cinética de adsorção aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intrapartícula

A validade dos modelos cinéticos é dada pela adequação dos dados experimentais aos mesmos, representada pela sua linearidade. O melhor ajuste cinético para o estudo de adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana foi obtido com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, conforme mostrado na Figura 24. As constantes calculadas para os três modelos são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Intrapartícula		
K_1 (min)	q_e (mg.g)	r^2	K_2 (g/mg.min ^{1/2})	q_e (mg/g)	r^2	K_{in} (mg/g.min)	C (mg/g)	r^2
0,0079	3,86	0,746	0,0022	52,35	0,999	3,06	13,19	0,816

Observando-se os dados apresentados na Tabela 13, confirma-se a melhor correlação da cinética de adsorção ao modelo pseudo-segunda ordem. Este é o modelo que apresenta também uma capacidade de adsorção bem próxima a experimental com um pequeno tempo de adsorção. A adequação da cinética de adsorção a este modelo prediz que o processo é controlado por meio do compartilhamento de elétrons ou por forças covalentes através da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (LI *et al.*, 2014).

5.4.2 Cinética para as membranas de quitosana

Foi verificada a evolução cinética do processo de adsorção do corante reativo preto em contato com a quitosana na forma de membranas. O estudo foi realizado na temperatura de 30° C, por um período de 250 minutos, e pode ser observado na Figura 25.

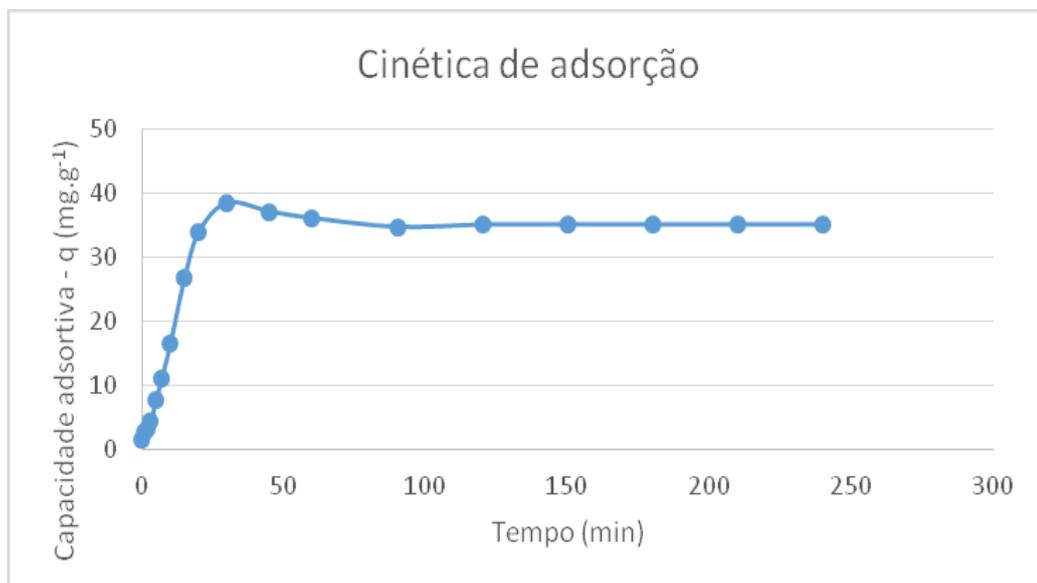


Figura 25 - Evolução cinética da adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana

Observa-se que o processo apresenta uma alta capacidade de adsorção (maior que 30 mg.g⁻¹), sendo o equilíbrio alcançado por volta de 90 minutos. Apesar dos bons resultados apresentados pelas membranas de quitosana, a capacidade de adsorção e o tempo de equilíbrio são bem menores quando comparados com os resultados obtidos com as partículas de quitosana. Este fato se deve, principalmente, à redução no número de sítios de adsorção

disponíveis na superfície do adsorvente, o que pode ser comprovado pela observação das eletromicrografias do adsorvente (Figura 14).

Para a definição do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana, foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula apresentados na Figura 26.

