



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

APLICAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE CORANTES
ALIMENTÍCIOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

TATIANE VIEIRA RÊGO

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIRA PINTO

Orientador

PROF. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO

Co-orientador

RIO GRANDE, RS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

APLICAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE CORANTES
ALIMENTÍCIOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

TATIANE VIEIRA RÊGO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
título de mestre em Engenharia e
Ciência de Alimentos.

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIRA PINTO

Orientador

PROF. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO

Co-orientador

RIO GRANDE, RS

2014

Ficha Catalográfica

--

Dedico este trabalho a minha
família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus

Que eu jamais me esqueça de que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois, vida é construída nos sonhos e concretizada no amor. Chico Xavier

Aos meus pais Airton e Jurema

Foram e são meus primeiros professores, mestres. Deram-me a vida e ensinaram-me que educação, valores morais, responsabilidade, humildade, honestidade e respeito se ensinam em casa.

Obrigado pelo apoio, carinho, atenção e recursos financeiros que me deram. Se não fosse o amor e a união de vocês eu jamais estaria aqui.

Airton (velho) e Jurema (velha) quero dizer obrigada e amo vocês.

O meu irmão Rômulo

Obrigada por me apoiar sempre, apesar da distância sempre te ajudarei e te amarei.

Aos meus tios Paulo e Mara

Mesmo não sendo meus dindos sempre me apoiaram e me aconselharam como se fossem. Tio obrigada pelos ensinamento durante os anos que trabalhamos juntos e obrigada por me convencer de que eu tinha nascido pra ser professora, que eu sabia ensinar, tudo começou ali quando dei minha primeira aula particular de matemática. Amo vocês.

Aos meus õdindosõ Ademir e Magda

Obrigada pelas palavras e incentivos durante a minha caminhada que apenas está no meio do caminho. Dindo jamais me esquecerei de suas palavras no dia da minha formatura. Obrigada por ter orgulho de mim.

As amigas irmãs Katira, Renata, Jessica, Bruna B, Bruna M, Rosiele, Juliana, Silvia.

Obrigada por fazerem parte da minha vida, por me fazerem rir e por me oferecerem um ombro amigo quando eu precisava chorar, vocês têm grande contribuição durante essa minha caminhada. Vou levar vocês no coração para onde eu for.

Aos amigos Priscila, Pedro e Deniser

Acolheram-me em seu lar sem me conhecer quando mais necessitei. Receberam-me de braços abertos e ensinaram muitas coisas entre elas a ajudar ao próximo, pois, sempre que precisarmos alguém irá nos ajudar, amo vocês.

Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Agradeço por ter me recebido em seu laboratório, por ter me dado uma oportunidade de mostrar meu potencial, pelos ensinamentos de fenômenos, operações, e principalmente pelos conselhos, exemplo de vida e ética profissional.

A minha vida se resume em antes e pós ser orientada pelo senhor sendo que o pós é o triplo do que o antes, demonstrando que o que eu precisava era oportunidade para trabalhar.

Obrigada pela oportunidade e pelos conselhos e lições de vida.

Aos bolsistas Alessandra Lopes e Carlos Caetano

Muito obrigada pela colaboração e amizade na realização deste trabalho, pelo apoio, pelos passeios no Subway e Bobs, e por terem me dado a oportunidade de repassar meu pequeno conhecimento a vocês.

Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias

Obrigada por terem me recebido de braços abertos, por terem tido paciência de me ensinar, essa amizade levarei sempre comigo. Galera do LOU obrigada pelos inesquecíveis churrascos. A colega, amiga e eterna irmã Jaqueline Moura (e Luiza) obrigada pelos conselhos, puxões de orelha, paciência e respeito que sempre tivesse comigo. Em especial agradecimento é ao técnico e amigão Jaques Rizzi (e família) por ter me ajudado durante essa caminhada.

Aos Professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação

Pelos conhecimentos e aprendizados passados.

Obrigada meninas da secretaria e em especial a secretária Islânda por ter me ajudado e sempre quebrando meus galhosö.

À Universidade Federal do Rio Grande e a CAPES

Pela Formação Profissional e bolsa de estudos e pode tornar meus sonhos possíveis.

õA persistência é o menor caminho
do êxitoö. (Charles Chaplin)

RESUMO

Os azo-corantes, amarantho e tartrazina, são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos a fim de melhorar visualmente os produtos alimentícios. No entanto, para isso são empregadas grandes quantidades de água e devido as baixas taxas de fixação são gerados altos volumes de efluentes coloridos. O descarte inadequado destes efluentes pode causar problemas ao sistema aquático e a cadeia alimentar, sendo extremamente prejudicial ao ambiente e aos seres humanos. Devido à dificuldade de tratamento pelos métodos convencionais, têm se utilizado a adsorção como alternativa, e estudos buscando novos adsorventes são necessários para o tratamento deste efluente. Atualmente o adsorvente mais empregado é carvão ativado, no entanto, seu uso é oneroso quando comparado com outros métodos para tratamento de efluentes coloridos. Um potencial adsorvente que vêm despertando inúmeros estudos devido ao seu custo benefício e por ser de fonte renovável é a quitosana. Além disso, este biopolímero apresenta-se muito eficaz na adsorção de uma ampla faixa de corantes alimentício. A quitosana é um biopolímero obtido pela desacetilação alcalina da quitina, apresenta um caráter catiônico e é uma matéria-prima promissora para fins de adsorção. Porém uma das limitações para sua aplicabilidade como adsorvente é a dificuldade de separação sólido-líquido após o processo. Assim, o desenvolvimento de materiais à base de quitosana, os quais facilitem a separação de fases após a adsorção é desejável, sendo que o emprego de quitosana na forma de filmes mostrou-se eficiente para a adsorção dos corantes azul de indigotina e vermelho eritrosina. Então, o objetivo do presente trabalho foi estudar a utilização de filmes de quitosana para a adsorção de dois diferentes corantes utilizados nas indústrias de alimentos, o amarantho e a tartrazina. Estes filmes foram preparados pela técnica *casting* e caracterizados. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para otimizar o processo de adsorção em função das variáveis que mais influenciaram no processo obtidas através de testes preliminares pH (2, 3 e 4) e da concentração de filmes de quitosana (100, 150 e 200 mg L⁻¹). As possíveis interações dos filmes de quitosana e corante foram investigadas pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, análise termogravimétrica, inchamento, propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura, espessura e alongamento e parâmetros de cor. Também foram realizados estudos dos ciclos de adsorção-dessorção. Os resultados deste presente trabalho mostraram que, para ambos os corantes, a maior capacidade de adsorção foi obtida em pH 2 e concentração de filme de quitosana de 100 mg L⁻¹. Sob estas condições, as capacidades de tartrazina e amarantho de adsorção foram 413,8 e 278,3 mg g⁻¹, respectivamente. As melhores interações entre os grupos amino protonados dos filmes de quitosana e forma aniônica dos corantes ocorreu em pH baixo.

Palavras chave: adsorção, corantes alimentícios, dessorção, filmes de quitosana, técnica *casting*.

ABSTRACT

The azo-dyes, amaranth and tartrazine, are widely used in food industries in order to visually enhance the food products. However for this are employed large amounts of water and due the low rates of attachment are generated high volumes of colored effluents. The improper disposal of these effluents can cause problems to the water system and the food chain, being extremely prejudicial to the environment and to the human being. Due to the difficulty of treatment by conventional methods, have been used as an alternative adsorption, and research in search of new adsorbents are needed for the treatment of this effluent. Currently the most used adsorbent is activated carbon, however, their use is onerous when compared with other methods for treatment of colored effluents. A potential adsorbent that has attracted numerous studies due to its cost-benefit and to be from renewable sources is the chitosan. Moreover, this biopolymer presents very effective in a capture wide range of food dyes. Chitosan is a biopolymer obtained by alkaline deacetylation of chitin, it has a cationic character and is a promising raw material for adsorption purposes. But one of the limitations to its applicability as an adsorbent is the difficulty in solid-liquid separation after the process. Thus, the development of chitosan based materials, which facilitate the phase separation after the adsorption is desirable. The use of films of chitosan was efficient for the dyes adsorption of indigo blue and erythrosine red. So, the aim of this study was to investigate the use of chitosan films for adsorption of two different dyes used in foods industries (amaranth and tartrazine). The response surface methodology was used to optimize the adsorption process as a function of the variables that influenced the process obtained by preliminary tests pH (2, 3, 4) and chitosan film concentration (100, 150 and 200 mg L⁻¹). Possible interactions of chitosan films with dyes were investigated by infrared spectroscopy, energy dispersive spectroscopy X-ray, thermal analysis, swelling, mechanical properties, scanning electron microscopy and color parameters. Studies of adsorption-desorption cycles were also performed. The results of this study showed that for both dyes, the higher adsorption capacity was obtained at pH 2 and chitosan concentration of 100 mg L⁻¹ film. Under these conditions, the capabilities of tartrazine and amaranth adsorption were 413.8 and 278.3 mg g⁻¹, respectively. The interactions among the best films of protonated chitosan and anionic form of the dye amino groups occurred at low pH.

Keywords: adsorption, casting technique, chitosan films, desorption, food dyes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações da quitosana.....	6
Tabela 2. Riscos toxicológicos causados pelos corantes alimentícios*.....	9
Tabela 3. Especificações dos corantes.....	18
Tabela 4. Valores obtidos nas análises realizadas na quitosana em pó.....	21
Tabela 5. Valores obtidos nas análises realizadas nos filmes de quitosana.....	22
Tabela 6. Resultados Experimentais das capacidades de adsorção para a tartrazina (qtart) e amaranto (qama).....	23
Tabela 7. ANOVA para a resposta capacidade de adsorção do corante tartrazina por filmes de quitosana.....	24
Tabela 8. ANOVA para a resposta capacidade de adsorção do corante amaranto por filmes de quitosana.....	25
Tabela 9. Parâmetros de cor dos filmes de quitosana antes e pós-adsorção.....	32
Tabela A-1. Capacidades de adsorção do corante amarelo tartrazina de acordo com o planejamento experimental fatorial fracionário 2^{5-1}	42
Tabela A-2. Valores da capacidade de adsorção dos filmes de quitosana para o corante amaranto.....	44
Tabela A-3. Valores da capacidade de adsorção dos filmes de quitosana para o corante amaranto.....	46
Tabela A-4. Resultado do ciclo de adsorção/dessorção para o filme de quitosana em pH 4,0.48	
Tabela A-5. Resultado do ciclo de adsorção/dessorção para o filme de quitosana em pH 6,0.48	
Tabela A-6. Tabela com os valores do teste F de Fischer.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da quitosana.	6
Figura 2. Estrutura química do corante amarantho.	10
Figura 3. Estrutura química do corante amarelo tartrazina	10
Figura 4. Grau de inchamento dos filmes de quitosana em diferentes valores de pH (2,3 e 4).	22
Figura 5. Gráfico de pareto para os corantes tartrazina e amarantho.	24
Figura 6. Superfície de resposta do planejamento fatorial 32 para adsorção por filmes de quitosana dos corantes amarelo tartrazina (a) e amarantho (b).	25
Figura 7. Resultados da composição elementar (EDX) do filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (a) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amarantho (b).	27
Figura 8. Resultados da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT/IR) para os filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amarantho (c).	28
Figura 9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amarantho (c).	29
Figura 10. Resultado das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amarantho (c).	30
Figura 11. Resultados das análises termogravimétricas (TGA) dos filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amarantho (c).	31
Figura A-1. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} da adsorção do corante amarelo tartrazina por filmes de quitosana.	43
Figura A-2. Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante amarantho por filmes de quitosana.	45
Figura A-3. Gráfico da curva padrão do corante tartrazina.	46
Figura A-4. Gráfico da curva padrão do corante amarantho.	47