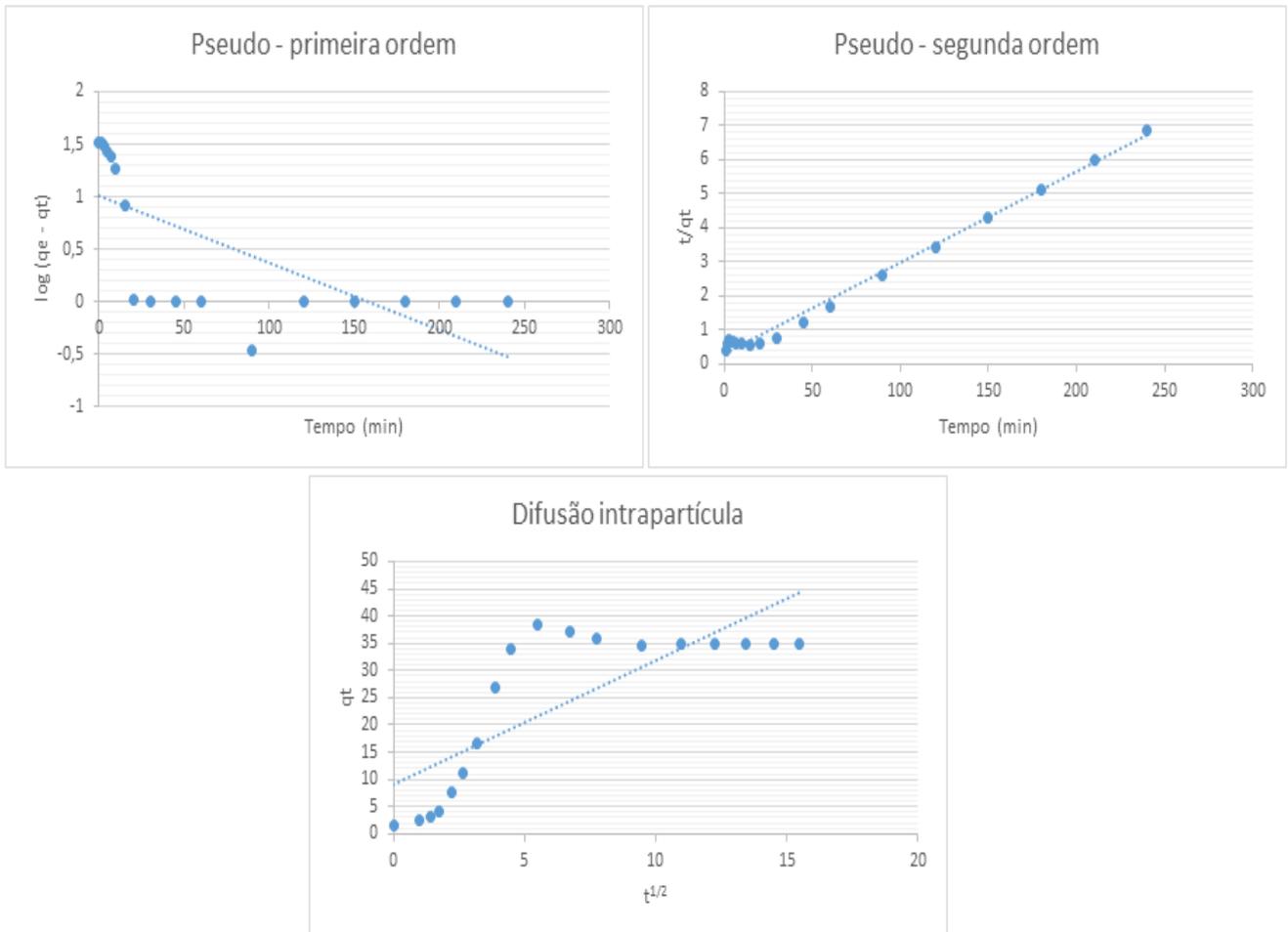


Figura 26 - Ajuste da cinética de adsorção aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intrapartícula

A validade dos modelos cinéticos é dada pela adequação dos dados experimentais aos mesmos, representada pela sua linearidade. O melhor ajuste cinético para o estudo de adsorção do corante reativo preto em membranas de quitosana foi obtido com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, conforme mostrado na Figura 26. As constantes calculadas para os três modelos são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo preto em membranas de quitosana

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Intrapartícula		
K_1 (min)	q_e (mg/g)	r^2	K_2 (g/mg.min ^{1/2})	q_e (mg/g)	r^2	K_{in} (mg/g.min)	C (mg/g)	r^2
0,0064	2,73	0,459	0,0023	37,31	0,992	2,28	9,03	0,623

Observando-se os dados apresentados na Tabela 15, confirma-se a melhor correlação da cinética de adsorção ao modelo pseudo-segunda ordem. Este é o modelo que apresenta também capacidade de adsorção bem próxima a experimental com pequeno tempo de adsorção. A adequação da cinética de adsorção a este modelo prediz que o processo é controlado por meio do compartilhamento de elétrons ou por forças covalentes através da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (LI *et al.*, 2014).