LISTA DE SÍMBOLOS

C_f	Concentração de final de corante	(mg L ⁻¹)
C_0	Concentração inicial de corante	(mg L ⁻¹)
V	Volume de solução	(L)
M	Massa de filme de quitosana	(g)
Q	Capacidade de adsorção	(mg g ⁻¹)
%R	Percentual de remoção	(%)
A	Coefficiente constante	-
B_i	Coefficientes lineares	-
B_{ij}	Coefficientes de interação	-
B_{ii}	Coefficientes quadráticos	-
X_i	Valores codificados	-
X_j	Valores codificados	-
R^2	Coefficiente de determinação	-

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
2.1 Geral	2
2.2 Específico	2
3. JUSTIFICATIVA	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 Quitosana	5
4.1.1 Processos de obtenção da quitosana.....	7
4.2 Preparação dos filmes pela técnica <i>casting</i>	7
4.3 Corantes Alimentícios.....	8
4.3.1 Riscos toxicológicos.....	8
4.3.2 Amaranço	10
4.3.3 Amarelo Tartrazina	10
4.4 Operação de adsorção.....	11
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
5.1 Obtenção da quitosana	13
5.2 Preparação dos filmes	13
5.3 Metodologia analítica	14
5.3.1 Caracterização da quitosana	14
5.3.2 Caracterização do filme.....	15
a. Composição elementar.....	15
b. Propriedades mecânicas	15
c. Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT/IR).....	16
5.3.3 Experimentos de adsorção e corantes.....	18
5.4 Análise estatística (tratamento dos dados)	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
6.1 Metodologia analítica	21
6.1.1 Caracterização da quitosana	21
6.1.2 Caracterização do filme.....	21
a. Propriedades mecânicas	21
b. Inchamento	22

6.2	Análise estatística	23
6.3	Análise no filme pós-adsorção	27
a.	Composição elementar	27
c.	Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT/IR).....	27
d.	Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	28
e.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	29
f.	Análise termogravimétrica (TGA).....	30
g.	Análise de cor	31
7.	CONCLUSÕES	33
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	34
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
10.	APÊNDICE.....	42
11.	ANEXO	51

1. INTRODUÇÃO

No mundo mais de 7×10^5 toneladas de corantes são produzidos anualmente, e cerca de 15% destes entram no ambiente através dos resíduos industriais (PEARCE, LLOYD E GUTHRIE, 2003; MCMULLAN *et al.*, 2001). Entre estes, os corantes alimentares são uma classe importante, que pode causar muitos problemas ambientais e danos à saúde humana (MONDAL, 2008). Os corantes tartrazina (FD & C *yellow 5*) e amaranto (FD & C *red 2*) são azo corantes alimentícios utilizados extensivamente para melhorar os aspectos sensoriais na produção de alimentos (FDA, 2014), conseqüentemente, estas indústrias geram efluentes coloridos que devem ser cuidadosamente tratados antes da descarga. Muitas técnicas têm sido utilizadas para tratar efluentes contendo corantes (GUPTA e SUHAS, 2009; SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE *et al.*, 2011). A adsorção utilizando adsorventes de baixo custo é um método eficaz e econômico para o tratamento de efluentes coloridos (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO e PINTO, 2011^a; ALI, ASSIM e KHAN, 2012).

A quitosana é o principal derivado da quitina (segundo biopolímero mais abundante na natureza depois de celulose), e é um bom captador de íons e corantes devido à amina e os grupos hidroxilas funcionais na sua estrutura (GUIBAL, 2004; DOTTO e PINTO, 2011a; PICCIN *et al.*, 2011). Devido às suas vantagens, a quitosana vem sendo empregada com sucesso como um adsorvente para a captura de corantes de soluções aquosas por vários pesquisadores (PICCIN *et al.*, 2011; DOTTO e PINTO, 2011a). No entanto, quando a quitosana em pó é utilizada, torna-se difícil a separação de fases após o processo de adsorção. Desta forma, é interessante modificar as características físicas da quitosana a fim de facilitar a etapa de separação (TAO *et al.*, 2009; BATISTA *et al.*, 2011; VIEIRA *et al.*, 2011; FAJARDO *et al.*, 2012; WAN NGAH, TEONG E HANAFIAH, 2011; DOTTO *et al.*, 2013).

Vários materiais à base de quitosana, tais como esferas de gel, membranas, esponjas de nanopartículas, fibras e fibras ocas vêm sendo usadas para o tratamento de efluentes líquidos. Filmes de quitosana foram usados para adsorver metais como, cromo (BATISTA *et al.*, 2011), cobre e mercúrio (VIEIRA *et al.*, 2011). Em trabalho recente, o uso de filme de quitosana foi estudado para remoção de corantes alimentícios (azul de indigotina e eritrosina) de soluções aquosas (DOTTO *et al.*, 2013). No entanto, existe pouca informação na literatura sobre o uso de filmes de quitosana para a remoção de corantes a partir de soluções aquosas empregando adsorção. Estudos sobre a otimização estatística da adsorção, dessorção e aplicabilidade dos filmes de quitosana para remoção de outros corantes são necessárias, a fim de tornar os filmes de quitosana um material alternativo para a adsorção.

2. OBJETIVO

2.1 Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização de filmes de quitosana para a adsorção de dois diferentes corantes utilizados nas indústrias de alimentos, o amaranço e a tartrazina.

2.2 Específico

- Caracterizar a quitosana obtida a partir de rejeitos de camarão;
- Caracterizar os filmes de quitosana obtidos a partir da quitosana seca antes e após a adsorção dos corantes;
- Verificar os efeitos dos diversos fatores experimentais na adsorção dos corantes alimentícios pelos filmes de quitosana;
- Otimizar o processo de adsorção dos corantes amaranço e amarelo tartrazina por filmes de quitosana, em relação ao pH e a concentração de filme; e avaliar a dessorção dos filmes.

3. JUSTIFICATIVA

Uma grande preocupação das indústrias química e de alimentos atualmente, diz respeito à geração de resíduos líquidos e sólidos provenientes do processamento das matérias-primas. Estudos têm sido realizados no sentido de encontrar um destino adequado para os resíduos gerados pelas indústrias, de modo que as agressões ao meio ambiente sejam cada vez mais reduzidas.

Segundo Prado e Godoy (2003) estima-se que no mundo 42% dos corantes utilizados nas indústrias de alimentos sejam sintéticos. Cerca de 10 a 20% destes corantes são perdidos durante o processamento, gerando uma grande quantia de efluentes contendo este tipo de poluente. A disposição de efluentes contendo corantes causa sérios problemas à saúde humana e ao ambiente onde são despejados; podem causar reações alérgicas como asma, bronquite, rinite, náusea, broncoespasmos, urticária, eczema e dor de cabeça. Além disso, a presença desses corantes nos efluentes industriais, em especial aqueles que possuem a azo-estrutura em sua molécula, pode provocar problemas estéticos a água, limitação na capacidade de re-oxigenação da água, devido ao bloqueio da passagem da luz solar que reduz as atividades fotossintética do sistema aquático, originando toxidades crônicas e agudas.

Os resíduos sólidos produzidos pelas indústrias de alimentos são constituídos de materiais sem valor comercial ou que são desperdiçados durante o processamento, como cascas, bagaços, peles, vísceras, pedaços de alimentos. Estes resíduos possuem potencial de contaminação direta ou em decorrência da sua degradação sem o devido controle, formando gases fétidos que provocam desconforto aos seres humanos e ácidos orgânicos denominados chorume, que possui elevada demanda química de oxigênio (DQO) que podem vir a contaminar águas superficiais, além de atrair vetores de doenças.

Do grande montante de resíduos sólidos gerados pelas indústrias pesqueiras da cidade de Rio Grande-RS, os resíduos de camarão ocupam uma parcela importante. Atualmente, sabe-se que os resíduos de camarão, lagosta caranguejo e krill são as melhores fontes de obtenção da quitina, sendo responsáveis pela síntese de 30 milhões de toneladas de quitina por ano no mundo todo. No sentido de agregar valor a estes resíduos e colaborar com o problema ambiental, o laboratório de Operações Unitárias da FURG vêm realizando estudos para a obtenção e aplicação de quitosana a partir de resíduos de camarão.

Entre as aplicações de quitosana, está a remoção de corantes de efluentes pelo processo de adsorção. O uso vem sendo investigado a vários anos, entretanto ainda não é aplicado em escala industrial, e este fato mostra que faltam muitos estudos sobre este tema. O

uso de quitosana como adsorvente de corantes é justificado por diversos fatores, sendo que os principais são: sua matéria-prima é de baixo custo e renovável, e sua utilização é satisfatória em relação a custo benefício; o montante de adsorvente utilizado é reduzido em relação aos adsorventes convencionais, uma vez que é mais eficiente; possui alta capacidade de adsorção tanto em soluções diluídas como concentradas, e alta afinidade com muitas variedades de corantes; possui versatilidade, podendo ser utilizada de diversas formas, como por exemplo, filmes, membranas, nanopartículas, fibras, esponjas, géis, esferas ou apoiados em suportes inertes.

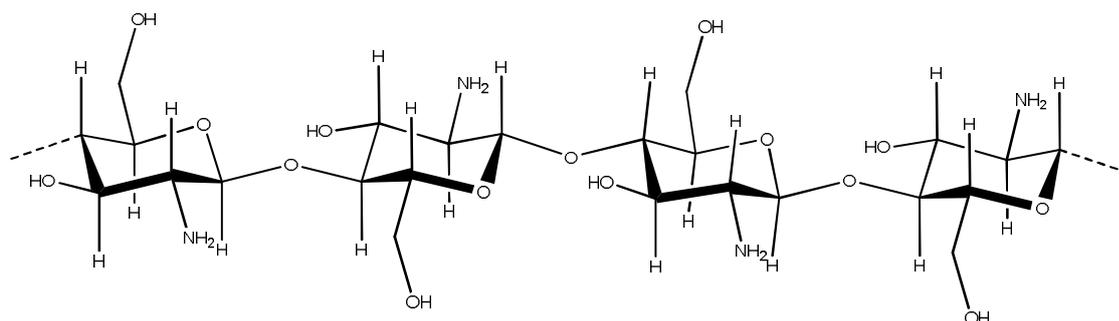
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda os seguintes temas: quitosana, filmes de quitosana, teoria de adsorção e corantes alimentícios. Também são relacionados estudos de adsorção de corantes por filmes de quitosana, sendo que neste caso apenas será tratada a adsorção de corantes em processo descontínuos.

4.1 Quitosana

O conteúdo de quitina em crustáceos varia normalmente de 2% a 12% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Os conteúdos de quitina, proteína, minerais entre outros, variam dependendo das condições de descasque durante processamento, como também da espécie, da parte do organismo, do estado de nutrição e da fase do ciclo reprodutivo. Quanto maior a idade, mais calcificado o exoesqueleto se torna, e menor é o seu conteúdo de quitina (SYNOWIECKI e AL-KHATEEB, 2003). A quitina não é solúvel em solventes habituais, e para sua utilização modificações em sua estrutura devem ser feitas. O derivado mais comumente obtido é a quitosana, oriunda da desacetilação parcial da quitina (PRASHANTH e THARANATHAN, 2007).

Quimicamente, a quitosana é um polímero de alta massa molar, sendo uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas (preparação de derivados) e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetoamino na posição 2 pelo grupo amino (CRAVEIRO et al., 1999). A Figura 1 apresenta a estrutura da quitosana.

Figura 1. Estrutura da quitosana.

Fonte: Prashanth e Tharanathan, (2007).

Do ponto de vista reacional, a quitosana é muito mais atrativa que a quitina, pois, possui um grupamento amina livre, que propicia modificação química na estrutura polimérica original (AIROLDI, 2008). O grupamento amino livre confere à quitosana uma maior solubilidade em soluções ácidas diluídas, e conseqüentemente amplia suas aplicações (PILLAI *et al.*, 2009). Além disso, pode-se afirmar que este grupamento é o responsável pela maioria das propriedades e aplicações da quitosana (RINAUDO, 2006).

A quitosana e seus derivados possuem uma ilimitada área de aplicações, como por exemplo, agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, odontologia, bebidas e alimentos, farmacêuticos entre outros. A Tabela 1 apresenta alguma das aplicações da quitosana.