Este resultado corrobora com os obtidos por Saha *et al.* (2011), que também estudou a adsorção corante reativo preto em quitosana e obteve ajustes de r^2 iguais a 0,999 para a cinética de pseudo-segunda ordem em diferentes condições de pH, concentração inicial de corante e temperatura.

Comparando-se os resultados apresentados com os obtidos para as partículas, confirma-se um processo de adsorção com menor capacidade de adsorção e maior tempo de equilíbrio para as membranas de quitosana. A capacidade de adsorção no equilíbrio calculada para as membranas foi 28% menor que para as partículas de quitosana.

5.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

5.5.1 Equilíbrio para as partículas de quitosana

A fim de descrever o mecanismo de adsorção para as partículas de quitosana, foram utilizados os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo a adequação aos modelos determinada pelos coeficientes angulares e lineares das equações linearizadas, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo preto em partículas de quitosana

Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich		
	Q_{sat}	K_L	r_L	r^2	K_F	$1/n$	r^2
30	93,46	0,03	0,25	0,935	4,05	0,32	0,943
40	94,34	0,48	0,02	0,964	4,80	0,23	0,831
50	92,59	36,00	0,0003	0,991	6,75	0,16	0,893

Os resultados dos ajustes mostraram que o modelo de Langmuir apresentou melhores coeficientes de correlação em relação ao modelo de Freundlich. O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Este modelo foi desenvolvido presumindo que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres (ELSHERBINY, 2013; HASSAN, 2015).

Este resultado corrobora com os obtidos por Saha *et al.* (2011), que também estudou a adsorção corante reativo preto em quitosana e obteve ajustes de r^2 iguais a 0,999 para a isoterma de Langmuir em quatro temperaturas de estudo (33, 40, 45 e 50 °C).

Pode-se observar que para todas as temperaturas, os valores de r_L para a adsorção do corante preto reativo em partículas de quitosana encontram-se entre 0 e 1, o que indica ser uma adsorção favorável em todas as temperaturas de estudo (LI *et al.*, 2014). Verifica-se também uma pequena diminuição na capacidade máxima de adsorção à medida que se aumenta a temperatura, isso pode ser devido ao aumento das interações da água com o corante reativo preto, dificultando a sua adsorção aos sítios do adsorvente, uma vez que, conforme reportado por Saha *et al.* (2011) e Kumar (2000) a temperatura não afeta significativamente a performance descoloração em quitosana.

No quadro a seguir (Quadro 1), pode ser verificado um comparativo realizado com a capacidade de adsorção obtidas neste estudo para as partículas de quitosana e as relatadas na literatura obtidas com adsorventes alternativos e com o carvão ativado, quando em contato com corantes aniônicos.

Quadro 1 – Comparativo entre a capacidade máxima de adsorção obtida para as partículas de quitosana e as relatadas na literatura para adsorventes alternativos.

Adsorvente	Corante	Q _{máx}	Referência
Caolinita	Procion brilhante vermelho	12,92	RAHMANA; URABEB e KISHIMOTOB, 2013.
Quitina	Remazol Black	92,00	GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2015.
Carvão ativado	Remazol Black	59,00	FOOK e HAMEED, 2010.
Nanotubos de carbono	Vermelho ácido 183	49,2	WANG <i>et al.</i> , 2012.
Nanocompósitos magnéticos de quitosana	Vermelho ácido 2	90,00	KADAM e LEE, 2015.
Argila haloisita	Laranja direto	7,75	CHAARI; MOUSSI e JAMOSSI, 2015.
Partículas de quitosana	Reativo preto	94,34	Este estudo.

Os dados apresentados no Quadro 1 mostram que as partículas de quitosana possuem uma maior capacidade de adsorção quando comparadas com adsorventes alternativos utilizados na adsorção de corantes aniônicos. A capacidade máxima de adsorção apresentada pelas partículas de quitosana se mostrou maior até que a do carvão ativado obtida por FOOK e HAMEED (2010) um importante e muito utilizado adsorvente para aplicações industriais.