Tabela 1. Aplicações da quitosana.

Áreas	Aplicações
Biotecnologia	✓ Imobilização de enzimas; matriz para cromatografia em membranas.
Indústria química	✓ Purificação de água; engenharia de águas (floculação, filtração e adsorção); osmose reversa, separação de gases, membranas de filtração; produção de embalagens biodegradáveis; filmes; catálise.
Indústria de alimentos	✓ Alimentos e fibras dietéticas; preservação de alimentos através da deterioração microbiana; recuperação de produtos no processamento de alimentos; clarificação e desacidificação de sucos de frutas e derivados; agente emulsificante e estabilizante de cor; atividade hipocolesterônica; bioconversão.
Fármacos	✓ Produtos dermatológicos (tratamento de acne); liberação controlada de drogas;

Fonte: Adaptado de Rinaudo (2006), Harish-Prashanth e Tharanathan (2007), Airoidi (2008), Pillai *et al.*, (2009).

4.1.1 Processos de obtenção da quitosana

Para a obtenção da quitosana, primeiramente, é necessário isolar a quitina. De início, é feita uma desmineralização, e diferentes substâncias ácidas podem ser utilizadas, como HCl, HNO₃, H₂SO₃, HCOOH ou H₃CCOOH, com a finalidade de reduzir o teor de cinzas do material. A seguir é feita uma desproteinização com solução aquosa alcalina, tais como, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃ ou Ca(OH)₂, para redução de proteínas e gorduras. Por fim, é feita a desodorização/despigmentação, para eliminação do odor e dos pigmentos, com solução de KMnO₄, NaOCl ou H₂O₂. Em todas as etapas são feitas lavagens para neutralização, e após a extração da quitina é realizada a secagem da mesma até a umidade comercial (10% m/m, base úmida), obtendo-se um rendimento de 5 a 7% (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; WESKA *et al.*, 2007).

Com a quitina secapode ser obtida a quitosana, através de uma desacetilação alcalina ou enzimática. De acordo com Konieczna-Molenda *et al.*, (2008) a desacetilação enzimática ocorre a uma taxa de hidrólise muito lenta, além disso, as enzimas perdem a atividade facilmente. Segundo Weska *et al.*, (2007), a desacetilação alcalina é a mais utilizada, e durante a reação de hidrólise os grupos acetila da quitina podem ser removidos parcialmente ou totalmente, liberando grupos amino que impõem natureza catiônica a quitosana resultante, que consiste de uma mistura de monômeros. Na desacetilação alcalina, uma solução de NaOH ou KOH é adicionada na quitina sob temperaturas que variam de 80 a 140 °C, e agitação por até 10 h (KNORR, 1991).

4.2 Preparação dos filmes pela técnica *casting*

A técnica *casting* é a forma mais utilizada na produção de filmes biodegradáveis, e consiste em colocar uma solução sobre um suporte de área conhecida e deixar em repouso até que haja evaporação do solvente, ocorrendo assim à formação do filme. Primeiramente, há a solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol, solução de ácido acético, entre outros), logo, a solução filme formadora é vertida em um suporte e levada à estufa para evaporação do solvente (DENAVI *et al.*, 2009).

Entre os materiais à base de quitosana (nanopartículas, esferas de gel, membranas, filmes, esponja, fibras ou fibras ocas), os filmes de quitosana são uma boa alternativa para remoção de corantes dos efluentes, principalmente por facilitar a separação de fases pós-adsorção, além de possuir boas propriedades mecânicas (DOTTO *et al.*, 2013).

Independentemente da técnica utilizada para a elaboração dos filmes biodegradáveis sempre se busca que eles sejam flexíveis e resistentes, entretanto, o fato de serem altamente permeáveis ao vapor de água, devido seu caráter fortemente hidrofílico, limita suas potenciais aplicações, sendo que um efetivo controle de transferência de umidade é desejável para maioria dos alimentos (FERNANDEZ-SAIZ *et al.*, 2009).

4.3 Corantes Alimentícios

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Existem quatro categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, corantes idênticos aos naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 (ANVISA, 2002), considera-se corante natural, o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal; corante idêntico ao natural é o corante cuja estrutura química é semelhante à do princípio isolado do corante orgânico natural. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial ou sintético é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

Pela legislação atual, através das Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, são permitidos no Brasil para alimentos e bebidas o uso de apenas onze corantes artificiais sendo eles: amarantho, vermelho de eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul de indigotina, azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V (ANVISA, 2002).

4.3.1 Riscos toxicológicos

A disposição ambiental de efluentes contaminados com corantes muitas vezes leva a coloração dos corpos d'água, com a limitação da capacidade de re-oxigenação das águas e diminuição da penetração da luz solar, por sua vez perturbando as atividades fotossintéticas do meio aquático além de causar toxidades crônicas e agudas. (GUPTA e SUHAS, 2009; AMIN *et al.*, 2010).

Apesar das vantagens sensoriais, tecnológicas e comerciais proporcionadas pelos corantes nos alimentos, estes aditivos podem causar uma série de complicações toxicológicas em humanos (TANAKA, 1994; FURTADO, 2003; PRADO e GODOY, 2003; MCCANN *et*

al., 2006; AMIN *et al.*, 2010). Por esse motivo, do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais em geral não são recomendados, justificando seu uso, quase que exclusivamente, do ponto de vista comercial e tecnológico (PRADO E GODOY, 2003). A Tabela 2 apresenta alguns riscos toxicológicos causados pelos corantes alimentícios.

Segundo ANVISA (2002) o corante tartrazina foi avaliado toxicologicamente pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives ó JECFA, grupo de especialistas que avalia a segurança de uso de aditivos para o Codex Alimentarius, com enfoque em análise de risco. O JECFA determinou a IDA (Ingestão Diária Aceitável) numérica de 7,5 mg/Kg de peso corpóreo para tartrazina. Isso significa, por exemplo, que uma criança de 30 Kg e um adulto de 60 Kg podem consumir até 225 mg e 450 mg de tartrazina por dia, respectivamente, sem risco provável à saúde à luz dos conhecimentos disponíveis na época da avaliação.

Tabela 2. Riscos toxicológicos causados pelos corantes alimentícios*.

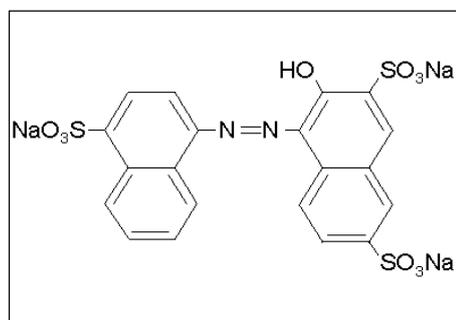
Corante	Efeitos adversos
Amarelo crepúsculo	Alergia, urticária, angiodema e problemas gástricos.
Amarelo tartrazina	Reações alérgicas em pessoas sensíveis a aspirina e asmáticos. Insônia em crianças. Afecção da flora intestinal.
Azul brilhante	Hiperatividade em crianças, eczemas e asma
Azul indigotina	Náuseas, vômitos, hipertensão, alergias com prurido e problemas respiratórios.
Ponceaus 4R	Deve ser evitado por pessoas com sensibilidade à aspirina e asmáticos. Pode causar anemia e aumento da incidência de doenças renais.
Vermelho de eritrosina	Pode ser foto tóxico. Contém 557 mg de iodo por grama de produto. O consumo excessivo pode causar aumento de hormônio tireoideo no sangue em níveis para ocasionar o hipertireoidismo
Vermelho nº 40	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e dificuldades respiratórias.

Fonte: *Adaptado de Tanaka (1994), Furtado (2003), Prado e Godoy (2003), McCann *et al.*, (2006), Amin *et al.*, (2010).

4.3.2 Amarantho

Amaranto, também conhecido como *Food red 2* (C.I. 16185) é um corante sintético pertencente ao grupo funcional dos azo-compostos (classe dos compostos com dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio), e que proporciona a cor vermelha se utilizada como corante alimentício. Apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, mas descolore em presença de agentes redutores como o ácido ascórbico e SO_2 . A Figura 2 apresenta a estrutura química do corante amarantho.

Figura 2. Estrutura química do corante amarantho.

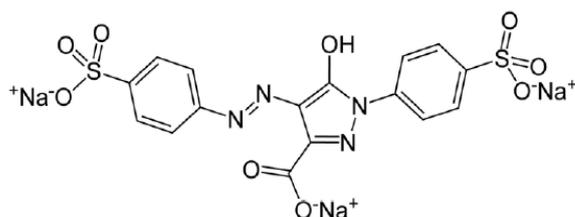


Fonte: Prado e Godoy (2003).

4.3.3 Amarelo Tartrazina

A tartrazina, também conhecida como *FD&C yellow n°5* (C.I. 19140) é um corante sintético pertencente ao grupo funcional dos azo-compostos, e que proporciona a cor amarelo-limão se utilizada como corante alimentício. Seu uso mais frequente ocorre em condimentos (bala, goma de mascar, gelatina), como também em cosméticos e medicamentos (FDA, 2014). A Figura 3 apresenta a estrutura química do corante amarelo tartrazina.

Figura 3. Estrutura química do corante amarelo tartrazina



Fonte: Dotto, Souza e Pinto (2011).

4.4 Operação de adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. A adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (RUTHVEN, 1984).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) (RUTHVEN, 1997).

A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1997).

Os processos de adsorção em sistemas descontínuos são geralmente estudados no que diz respeito às suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI e BADOT *et al.*, 2008).

Para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que afetam o processo, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (KAVITHA e NAMASIVAYAM, 2008).

Alguns autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção de corantes específicos através de planejamentos experimentais fatoriais (CESTARI, *et al.* 2008), modelos de isotermas (PICCIN *et al.*, 2009), modelos cinéticos (UZUN, 2006), modelos termodinâmicos (RATTANAPHANI *et al.*, 2007) e modelos mecanísticos (WU, TSENG e JUANG, 2009), buscando explicações mais detalhadas sobre o processo adsorptivo. Entretanto, como existem mundialmente cerca de 100000 corantes, e o processo de adsorção com quitosana ainda não é aplicado industrialmente (CRINI e BADOT *et al.*, 2008), a adsorção de corantes por quitosana ainda precisa ser investigada amplamente.

As vantagens e desvantagens do uso da quitosana são listadas a seguir (CRINI e BADOT, 2008):

Vantagens: biopolímero hidrofílico; material abundante e disponível em vários países; recurso renovável; polissacarídeo catiônico (meio ácido), de acordo com o meio ambiente, e publicamente aceitável; extremamente rentável; capacidade de interação com vários corantes; alta seletividade tanto em soluções diluídas quanto em soluções concentradas; cinética rápida; versatilidade.

Desvantagens: variabilidade das características do polímero; o desempenho depende da origem, processo de obtenção, grau de desacetilação; requer derivação química para melhorar seu desempenho; não é eficaz para corantes catiônicos (apenas com modificações); processo não destrutivo; adsorvente de baixa porosidade sensibilidade ao pH; uso limitado em colunas de adsorção.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Obtenção da quitosana

Os resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) utilizados para a obtenção da quitosana foram obtidos de indústrias pesqueiras da cidade do Rio Grande/RS, e armazenados em um freezer (-18°C) até seu processamento.

Os resíduos passaram por um pré-tratamento com lavagem em água corrente. Após a lavagem, os resíduos foram submetidos às etapas de desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem, obtendo-se a quitina (WESKA *et al.*, 2007).

A reação de desacetilação da quitina foi realizada de acordo com Weska *et al.*, (2007), utilizando solução alcalina concentrada (42,1% m/m) à 130±2°C, durante 90 min, mantida sob agitação mecânica constante (50 rpm) em um reator batelada de 3,5 L.

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra. Através de sua dissolução em ácido acético e então centrifugada (SIGMA 6-15, D-37520, Alemanha), à 6600×g por 30 min, para retirada do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo após neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi novamente centrifugada para a separação do sobrenadante (WESKA *et al.*, 2007). A pasta de quitosana purificada foi seca em leito de jorro (DOTTO, SOUZA e PINTO, 2011), onde as condições de operação utilizadas foram temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação de 0,18 kg_{pasta} kg⁻¹_{inerte} h⁻¹.

5.2 Preparação dos filmes

Os filmes de quitosana foram obtidos pela dissolução, à temperatura ambiente, de 1,5g de pó de quitosana em 50 mL solução aquosa de ácido acético (0,1 mol L⁻¹) e agitação magnética por 24 h, as dispersões formadas foram filtradas e vertidas em placa de Petri de 14 cm de diâmetro. A evaporação do solvente ocorreu em estufa com circulação de ar à 25 °C por 48 h. Após, os filmes foram removidos das placas e armazenados em dessecadores à 25°C e 55% de umidade relativa por até 48 h.

5.3 Metodologia analítica

5.3.1 Caracterização da quitosana

a. Massa molar

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico utilizando um viscosímetro capilar (CANNON-FENSKE, GMBH - D65719, SCHOTT GERÄTE, Alemanha). Primeiramente foi determinada a viscosidade reduzida utilizando a equação de Huggins, após esta foi convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 01) (ZHANG e NEAU, 2001):

$$[\eta] = K \cdot (MM)^\alpha \quad (1)$$

sendo $[\eta]$ a viscosidade intrínseca (mL g^{-1}), MM a massa molar (Da), $K=1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $\alpha = 0,93$ (ZHANG e NEAU, 2001).

b. Grau de desacetilação

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. Primeiramente, dissolvendo $0,25 \text{ g}$ de quitosana em 20 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumando-se até 100 mL com água destilada. O pH das soluções foi ajustado (MARTE MB-10 ó Brasil) em aproximadamente $2,0$ com solução inicial de titulação. Em seguida, realizou-se a titulação até a solução de quitosana alcance o pH de aproximadamente $6,0$. Um valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado pela Equação 2:

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (2)$$

sendo V_0 o volume de solução de quitosana (mL), V o volume de NaOH utilizado na titulação (mL), N_B a concentração molar do NaOH (mol L^{-1}), $[H^+]$ a concentração de H^+ (mol L^{-1}), e $[OH^-]$ a concentração de OH^- (mol L^{-1}).

A curva de titulação linear foi obtida graficando-se $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH ao fim da titulação, V_e , foi calculado

extrapolando a curva de titulação linear em função do volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra de quitosana foi então calculado pela Equação 3:

$$GD(\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (3)$$

e

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (4)$$

sendo N_A a concentração de HCl (mol L^{-1}), V_A o volume de HCl (mL), N_B a concentração de NaOH (mol L^{-1}), V_e o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W a massa de quitosana (g), 161 corresponde a massa molar da unidade de quitosana em g mol^{-1} e 204 corresponde a massa molar da unidade de quitina em g mol^{-1} (JIANG *et. al.*, 2003).

c. Umidade, cinzas e nitrogênio total

A quitosana foi caracterizada, segundo as normas da AOAC (1995), quanto a sua umidade e cinzas pelo método gravimétrico e nitrogênio total pelo método de Kjeldahl, em que o fator de conversão utilizado para N-quitosana foi de 11,49.

5.3.2 Caracterização do filme

a. Composição elementar

A composição elementar do filme de quitosana foi determinada a partir da análise de energia dispersiva de raios X (EDX). O equipamento é constituído de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um microanalisador (JEOL, JSM-5800, Japão) (MOGHADDAM *et al.*, 2010).

b. Propriedades mecânicas

A resistência a tração (RT) e alongação na ruptura (E) foi mensurado uniaxialmente esticando a amostra em uma direção usando um texturômetro (modelo TA.XP, Stable Microsystems SMD, UK) de acordo com o método padrão da *American Society for Testing and Materials*, ASTM D-882 (ASTM, 2001), com célula de carga de 50 N. As amostras de

filmes foram cortadas, com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. Como parâmetros de execução de ensaios foi adotada uma distância inicial entre as garras de 50 mm e uma velocidade de 50 mm min⁻¹.

c. Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT/IR)

Para avaliar as alterações nos grupamentos funcionais do filme quitosana foram feitas análises de infravermelho (FTIR PRESTIGE 21 A 210045 ó Japão), e a técnica utilizada foi de refletância difusa utilizando pastilhas de KBr (SILVERSTEIN, 2007). As amostras dos biofilmes, com e sem os corantes, foram utilizadas a fim de determinar as alterações sofridas pelos grupamentos funcionais com presença do corante.

d. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A morfologia superficial do filme de quitosana antes e após adsorção foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL, JSM-6060, Japão). Foi utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV, e faixa de magnificação de 50 a 10000 vezes (MOGHADDAM *et al.*, 2010).

e. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial (TA INSTRUMENTS, DSC 2010, EUA), em atmosfera de N₂ com vazão de gás de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em um intervalo de temperatura entre - 25 °C e 800 °C, com cadinho de alumínio (CESTARI *et al.*, 2008) nas amostras de filme antes e após adsorção.

f. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança (TA INSTRUMENTS, DSC 2010), com razão de aquecimento de 25 °C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de N₂ (vazão de 50 mL min⁻¹), a quantidade de amostra utilizada antes e após adsorção foi de aproximadamente 1,0 ± 0,1 mg, e colocada em cadinho de platina no intervalo de temperatura de 20 ó 500 °C. Para determinar os intervalos de temperatura correspondente às percentagens de hidratação,

decomposições de material orgânico e resíduo formado foram utilizadas as curvas DTG, correspondente à derivada primeira das curvas de TG. (CESTARI *et al.*, 2008).

g. Análise de cor

A cor das amostras foi avaliada utilizando o sistema Minolta (CR-300, Minolta Corporation, Ramsey, USA), através da medida do diagrama de cor tridimensional (L*-a*-b*). L* indica luminosidade, a* indica cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e b* indica a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+). Os valores dos ângulos Hue (Hab) correspondentes ao diagrama tridimensional de cores são: 0° (vermelho), 90° (amarelo), 180° (verde) e 270° (azul). O a* e b* foram convertidos para valores numéricos de ângulo Hue, conforme a Equação 5. A diferença de cor (ΔE) foi calculada a partir da Equação 6 (RHIM, 2007).

$$\theta_{a^*} = \arctan\left(\frac{a^*}{b^*}\right) \quad (5)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (6)$$

h. Espessura e alongamento

A espessura inicial dos filmes foi obtida utilizando um paquímetro digital (modelo VTC, Stainless Hardened, BRA) com resolução de 0,0100±0,0005 mm. A análise de alongamento foi realizada através da medição dos filmes antes e após a adsorção e realizada a comparação dos mesmos. A espessura e o alongamento foram fixados como sendo a média aritmética de doze medidas aleatórias sobre a área do filme (SOUZA, 2011).

i. Inchamento

As amostras de filmes (5 unidades) foram colocada em um becker com 100 mL de tampões pH (2, 3 e 4), e nos tempos de 5, 10, 30, 60 e 120 min foi retirado um filme e verificado através de paquímetro digital (modelo VTC, Stainless Hardened, BRA) com resolução de 0,0100±0,0005 mm; foram medidos os filmes e realizado uma comparação com o tamanho inicial em função do pH (SANTOS, 2006).

5.3.3 Experimentos de adsorção e corantes

Os corantes utilizados para os experimentos foram amaranço e o amarelo tartrazina (Duas Rodas LTDA), cujas especificações estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Especificações dos corantes.

Corante	Nome usual	Índice de cor	Função química	Massa molar (g/mol)	Pureza
Amarelo tartrazina	FD&C <i>yellow</i> nº 5	19140	Azo	534,4	85%
Amaranto	Amaranth; Food red nº 2; Bordeaux S	16185	Azo	604,4	85%

Os corantes alimentícios foram usados para gerar sistemas modelos de efluentes conforme características desejadas. Dessa forma, os ensaios de adsorção foram realizados para cada um dos corantes, visando observar os aspectos individuais de adsorção, e não do efluente como um todo.

Os experimentos foram realizados em sistema descontínuo. Inicialmente, cada uma das soluções de corante foram preparados ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e o pH foi ajustado (2, 3 e 4) com uma solução de tampão de fosfato de dissódico e solução de ácido / ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), esse tampão foi escolhido por que não apresentam interação com os corantes (PICCIN *et al.*, 2009). Depois, 100 mL de soluções de corantes (200 mg L^{-1}) foram preparados a partir de soluções-mãe e colocadas em frascos.

Em seguida, os filmes de quitosana (divididos em porções de aproximadamente $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) foram adicionados em cada uma das soluções de corante (amaranto e tartrazina), a fim de obter a concentração de 100, 150 e 200 mg L^{-1} de filmes de quitosana. Os frascos foram colocados em um agitador tipo shaker com agitação de 50 e 200 rpm para tartrazina e amaranço respectivamente e uma temperatura de 298 K. As amostras foram analisadas nos tempos 0 e 30 min para tartrazina e 0 e 120 min para amaranço (estes tempos foram determinados por ensaios preliminares Apêndice 1 (a) e (b)). A concentração de corantes foi determinado por espectrofotometria (Biospectro, SP-22, Brasil), 426 e 521 nm para tartrazina e amaranço, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para determinar a capacidade de adsorção foi preparada uma curva padrão, onde variou a concentração para cada um dos corantes e a partir desta foi gerada uma equação que está apresentada no Apêndice 2. A capacidade de adsorção (q) foi determinada pela Equação (7) e o %R está apresentado na Equação 8:

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (7)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

sendo C_0 a concentração inicial de corante em fase líquida (mg L^{-1}), C_f a concentração de corante final em fase líquida (mg L^{-1}), m a quantidade de filmes de quitosana (g), e V o volume da solução de (L).

Os experimentos de dessorção foram realizados para verificar a possibilidade de reuso dos filmes de quitosana. Estes resultados estão apresentados no Apêndice 3 (nas Tabelas A.4 e A.5).

5.4 Análise estatística (tratamento dos dados)

A capacidade de adsorção de corantes geralmente é influenciada por vários fatores, como por exemplo, a concentração do adsorvente, a temperatura, a velocidade de agitação e o pH da solução (CRINI e BADOT, 2008). Entre estes, destaca-se o pH da solução e a concentração de adsorvente (PICCIN *et al.*, 2009; PICCIN *et al.*, 2011). A fim de verificar a influência destes fatores e otimizar o processo de adsorção, foi empregada a metodologia de superfície de resposta (RSM) (MYERS e MONTGOMERY, 2002). Os níveis e fatores foram selecionados por ensaios preliminares apresentados no Apêndice 1 (a) e (b).

A capacidade de adsorção de corantes (q) foi representada como função das variáveis independentes, de acordo com a Equação (9) :

$$q = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (9)$$

sendo q a resposta prevista, "a" o coeficiente constante, de "b_i" os coeficientes lineares, "b_{ij}" os coeficientes de interação, "b_{ii}" os coeficientes quadráticos, "X_i" e "X_j" os valores codificados das variáveis (fatores de estudo).

Os resultados foram analisados por meio do programa *Statistica 7.0* (StatSoft Inc., EUA). O modelo de segunda ordem (Equação 9) foi avaliado por teste de Fischer, e a proporção da variância explicada pelo modelo foi dada pelo coeficiente de determinação múltipla (R^2). O nível de significância foi de 95% ($p < 0,05$), e os fatores não significativos foram excluídos do modelo (MYERS e MONTGOMERY, 2009).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Metodologia analítica

6.1.1 Caracterização da quitosana

Após a etapa de secagem da quitosana foram realizadas as análises de massa molar, grau de desacetilação, umidade e cinzas na qual os resultados estão apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Valores obtidos nas análises realizadas na quitosana em pó.