5.5.2 Equilíbrio para as membranas de quitosana

A fim de descrever o mecanismo de adsorção para as membranas de quitosana foram utilizados os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo a adequação aos modelos determinada pelos coeficientes angulares e lineares dos gráficos lineares, como apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo preto em membranas de quitosana

Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich		
	Q_{sat}	K_L	r_L	r^2	K_F	$1/n$	r^2
30	38,02	0,03	0,25	0,794	1,04	1,37	0,972
40	30,67	0,05	0,18	0,762	1,16	1,35	0,911
50	27,85	0,12	0,08	0,474	1,82	1,58	0,983

Os resultados dos ajustes mostraram que o modelo de Freundlich apresentou melhores coeficientes de correlação em relação ao modelo de Langmuir. Esse modelo de isoterma é uma equação empírica baseada na sorção em superfícies heterogêneas, com uma ocupação exponencial de sítios ativos. A isoterma de Freundlich supõe que os sítios de adsorção mais energéticos são ocupados prioritariamente e que ocorre a diminuição da intensidade das interações com o aumento progressivo da ocupação dos sítios de adsorção (RUSHDI; BASSAM e ALA'A, 2011).

O fator n está relacionado com a heterogeneidade do adsorvente e quanto menor, mais heterogênea é a superfície. O valor de n apresentado pelas membranas de quitosana coincide com as eletromicrografias observadas para as mesmas (Figura 14), evidenciando uma superfície heterogênea. O valor de n maior que 1 ($1 < n < 10$) indica que a adsorção é favorável, portanto, como os valores obtidos para as membranas encontram-se abaixo de 1, o processo de adsorção do corante reativo preto neste adsorvente não é favorável e diminui com o aumento da temperatura. Esse fato pode ser ratificado quando observa-se o planejamento fatorial desenvolvido para as membranas de quitosana (Figura 20), o qual mostra a influência da temperatura como um fator insignificante estatisticamente e negativo, ou seja, quanto menor a temperatura, melhor o processo de adsorção para membranas.

Este resultado está de acordo com o observado por Saha *et al.* (2011) e Kumar (2000), que relataram que a temperatura não afeta significativamente a performance de descoloração em quitosana. Foi observada uma redução da capacidade de adsorção de 26,04 para 25,58 $mg.g^{-1}$ ao se modificar a temperatura de 33 para 50 °C (SAHA *et al.*, 2011)

A capacidade máxima de adsorção obtida para as membranas de quitosana foi de 38,02 $mg.g^{-1}$. Este valor é menor que o apresentado pelas partículas de quitosana neste trabalho, no entanto, é maior que o resultado obtido para alguns adsorventes alternativos (Argilas) quando em contato com corantes aniônicos como pode ser observado no Quadro 1.

5.6 TERMODINÂMICA

A partir dos parâmetros termodinâmicos torna-se possível determinar a direção na qual os processos físicos e químicos ocorrem, sendo os mesmos diretamente relacionados com a troca de calor e a espontaneidade do sistema. Os parâmetros calculados para as partículas e membranas de quitosana são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Parâmetros Termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG e K_L para as partículas de quitosana

Temperatura (°C)	K_L (L/g)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ .mol ⁻¹)
30	2,02	- 1,77	- 14,91	49,92
40	2,26	- 2,12		
50	43,83	- 10,15		

Tabela 19 - Parâmetros Termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG e K_L para as membranas de quitosana.

Temperatura (°C)	K_L (L/g)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ .mol ⁻¹)
30	3,68	- 3,28	- 5,98	21,08
40	7,48	- 5,24		
50	12,48	- 6,78		

Ambos os processos de adsorção (partículas e membranas) apresentaram energia livre (ΔG) e entalpia (ΔH) negativos e entropia (ΔS) positiva.

O valor de ΔS positivo indica o aumento do grau de liberdade do sistema, sugerindo aleatoriedade na interface sólido / líquido. O valor negativo ΔH mostra que a adsorção é exotérmica, ou seja, ocorre com a liberação de energia. O valor negativo ΔG demonstra que a adsorção do corante reativo preto é espontânea em ambos os adsorventes e que o sistema não está obtendo energia a partir de qualquer fonte externa (DEMARCHI; CAMPOS e RODRIGUES, 2013).