Análise da quitosana	Valor *
Massa Molar (kDa)	166,5 ± 1,1
Grau de desacetilação (%)	84,9 ± 0,8
Umidade (% b.u)	92 ± 1
Cinzas (% b.u.)	0,16 ± 0,02

*média ± erro padrão (n=3); b.u.: base úmida.

O pó de quitosana elaborado apresentou valores próximos aos da literatura (AUSAR, *et al.*, 2001; PICCIN, *et al.* 2009; DOTTO *et al.*, 2011). Sendo assim esta encontra-se dentro dos padrões para emprego em filmes de quitosana.

6.1.2 Caracterização do filme

a. Propriedades mecânicas

Na Tabela 5 estão apresentadas as análises das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana estes, por sua vez apresentaram valores similares aos obtidos na literatura (DOTTO *et al.*, 2011; MOURA *et al.*, 2011). Logo, os filmes de quitosana com estas características são adequados para aplicação na adsorção de corantes alimentícios (DOTTO *et al.*, 2013).

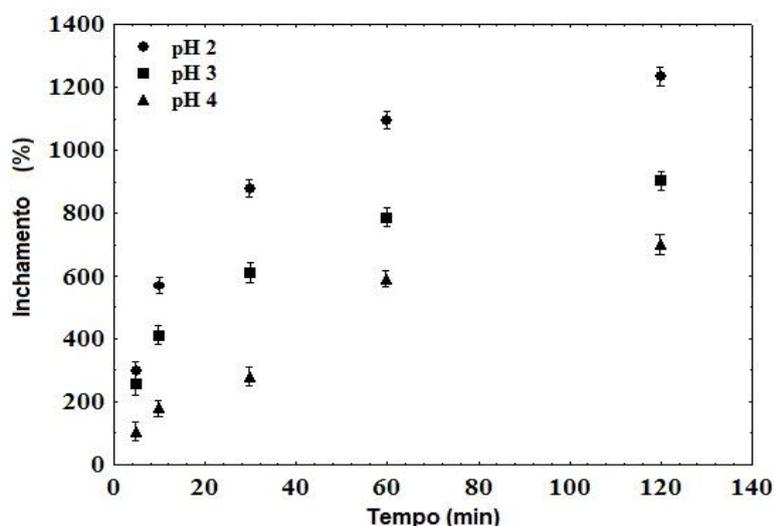
Tabela 5. Valores obtidos nas análises realizadas nos filmes de quitosana.

Análise do filme	Valor*
Tensão de ruptura (MPa)	29,4 ± 1,4
Espessura (µm)	92,3 ± 0,9
Alongamento (%)	15,1 ± 1,1

*média ± erro padrão (n=3).

b. Inchamento

O grau de inchamento é um parâmetro importante porque dá uma idéia sobre a expansão do poro presente na estrutura (CRINI e BADOT, 2008; FAJARDO *et al.*, 2012). Esta expansão pode facilitar o acesso das moléculas de corantes para os sítios de adsorção. Neste trabalho, o grau de inchaço dos filmes quitosana foi medido sob diferentes valores de pH (2, 3 e 4), e os resultados são mostrados na Figura 4. Verificou-se que o grau de inchamento atingiu 1200%, 900% e 700% para os valores de 2, 3 e 4 de pH, respectivamente. O aumento de inchamento ocorreu com a diminuição do pH e pode ter ocorrido devido à repulsão entre as cadeias poliméricas do filme de quitosana, com a diminuição do pH, ocorre uma maior protonação dos grupos amina e, conseqüentemente, a repulsão é maior. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Dotto *et al.*, (2013), onde os percentuais de inchaço em cerca de 500% foram encontrados em pH 7.

Figura 4. Grau de inchamento dos filmes de quitosana em diferentes valores de pH (2,3 e 4).

6.2 Análise estatística

Os testes preliminares mostraram as variáveis que mais influenciaram no processo de adsorção foram pH e concentração de filmes de quitosana. A matriz da metodologia de superfície de resposta (Tabela 6) apresenta as respostas experimentais, como uma função de variáveis independentes (pH e concentração de filme de quitosana).

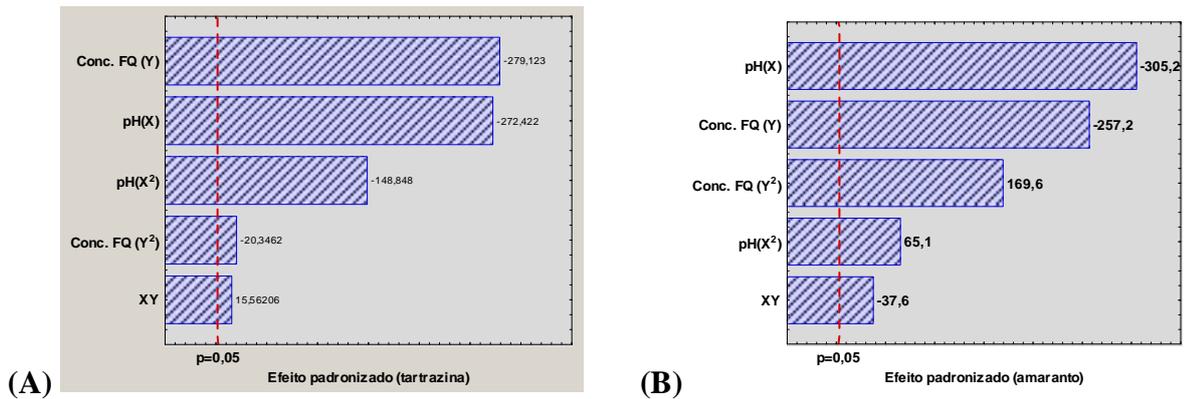
Tabela 6. Resultados Experimentais das capacidades de adsorção para a tartrazina (q_{tart}) e amaranto (q_{ama}).

Experimento (n°)	pH	Conc. de filme mg L ⁻¹	q_{tart} (mg g ⁻¹)*	q_{ama} (mg g ⁻¹)*
1	2 (-1)	100 (-1)	413.8 ± 4.7	278.3 ± 3.4
2	2 (-1)	150 (0)	402.0 ± 3.7	236.5 ± 2.4
3	2 (-1)	200 (+1)	293.2 ± 1.6	224.3 ± 3.0
4	3 (0)	100 (-1)	335.2 ± 3.7	240.4 ± 4.2
5	3 (0)	150 (0)	239.7 ± 4.7	275.9 ± 2.6
6	3 (0)	200 (+1)	150.1 ± 2.9	126.7 ± 1.7
7	4 (+1)	100 (-1)	311.6 ± 3.3	166.7 ± 2.2
8	4 (+1)	150 (0)	190.2 ± 2.1	191.1 ± 2.5
9	4 (+1)	200 (+1)	211.5 ± 3.6	81.2 ± 1.8

*média ± erro padrão (n=3).

Para verificar a significância do pH e da concentração de filme de quitosana nas respostas capacidade de adsorção dos corantes tartrazina (q_{tart}) e do corante amaranto (q_{ama}), uma análise de variância (ANOVA) foi aplicada aos dados experimentais.

Através da análise de variância observou-se que para as respostas capacidade de adsorção dos corantes, em um nível de 95% de confiança, os efeitos lineares e quadráticos de pH (X) e concentração de filme de quitosana (Y) foram significativos (p 0,05), assim como a interação pH e concentração de filme de quitosana (XY), o que pode ser verificado pelo gráfico de pareto, mostrado nas Figuras 5 (a) e 5 (b).

Figura 5. Gráfico de pareto para os corantes tartrazina e amaranço.

Os modelos polinomiais quadráticos estatísticos, de acordo com a Equação 8, que representa a dependência de tartrazina e amaranço capacidades de adsorção em relação ao pH (X_1) e concentração de filme de quitosana (X_2) são mostrados nas Equações 10 e 11 :

$$q_{\text{tart}} = 235.8 + 62.3x_1^2 + 8.5x_2^2 - 65.9x_1 - 67.5x_2 + 4.6x_1 x_2 \quad (10)$$

$$q_{\text{ama}} = 246.8 - 18.5x_1^2 - 48.2x_2^2 - 50.2x_1 - 42.3x_2 - 7.6x_1 x_2 \quad (11)$$

Para obter uma representação adequada dos dados experimentais, os modelos estatísticos (Equações 10 e 11) devem ser preditivos e significativos (MYERS e MONTGOMERY, 2002). Os modelos estatísticos foram avaliados por análise de variância e teste F de Fischer conforme apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. ANOVA para a resposta capacidade de adsorção do corante tartrazina por filmes de quitosana.

Fatores	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F _{Calc.}	F _{tab.}
Regressão	122677,1	5	24535,42	22,47	3,11
Resíduo	13100,9	12	1091,74		
Fata de ajuste	13094,6	3			
Erro puro	6,3	9			
Total	135778,0	17			

$$R^2=0,96$$

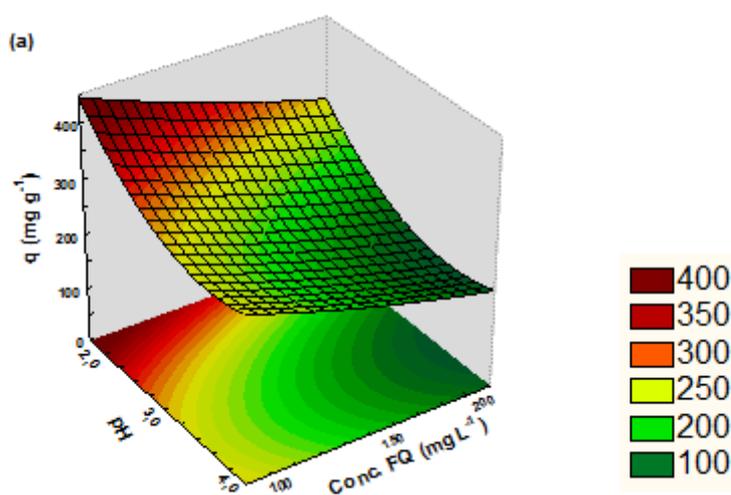
Tabela 8. ANOVA para a resposta capacidade de adsorção do corante amaranço por filmes de quitosana.

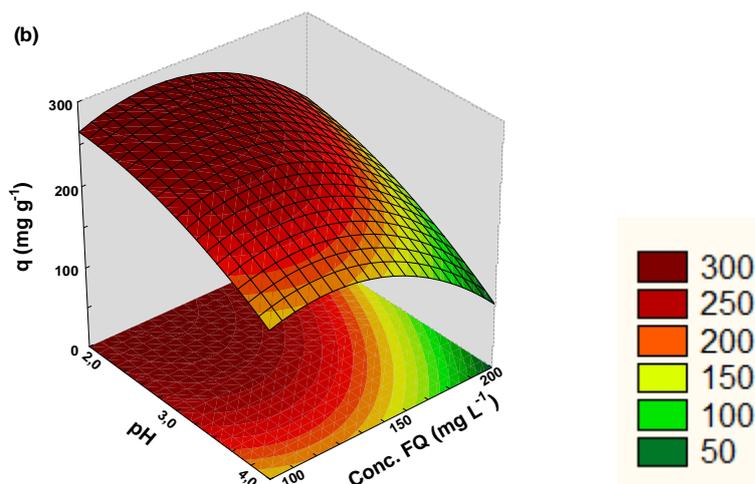
Fatores	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F _{Calc.}	F _{tab.}
Regressão	62742,74	5	12548,55	15,40	3,11
Resíduo	9779,57	12	814,86		
Fator de ajuste	9776,65	3			
Erro puro	2,92	9			
Total	72522,31	17			

$R^2=0,95$

As Equações 10 e 11 apresentaram altos valores de coeficiente de determinação (R^2), e os valores de F calculado (F_{CALC}) foram, respectivamente, de cerca de sete e cinco vezes maiores do que o valor tabelado F, respectivamente para o tartrazina e o amaranço, demonstrando que os modelos foram preditivos. Assim, os modelos estatísticos foram usados para gerar as superfícies de resposta, que representam as capacidades de adsorção de corantes como uma função de variáveis independentes. As superfícies de resposta para q_{tart} e q_{ama} são mostradas, respectivamente, na Figuras 6 (a) e 6 (b).

Figura 6. Superfície de resposta do planejamento fatorial 32 para adsorção por filmes de quitosana dos corantes amarelo tartrazina (a) e amaranço (b).





Como pode ser verificado nas Figuras 6 (a) e 6 (b), os valores da capacidade de adsorção aumentaram em função das diminuições do pH e da concentração de filme. Em relação ao pH, uma diminuição deste leva a uma maior protonação dos amino grupos da quitosana (CRINI e BADOT, 2008; PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO e PINTO, 2011a; DOTTO e PINTO, 2011b; PICCIN *et al.*, 2011; DOTTO *et al.*, 2011; DOTTO *et al.*, 2013). Esta maior protonação causa a repulsão das cadeias poliméricas do filme, facilitando a entrada das moléculas de corante, e a subsequente interação eletrostática entre os amino grupos presentes na estrutura do filme e os grupamentos sulfonados do corante amarelo tartrazina. Resultados similares em relação ao pH podem ser encontrados na literatura (CRINI e BADOT, 2008; PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO e PINTO, 2011b; PICCIN *et al.*, 2011; DOTTO, VIEIRA e PINTO, 2012;). O efeito da concentração de filme pode ser explicado pela agregação de sítios de adsorção, o que resulta em uma diminuição da área total disponível do filme para interação com os corantes, como demonstrado por Piccin *et al.*, (2011).

As melhores regiões de ótimo para a adsorção do corante amarelo tartrazina e para o corante amaranço por filmes de quitosana foram obtidas de acordo com a superfície de resposta, sendo pH de 2 e concentração de filme de 100 mg L^{-1} . Nestas condições, os valores da capacidade de adsorção para o tartrazina e o Amaranço foram de 413.8 e 278.3 mg g^{-1} , respectivamente. Dotto, Vieira e Pinto, (2012) obtiveram valores de capacidade de adsorção para o corante amarelo tartrazina de 30 e 350 mg g^{-1} , respectivamente, utilizando quitina e quitosana na forma de pó. Estes resultados mostram que os filmes de quitosana são um potencial adsorvente para a remoção do corante amarelo tartrazina e amaranço de soluções aquosas. Além disso, seu uso facilita a separação de fases após a adsorção. Na melhor

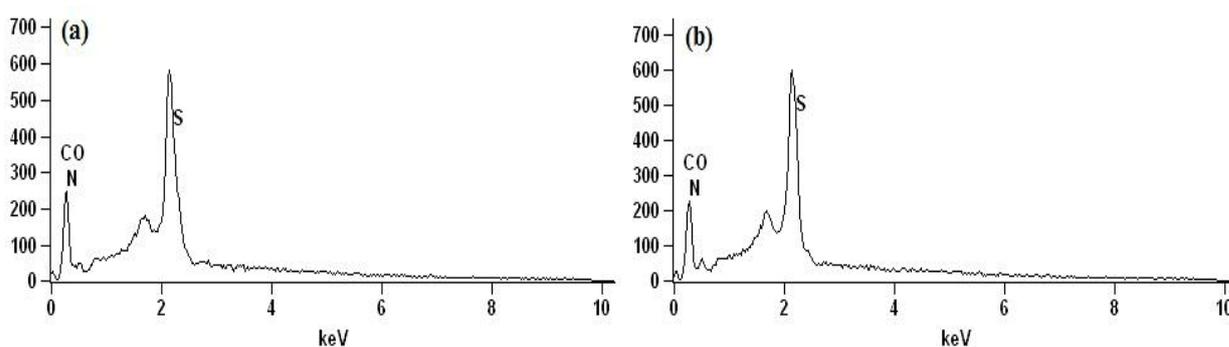
condição a remoção dos filmes de quitosana para os corantes tartrazina e amaranço foram de 15 e 20 %.

6.3 Análise no filme pós-adsorção

a. Composição elementar

A Figura 7 apresenta os resultados da análise de composição elementar para os filmes de quitosana adsorvidos com os corantes tartrazina e amaranço. A composição elementar dos filmes de quitosana é composta somente por C, N e O em sua estrutura (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO e PINTO, 2011b; DOTTO *et al.*, 2013). A análise da composição elementar detalhada dos filmes de quitosana após as adsorções dos corantes tartrazina (Figura 7 (a)) e amaranço (Figura 7 (b)), respectivamente, mostram a presença de S, indicando que a tartrazina e amaranço foram adsorvidos pelo filme de quitosana.

Figura 7. Resultados da composição elementar (EDX) do filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (a) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amaranço (b).



c. Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT/IR).

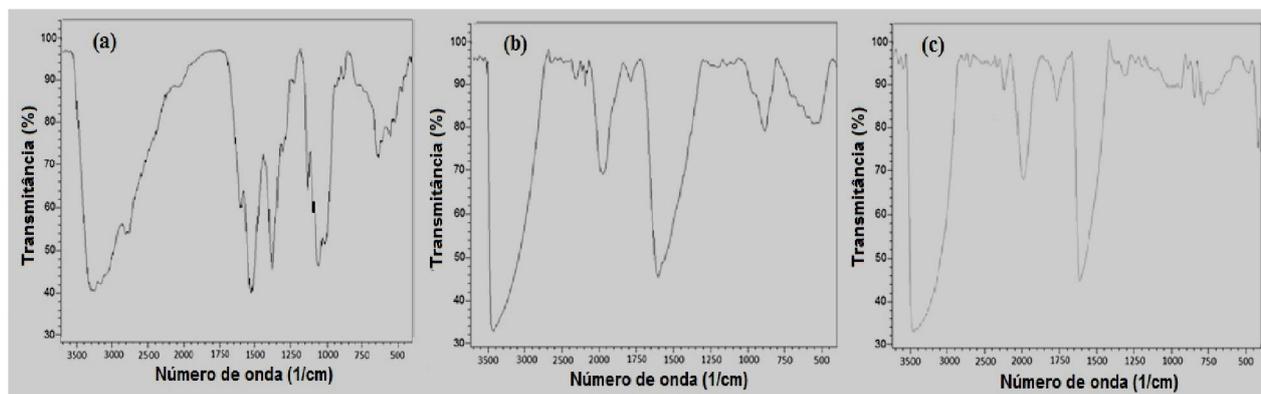
A Figura 8 apresenta as análises de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de filme de quitosana antes e pós-adsorção com os corantes tartrazina e amaranço respectivamente.

Antes do processo de adsorção (Figura 8 (a)), as principais bandas intensas que se apresentaram na região de $3.350\text{-}3.150\text{ cm}^{-1}$, estando relacionada ao estiramento do

grupamento N-H e O-H. Na banda de 1550 e 1275 cm^{-1} identificam-se as bandas do grupamento da amida e amina, compostos pela ligação $\text{C} - \text{N}$. Sendo assim, na região da banda de 1000 cm^{-1} pode ser atribuído a uma ligação de C-O (WAN NGAH *et al.*, 2011; FAJARDO *et al.*, 2012).

Nos filmes de quitosana com tartrazina e amaranço (Figuras 8 (b) e (c) respectivamente), foram observadas as mesmas alterações nas bandas características. Comportamento que pode ser explicado devido às semelhanças estruturais e funcionais entre as moléculas de corante, uma vez que ambos os corantes pertencem a classe dos azo compostos e contêm grupos aniônicos sulfonados. A banda no intervalo de 3350-3150 cm^{-1} (N-H e O-H) foi deslocada após a adsorção, mostrando a preferência dos corantes para os grupos amino dos filmes de quitosana. Além disso, a simétrica e assimétrica do alongamento do grupo NH_3^+ apareceram próximos de 2000 cm^{-1} , demonstrando a protonação dos filmes de quitosana em meio ácido. Alterações também foram identificadas na região do estiramento C-O-N (1550 de cm^{-1}). Isto corrobora com as alterações anteriores que mostram que a interação com os corantes ocorre preferencialmente com grupos amino protonados.

Figura 8. Resultados da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT/IR) para os filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amaranço (c).

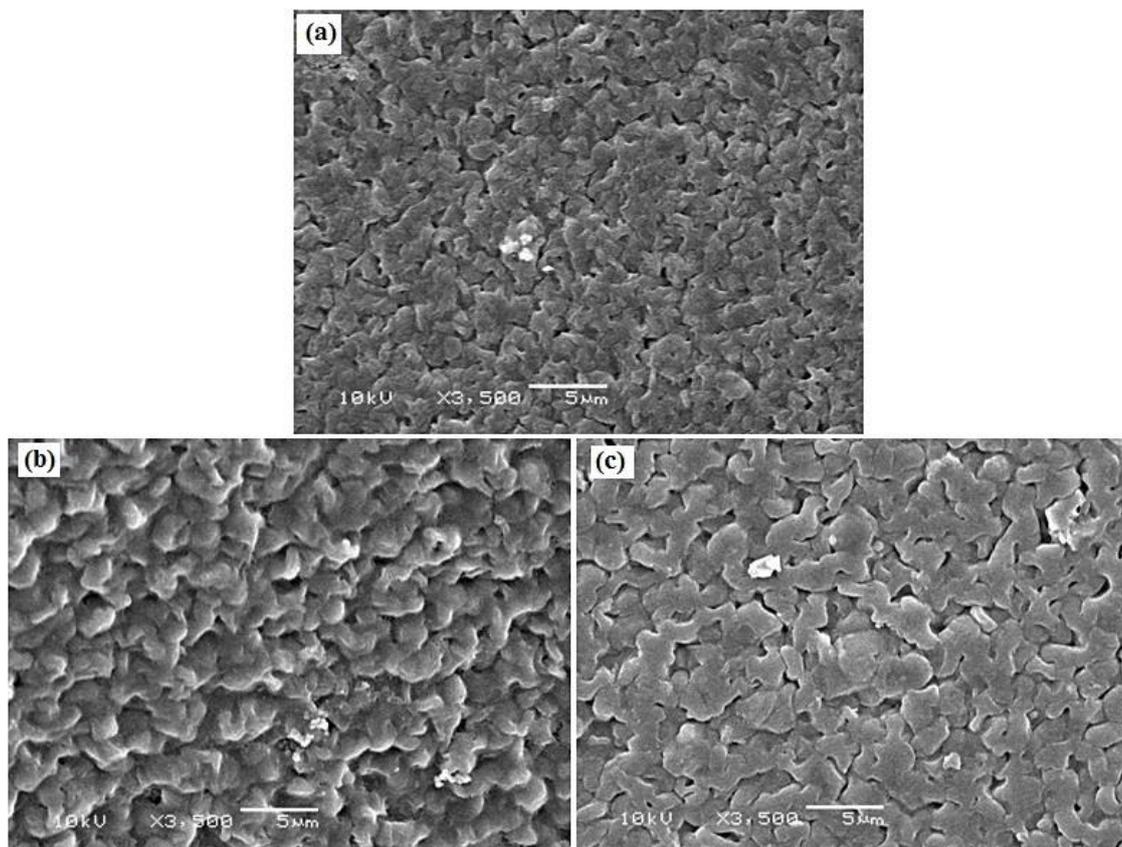


d. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Na Figura 9 está apresentada a imagem de MEV obtida para os filmes de quitosana, antes e após a adsorção com os corantes tartrazina e amaranço, respectivamente (Figura 9 (a), (b) e (c)). Os filmes de quitosana antes do processo de adsorção apresentaram uma superfície rugosa e homogênea, com algumas cavidades e protuberâncias (Figura 9 (a)). No entanto,

estas características texturais foram modificadas após a adsorção (Figuras 9 (b) e (c)). Isso ocorreu devido ao efeito do inchamento causado pela entrada do corante na estrutura do filme de quitosana.