Valores de ΔG entre 0 e 20 KJ/mol indicam que o processo de adsorção é comandado por fisissorção. Uma vez que o valor absoluto de ΔG aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção do corante reativo em partículas e membranas de quitosana é favorável à altas temperaturas, no entanto, o aumento da entalpia é mais sutil nas membranas que nas partículas de quitosana. Aumentos na temperatura provocam o aumento da mobilidade das moléculas fazendo com que elas escapem da fase sólida para a fase líquida e, dessa forma, a quantidade de corante adsorvida diminui. Por tanto, temperaturas mais elevadas que as utilizadas neste experimento podem diminuir a capacidade de adsorção das membranas (LI *et al.*, 2014).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, conclui-se que a quitosana nas formas de partículas e membranas podem ser consideradas bons adsorventes para serem aplicadas no tratamento de efluentes têxteis, apresentando capacidades adsorptivas maiores que 90 mg.g^{-1} e percentuais de até 100% de remoção.

As análises micrográficas demonstraram que as partículas apresentaram uma superfície mais heterogênea e em camadas, quando comparadas aos demais adsorventes, fato este que pode ser associado ao grande percentual de remoção e capacidade adsorptiva apresentados por este adsorvente.

O estudo estatístico mostrou uma diferença significativa entre os dois adsorventes estudados nesta etapa do trabalho, partículas e membranas. Enquanto a temperatura se mostrou um fator estatisticamente significante, com influência positiva, para as partículas de quitosana, para as membranas esse fator se mostrou estatisticamente insignificante, indicando a não dependência da temperatura para este adsorvente.

A adsorção nos dois adsorventes obedece à uma cinética de pseudo-segunda ordem, se ajusta à isoterma de Langmuir e se mostra ser um processo termodinamicamente espontâneo.

A aplicação da quitosana no tratamento de efluentes têxteis pode ser considerada uma alternativa eficiente contribuindo para a redução dos impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado de tais efluentes.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; Physical Chemistry of Surfaces. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- ALLEN, S.J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P.A. Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 101–109, 2005.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2013.
- AMORIM, R.V.S.; CAMPOS-TAKAKI, G.M.; LEDINGHAM, W.M. Screening of chitin deacetylase from Mucoralean strains (Zygomycetes) and its relationship to cell growth rate. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, p. 19-23, 2005.
- ANJOS, F. S. C. **Filmes e beads à base de quitosana: incorporação de compostos luminescentes e estudos de interações hospedeiro-hóspede**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2005.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337–346, 2008.
- ARNAUD, T. M. S. **Caracterização e aplicação da quitosana nos processos de remineralização do esmalte dentário**. 2008. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2008.
- BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R. F.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. M. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casaca de arroz. **Dynamis Revista Tecno-científica**, n.2, v. 15, p. 1-6, 2009.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Out/Dez – 1999.
- BERGER, L. R. R.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD-ARNAUD, T. M.; ALCANTARA, S. R. C.; SILVA, A. C.; SILVA, A. M.; NASCIMENTO, A. E.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Green Conversion of Agroindustrial Wastes into Chitin and Chitosan by *Rhizopus arrhizus* and *Cunninghamella elegans* Strains. **International Journal of Molecules Science**, v. 15, p. 9082-9102, 2014.
- BERGUER, L. R. R. 2013. **Produção, Caracterização e Aplicação na Remoção de Metais Pesados de Quitina e Quitosana Isoladas de *Rhizopus arrhizus* e *Cunninghamella elegans***. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas), Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife – PE, 2013.

BESSA-JUNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Actapesca**, v. 1, n. 1, p. 13-28, 2013.

BLANCO, J.; TORRADES, F.; DE LA VARGA, M.; GARCIA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394–399, 2012.

CAO, C.; XIAO, L.; CHEN, C.; SHI, X.; CAO, Q.; GAO, L. In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology**, v. 260, p. 90–97, 2014.

CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção do corante comercial Reativo Azul 5G utilizando Macrófita *Salvinia* sp.** 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Toledo - PR, 2010.

CHAARI, I.; MOUSSI, B.; JAMOSSI, F. Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 720 e 727, 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora moderna, São Paulo, 1981.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Londres. 190 p, 1999.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2005.

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**, v. 33, p. 399–447, 2008.