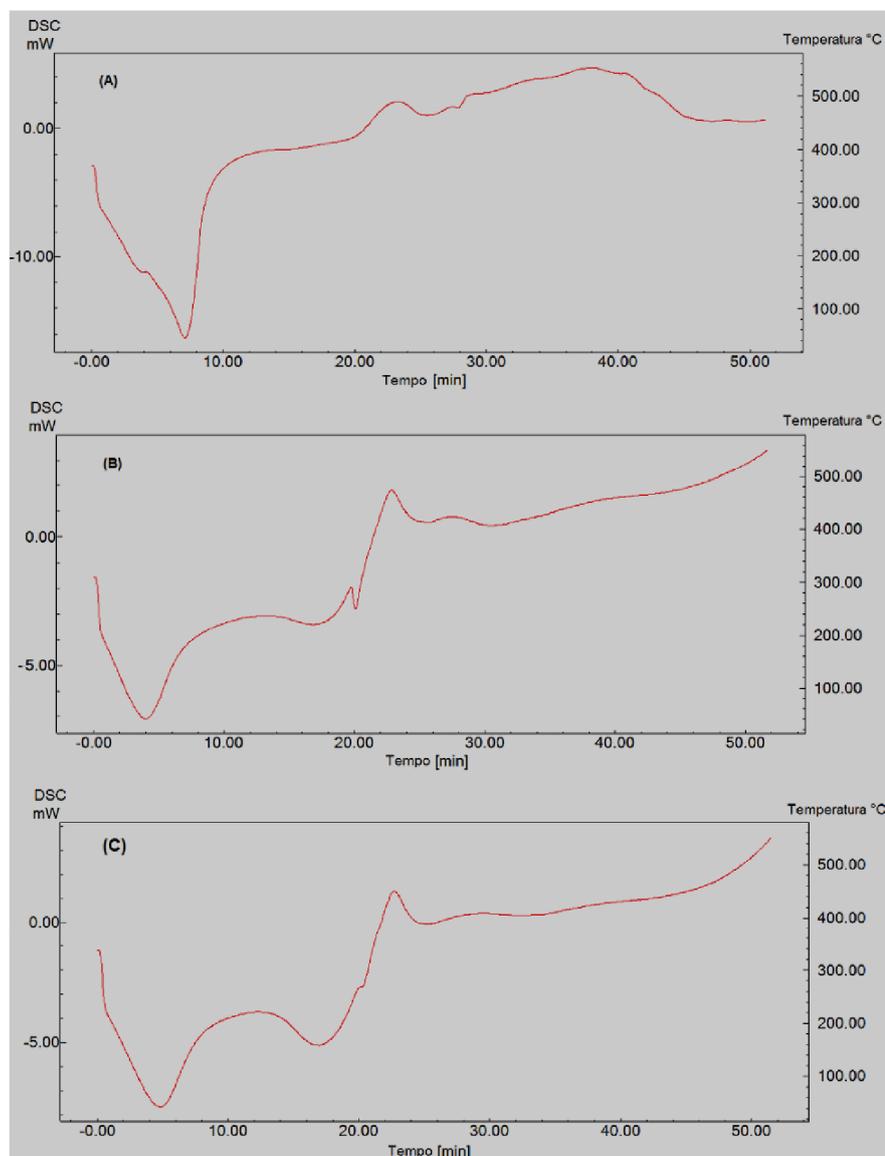
Figura 9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amaranço (c).



e. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC do filme de quitosana sem corante está apresentada na Figura 10 (a), e apresenta um pico endotérmico a cerca de 100 °C. Este pico pode ser atribuído à evaporação da água residual (DOTTO *et al.*, 2013). Além disso, observou-se um pico exotérmico em torno de 275 °C, o que é relativo à degradação da cadeia principal da quitosana (RODRIGUES *et al.*, 2009). Para as curvas de DSC dos filmes de quitosana com corante tartrazina (Figura 10 (b)) e amaranço (Figura 10 (c)) ocorreram mudanças nesses picos exotérmicos demonstrando que ocorreu modificações devido à ligação do filme de quitosana com os corantes.

Figura 10. Resultado das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amaranço (c).



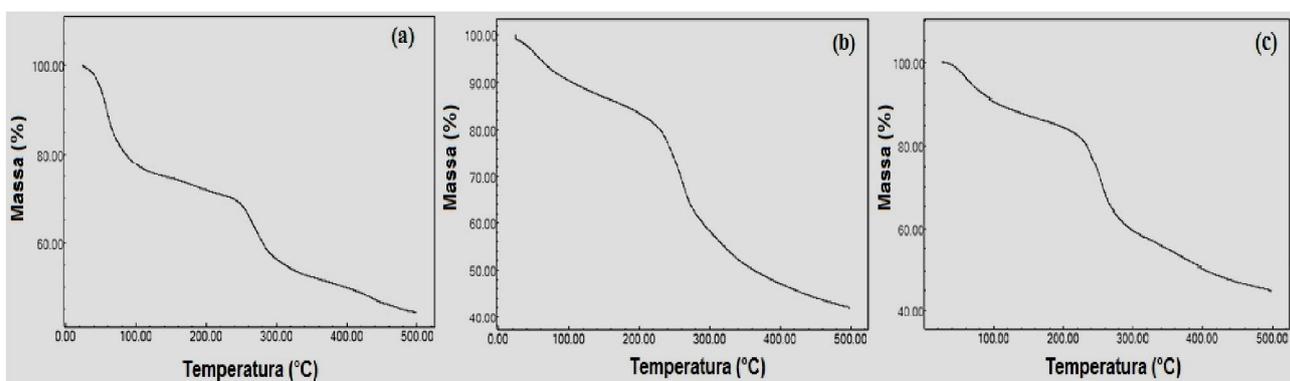
f. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 11 estão apresentadas as curvas de TGA dos filmes de quitosana. Os filmes de quitosana antes processo de adsorção mostrou três passos de perda de peso (Figura 6 (a)). O primeiro passo, abaixo de 110 °C pode ser atribuída à evaporação das moléculas de água adsorvida. Em seguida, uma ligeira perda de peso ocorreu entre 110-280 °C, o que pode ser atribuído à remoção de grupos funcionais contendo oxigênio lábil, como CO, CO₂ e H₂O (DOTTO *et al.*, 2011). No último a perda de peso, no intervalo de 280-500 °C pode ser

atribuída à decomposição do carbono presente no filme de quitosana (RODRIGUES *et al.*, 2009).

Após o processo de adsorção (Figuras 11 (b) e 11 (c)), foram observadas alterações na forma da curva. Verificou-se que essas mudanças ocorreram principalmente abaixo de 280 °C, e pode ser atribuída à degradação dos grupamentos presentes no corante demonstrando a presença de moléculas de corante na estrutura dos filmes de quitosana após adsorção.

Figura 11. Resultados das análises termogravimétricas (TGA) dos filmes de quitosana (a), filme de quitosana adsorvido com o corante tartrazina (b) e do filme de quitosana adsorvido com o corante amaranço (c).



g. Análise de cor

Na Tabela 9 os valores de L^* diminuíram após adsorção com o corante, mostrando que os filmes escureceram depois do processo. A partir dos valores H_{ab} (Tabela 6) pode-se observar também que os filmes de quitosana antes do processo de adsorção mostrou uma coloração amarelo fraco. Após a adsorção da tartrazina, os filmes mostraram uma coloração laranja e após adsorção com o amaranço os filmes de quitosana apresentaram uma coloração vermelha. Estes resultados sugerem que os filmes de quitosana foram fortemente coloridos durante a adsorção de tartrazina e amaranço, mostrando a afinidade entre os filmes de quitosana e os corantes.

Tabela 9. Parâmetros de cor dos filmes de quitosana antes e pós-adsorção.

Parâmetros de cor	Filme de quitosana sem corante	Filme de quitosana com tartrazina	Filme de quitosana com amaranato
L*	97.30 ± 2.14	64.59 ± 1.09	42.15 ± 1.76*
a*	0.48 ± 0.02	35.31 ± 1.12	6.38 ± 1.21*
b*	1.98 ± 0.07	52.52 ± 1.34	2.25 ± 1.39*
H _{ab} (°)	76.37 ± 1.32	56.08 ± 1.32	19.39 ± 0.43*

*média ± erro padrão (n=3).

7. CONCLUSÕES

Este trabalho visou a otimização estatística da adsorção dos corantes alimentícios amarelo tartrazina e amaranço utilizando filmes de quitosana. Os filmes foram obtidos pela técnica *casting*, a partir de quitosana de resíduos de camarão. A espessura inicial, tensão de ruptura e alongamento dos filmes foram, respectivamente, de $92 \pm 1 \mu\text{m}$, $29,5 \pm 1,5 \text{ MPa}$ e $65 \pm 1,0\%$.

Neste trabalho foi possível verificar através das análises: estatística, interações e dessorção que o filme de quitosana apresentou-se satisfatório para adsorção dos corantes tartrazina e amaranço. Para ambos os corantes, as maiores capacidades de adsorção foram obtidas em pH de 2 e concentração de filme de quitosana de 100 mg L^{-1} . Sob estas condições, a tartrazina e o amaranço apresentaram capacidades de adsorção de $413,8$ e $278,3 \text{ mg g}^{-1}$ e 15 e 20 % de remoção de corante respectivamente. Além disso, os filmes de quitosana foram facilmente separadas da fase líquida após o processo de adsorção com solução de NH_4OH , proporcionando benefícios para aplicações industriais. Verificou-se ocorreu a interação eletrostáticas entre os grupos amino protonados do filme de quitosana (NH_3^+) e os grupos sulfonados (SO_3^-) presentes nos corantes.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A quitosana é uma promissora alternativa para substituir adsorventes convencionais utilizados para adsorver os corantes alimentícios. O presente trabalho esclareceu algumas questões em relação à adsorção de corantes alimentícios por quitosana, entretanto é grande o número de estudos que devem ainda ser realizados neste sentido, para tornar a quitosana um adsorvente consagrado e de uso industrial. Entre estes estudos é necessário realizar a modificação da quitosana, bem como testes para sua aplicação em efluentes em sistemas binários e efluentes reais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção cationica. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 144-153, 2008.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, **Journal of Environmental Management**, v.113, p. 1706183, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting** (Standard D882602, 1626170), Philadelphia, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard test methods for water vapor transmission of materials**. Designation E96-95. In Annual book of American standard testing methods (p. 406-413). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995.

AMIN, K.A., ABDEL HAMEID II, H., ABD ELSTTAR, A.H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v.48, p. 299462999, 2010.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto** no 55.871/65 de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. (DOU de 28/10/97); Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>; 2002.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis**, 14th ed. Washington, 1995.

BATISTA, A. C. L.; VILLANUEVA, E. R.; AMORIM, R. V. S.; TAVARES, M. T.; CAMPOSÓTAKAKI, G. M. Chromium (VI) ion adsorption features of chitosan film and its chitosan/zeolite conjugate 13X film. **Molecules**, v.16, p. 356963579, 2011

CAMPANHA-FILHO, S. P., BRITO, D., CURTI, E., ABREU, F. R., CARDOSO, M. B., BATTISTI, M. V., SIM, P. C., SIGNINI, R., & LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de - e -quitina. **Química Nova**, v. 77, p. 410-419, 2007.

CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., TAVARES, A.M.G., BRUNS, R.E., The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan- Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 566-574. 2008.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO A. C. & QUEIROZ D. C. Quitosana: A Fibra do Futuro, **Parque de Desenvolvimento Tecnológico-PADETEC**, p.124, Fortaleza-CE, 1999.

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

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRA, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349, 2009.

DOTTO, G. L.; Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana. 2010. 85 f. **Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos**. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Brasil.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8616, 2013

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 1646170. 2011a

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 2316238, 2011b

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT Food Science and Technology**, v. 44, p. 178661792, 2011

DOTTO, G. L.; SOUZA, V.C.; MOURA, J.M.; MOURA, C.M.; PINTO, L.A.A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films.

Drying Technology, v. 29, p. 178461791, 2011.

FAJARDO, A. R.; LOPES, L. C.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Development and application of chitosan/poly(vinyl alcohol) films for removal and recovery of Pb (II).