DASGUPTA J.; SIKDER J.; CHAKRABORTY S.; S. CURCIO; E. DRIOLI. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**. v.147 p. 55-72, 2015.

DEMARCHI, C. A; CAMPOS, M.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe(III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1350–1358, 2013.

DEMARCHI, C. A; CAMPOS, M.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe(III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1350–1358, 2013.

DEMIRBAS, E.; NAS, M. Z. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. **Desalination**, v. 243, p. 8–21, 2009.

DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Química Nova**, Vol. 31, No. 1, 160-163, 2008.

DUTRA, H. S. R. **Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H₂O₂/UV**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de ciência exatas e tecnológica, Departamento de Engenharia civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2010.

ELLOUZE, E.; TAHRI, N.; AMAR, R. B. Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. **Desalination**, v. 286, 16–23, 2012.

ELSHARBINY, A. S. Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: Stopped-flow measurements. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 56–62, 2013.

EI-ZAWAHRY, M. M.; ABDELGHAFAR, F.; ABDELGHAFAR, R. A.; Ahmed G. HASSABO, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 507–515, 2016.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK - GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption Mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 403, p. 69– 78, 2012.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, p. 74–81, 2011.

ESQUERDO, V. M.; CADAVAL JÚNIOR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. 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.

ESQUERDO, V. M.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. 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.

FERREIRA, P. C. **Estudos de adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. 149 f. Dissertação (Mestrado em Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas – IPEN, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2011.

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

FRANCO, L.O.; STAMFORD, T.C.M.; STAMFORD, N.P.; CAMPOS-TAKAKI, G.M. Cunninghamella elegans (IFM 46109) como fonte de quitina e quitosana. **Revista Analytica**, v. 3, n.10, p. 40-44, 2005.

FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; DE SOUZA, M. T. F.; GERALDINO, H. C. L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVORO, S. L.; GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 538–544, 2015.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, p. 22–30, 2011.

GOK, O.; OZCAN, A. S.; OZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5439–5443, 2010.

GOMES, B. L. **Adsorção dos corantes têxteis Vermelho BSB, Vermelho trifix e Azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Instituto de ciências exatas e biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2010.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil alarajado remazol 3r utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cyanoguanidine-crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 425–430, 2015.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para reticulação de quitosana. *Química nova*, v. 34, n. 7, p. 1215 – 1223, 2011.

GONZÁLEZ, J. A.; VILLANUEVA, M. E.; PIEHL, L. L.; COPELLO, G. J. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: Adsorption and desorption study. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 41–48, 2015.

GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. Produção de esferas de quitosana. Meio para interação com metais em fase aquosa. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. Edição n° 33, Julho/Dezembro, 2004.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69–77, 2013.

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

HALDORAI, Y.; SHIM, J. J. An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 447–453, 2014.

HASSAN, M. S. Removal of reactive dyes from textile wastewater by immobilized chitosan upon grafted Jute fibers with acrylic acid by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 115, p. 55–61, 2015.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FOSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v.17, p.71-77, 1996.

KADAM, A. A.; LEE, D. S. Glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanocomposites: Reduction precipitation synthesis, characterization, and application for removal of hazardous textile dyes. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 563–567, 2015.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; AÇIS, L.; HASSANI, Ö.; KIRANS, A.; AN, M.; YIKILMAZ, K. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of Remazol Red RB adsorption from aqueous solution by modified clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 2726 e 2739, 2013.

KASSAI, M. R.; ARUL. J.; CHARLET, C. Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship for Chitosan. **Journal of Polymer Science Part-B-Polymer Physics**. v. 38, p. 2591-2598, 2000.

KIMURA, I. R. 2001. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 200 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2001.

KUMAR, M. N.V. R. A Review of Chitin and Chitosan Applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KYZAS, G. Z., BIKIARIS, D. N., & LAZARIDIS, N. K. Low-swelling chitosan derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. **Langmuir**, 24, 4791–4799, 2008.

LAGERGREN, S. Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska. Vetenskapsakad. Handlingar**, v.24, p. 1-39, 1898.

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

LARA, E. A.; DAMAS, B. S.; MIRANDA, A. M.I.; CLAR, I. M.I. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209– 210, p.492– 500, 2012.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; SOARES, A. F. S.; TORQUETTI, Z. S. C. **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. 1. ed., v. 1, 356 p. Belo Horizonte: Segrac, 2002.

LI, Y.; SUN, J.; DU, Q.; ZHANG, L.; YANG, X.; WU, S. Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 755–761, 2014.

LI, Y.; SUN, J.; DU, Q.; ZHANG, L.; YANG, X.; WU, S.; XIA, Y.; WANG, Z.; XIA, L.; CAO, A. Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 755–761, 2014.

LI, Q.; YUE, Q.; SUN, H.; SU, Y.; GAO, B. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite, **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1601–1611, 2010.

LOURENÇO, N. D.; FRANCA, R. D. G.; MOREIRA, M. A.; GIL, F. N.; VIEGAS, C. A.; PINHEIRO, H. M. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 57–63, 2015.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013.

MAGHAMI, G. G.; ROBERTS, G. A. F. Evaluation of the viscosimetric constants for chitosan. **Makromolekulare Chemie**, v. 189, n. 1, p. 195-200, 1988.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)**, 2014.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446–1456, 2011.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n° 3, p. 419–429, 2013.

PATHAK, V. V.; KOTHARI, R.; CHOPRA, A. K.; SINGH, D. P. Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 270 e 277, 2015.

POON, L.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Chitosan-gluteraldehyde copolymers and their sorption properties. **Carbohydrate Polymers**, 109, 92 – 101, 2014.

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B.; JÖNSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 52–60, 2015.

RAHMANA, A.; URABEB, T.; KISHIMOTO, N. Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. **Procedia Environmental Sciences**, v. 17, p. 270 – 278, 2013.

RÊGO, T. V.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 27–33, 2013.

RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M. Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration technique for dye removal and water reuse in textile effluents. **Desalination**, v. 252, p. 53–59, 2010.

ROJAS, G. *et al.* Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 31–36, 2005.

RUSHDI, I. Y.; BASSAM, E.; ALA'A, H. A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p.1143 – 1143, 2011.

RUSHDI, I. Y.; BASSAM, E.; ALA'A, H. A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p.1143 – 1143, 2011.

SAHA, T. K.; BHOUMIK, N. C.; KARMAKER, S.; AHMED, M. G.; ICHIKAWA, H.; FUKUMORI, Y. Adsorption Characteristics of Reactive Black 5 from Aqueous Solution onto Chitosan. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 10, p. 984–993, 2011.

SANLIER, S. H.; AK, G.; YILMAZ, H.; OZBAKIR, G.; CAGLIYAN, O. Removal of textile dye, direct red 23, with glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan beads. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, v.43, p. 163–176, 2013.

SANTOS, J. E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, EDWARD R.; FILHO, S.C.; CAVALHEIRO, E.TG. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, 13, 4, 242–249, 2003.

SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 291, p. 74–82, 2015.

SIGNINI, R.; DESBRIÈRESB, J.; CAMPANA-FILHO, S. P. **Carbohydrate Polymers**, 43, 351 – 357, 2000.

SILVA, H.S.R.C.; SANTOS, K.S.C.R.; FERREIRA, E.I.; Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, p. 776, 2006.

SITE G1, 2012. Disponível em: <http://g1.globo.com/sao-paulo/vc-no-g1-sp/noticia/2012/11/poluicao-deixa-corrego-com-agua-colorida-na-zona-leste-de-sao-paulo.html>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2013 às 20:00 horas.

SOLTANI, R. D. C.; KHATAEE, A. R.; SAFARI, M.; JOO, S. W. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 383 e 391, 2013.

STROHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-xacta**, v. 5, n. 1, p. 27-37, 2012.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 306-312, 2005.

VAKILI, M. T.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 2014

VAKILI, M. T.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; IBRAHIM, M. K.; ABDULLAH, A. Z. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 89–96, 2015.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B.; GHOLAMI, Z. Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Hexadecylamine for Improved Reactive Blue 4 Adsorption. **Carbohydrate Polymers**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.017>

VON SPERLING. M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: 4. Ed. – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 81 p. 2007.

WANG, S.; NG, C. W.; WANG, W.; LI, Q.; HAO, Z., Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes, **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 34–40, 2012.

ZHU, H. Y.; FU, Y. Q.; JIANG, R.; YAO, J.; LIU, L.; CHEN, Y. W.; XIAO, L.; ZENG, G. M. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosanmodified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 285P, p. 865– 873, 2013.