Chemical Engineering Journal, v. 183, p. 2536260, 2012

FDA. **US Food and Drugs Administration. Color additives**. Disponível em

<http://www.fda.gov/Food>. Acessado dia 15 de fevereiro de 2014).

FERNANDEZ-SAIZ, P.; LAGARON, J. M.; OCIO, M. J. Optimization of the biocide properties of chitosan for its application in the design of active films of interest in the food area. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 913-921, 2009.

FURTADO, M. Corantes: Indústria de alimentos adere aos corantes naturais. **Química e Derivados**, v. 421, p. 9-20, 2003.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43674, 2004

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

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. . A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457-463, 2003

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAMB, C.; Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139(3), p. 453-461, 2008.

KNORR, D. Recovery and utilizations of chitin and chitosan in food processing waste management. **Food Technology**, p. 114-120, 1991.

KONIECZNA-MOLENDA, A.; FIEDOROWICZ, M.; ZHONG, W.; TOMASIK, P. Polarized light-stimulated enzymatic hydrolysis of chitin and chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 3117-3119. 2008.

- KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYŃSKI, Z.; BYCHOWSKA, A.; BRZOZOWSKI, K.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. **Marine Drugs**, v. 8, p. 1567-1636, 2010
- MCCANN, D.; BARRETT, A.; COOPER, A.; CRUMPLER, A.; DALEN, L.; GRIMSHAW, K.; KITCHIN, E.; LOK, K.; PORTEOUS, L.; PRINCE, E.; SONUGA-BARKE, E.; WARNER, J.O.; STEVENSON, J. Food additives and hyperactive behavior in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomized, double-blinded, placebo-controlled trial. **The Lancet**, v. 370, p. 1560-1567, 2006.
- MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W.F. () Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 81687, 2001
- MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 651-657. 2010
- MONDAL, S.; Methods of dye removal from dye house effluent - An Overview, **Environmental Engineering Science**, v. 25, p. 3836397. 2008
- MOURA, C. M.; Estudo do processo de produção de quitosana e seu uso na obtenção de filmes biopoliméricos. 2012, f. 239. **Tese de doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos**. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.
- MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm **Chemical Engineering Processing**, v. 50, p. 3516355, 2011
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. (). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes Pigments**, v. 58, p. 1796196, 2003

- PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red n°40 adsorption onto chitosan. **Journal of Chemical Engineering and Data**, v.56, p. 3759-3765, 2011
- PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16-20, 2009.
- PILLAI, C. K. S.; Paul, W.; Sharma, C. P. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T.; Corantes Artificiais em Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237- 250, 2003.
- PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N.; Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Food Science & Technology**, v. 18, p. 117-131, 2007.
- RATTANAPHANI, S.; CHAIRAT, M.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. **Dyes and Pigments**, v. 72 , p. 88-96, 2007.
- RHIM, J.W.; NG, P.K.W.; Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.47, p. 411-433, 2007.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and application. **Progress polymer Science**, v.31, p.603-632, 2006.
- RODRIGUES, L. B.; LEITE, H. F.; YOSHIDA, M. I.; SALIBA, J. B.; CUNHA JUNIOR, A. S.; FARACO, A. A. G. In vitro release and characterization of chitosan films as dexamethasone carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 368, p. 166, 2009
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons. New York, 1984.
- RUTHVEN, D. M., **Encyclopedia of Separation Technology** ó Volume 1, John Wiley & Sons: New York, 1997.

SANTOS, C. A. N. S.; Propriedades de Filmes de Quitosano ó Influência do grau de acetilação e da massa molecular do biopolímero. 2006. f. 126. **Dissertação de mestrado em Química e Qualidade de Alimentos**. Universidade de Aveiro, Portugal.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers**, v. 42, p. 1386157, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, V. C. õProdução de filme biopolimérico a partir de quitosana com incorporação de fração lipídicaõ 2011. 66 f. **Dissertação de mestrado em Engenharia e ciência de Alimentos**. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Brasil.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, , p. 191561929, 2010

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. A.. Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 43(2), p. 154, 2003.

TANAKA, T., Reproductive and neurobehavioral effects of Allura Red AC administered to mice in the diet. **Toxicology**, v.92, p. 169-177, 1994.

TAO, Y.; YE, L.; PAN, J.; WANG, Y.; TANG, B. Removal of Pb (II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film, **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 7186722, 2009.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 76-83, 2006.

VIEIRA, R. S.; OLIVEIRA, M. L. M.; GUIBAL, E.; RODRÍGUEZóCASTELLÓN, E.; BEPPU, M. M.; Copper, mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 374, p. 1086114, 2011

WAN NGAH, W. S.; 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. 144661456, 2011

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 7496753, 2007

WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 22, p. 165361658, 2001.

10. APÊNDICE

Apêndice 1 (a)

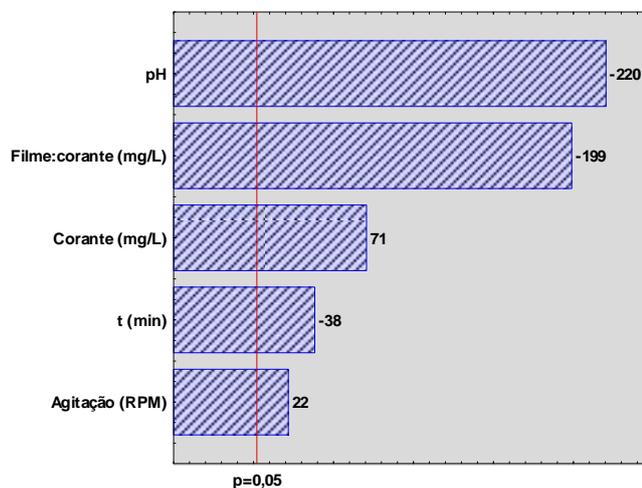
Tabela A-1. Capacidades de adsorção do corante amarelo tartrazina de acordo com o planejamento experimental fatorial fracionário 2^{5-1} .

Expimento (n°)	pH	Agitação (rpm)	Tempo (min)	Conc. inicial (mg L ⁻¹)	Conc. Filme (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)*
1	4(-)	50(-)	30(-)	100(-)	2:1(+)	1,2±0,9
2	4(-)	50(-)	30(-)	200(+)	1:1(-)	179,0±0,1
3	4(-)	50(-)	120(+)	100(-)	1:1(-)	7,3±0,1
4	4(-)	50(-)	120(+)	200(+)	2:1(+)	77,9±0,4
5	4(-)	200(+)	30(-)	100(-)	1:1(-)	94,9±0,8
6	4(-)	200(+)	30(-)	200(+)	2:1(+)	49,4±0,1
7	4(-)	200(+)	120(+)	100(-)	2:1(+)	77,4±0,7
8	4(-)	200(+)	120(+)	200(+)	1:1(-)	162,9±0,3
9	8(+)	50(-)	30(-)	100(-)	1:1(-)	96,4±0,9
10	8(+)	50(-)	30(-)	200(+)	2:1(+)	69,8±0,2
11	8(+)	50(-)	120(+)	100(-)	2:1(+)	95,2±0,5
12	8(+)	50(-)	120(+)	200(+)	1:1(-)	1,8±0,5
13	8(+)	200(+)	30(-)	100(-)	2:1(+)	52,2±0,1
14	8(+)	200(+)	30(-)	200(+)	1:1(-)	16,7±0,2
15	8(+)	200(+)	120(+)	100(-)	1:1(-)	79,9±0,7
16	8(+)	200(+)	120(+)	200(+)	2:1(+)	17,4±0,4

*média ± erro padrão (n=3).

Os valores de capacidade de adsorção variaram de 1,2 a 179,0 mg g⁻¹, mostrando a importância da verificação dos fatores de processo. A partir dos dados de capacidade de adsorção da Tabela A.1, foi realizada a análise de variância através do gráfico de Pareto (Figura A.1), para verificar quais as variáveis que influenciaram significativamente ($p < 0,05$) na capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina por filmes de quitosana.

Figura 12. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial fracionário 25-1 da adsorção do corante amarelo tartrazina por filmes de quitosana.



Observa-se na Figura A.1 que todas as variáveis influenciam de forma significativa ($p < 0,05$) na capacidade de adsorção. Os aumentos das variáveis pH, concentração de filme de quitosana e tempo influenciaram negativamente no processo; enquanto que, os aumentos da concentração de corante e da agitação influenciaram positivamente no processo. Porém, entre todas as variáveis as mais significativas foram o pH e a concentração de filme de quitosana. Uma diminuição do pH favorece a protonação dos grupos amino presentes no filme de quitosana causando a repulsão das cadeias poliméricas do filme, favorecendo a entrada das moléculas do corante (DOTTO *et al.*, 2013). Além disso, favorece a interação eletrostática entre os amino grupos presentes no filme e os grupamentos sulfonados do corante amarelo tartrazina. Já o efeito da concentração de filme de quitosana é explicado pelo agrupamento dos sítios de adsorção resultando numa diminuição da área total da superfície disponível para as moléculas de corante no adsorvente (PICCIN *et al.*, 2011).

Apêndice 1 (b)

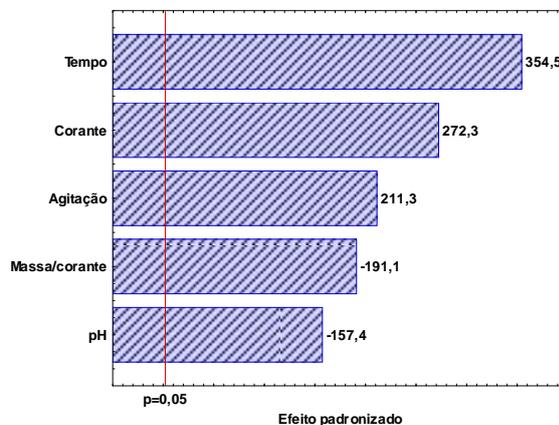
Tabela A-2. Valores da capacidade de adsorção dos filmes de quitosana para o corante amarantho.

Experimento (n°)	pH	Agitação (rpm)	Tempo (min)	Conc. inicial (mg L ⁻¹)	Conc. Filme (mg L ⁻¹)	q* (mg g ⁻¹)
1	4(-)	50(-)	30(-)	100(-)	2:1(+)	6,5±0,2
2	4(-)	50(-)	30(-)	200(+)	1:1(-)	89,7±0,4
3	4(-)	50(-)	120(+)	100(-)	1:1(-)	70,8±0,4
4	4(-)	50(-)	120(+)	200(+)	2:1(+)	133,6±0,7
5	4(-)	200(+)	30(-)	100(-)	1:1(-)	3,3±0,1
6	4(-)	200(+)	30(-)	200(+)	2:1(+)	131,5±1,1
7	4(-)	200(+)	120(+)	100(-)	2:1(+)	136,4±0,8
8	4(-)	200(+)	120(+)	200(+)	1:1(-)	217,0±0,9
9	8(+)	50(-)	30(-)	100(-)	1:1(-)	80,9±0,3
10	8(+)	50(-)	30(-)	200(+)	2:1(+)	48,5±0,2
11	8(+)	50(-)	120(+)	100(-)	2:1(+)	36,5±0,3
12	8(+)	50(-)	120(+)	200(+)	1:1(-)	96,4±0,6
13	8(+)	200(+)	30(-)	100(-)	2:1(+)	26,0±0,1
14	8(+)	200(+)	30(-)	200(+)	1:1(-)	87,7±0,5
15	8(+)	200(+)	120(+)	100(-)	1:1(-)	164,1±0,9
16	8(+)	200(+)	120(+)	200(+)	2:1(+)	55,0±0,2

*média ± desvio padrão (n=3).

Na Figura A.2 está apresenta o gráfico de Pareto, obtido através da análise estatística dos resultados da Tabela A.2, para a resposta capacidade de adsorção do corante amarantho pelos filmes de quitosana.

Figura 13. Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante amaranço por filmes de quitosana.



A Figura A.2 mostra que para um nível de significância de 95% ($p < 0,05$) todas variáveis influenciaram no processo de adsorção. As variáveis tempo, concentração de corante e agitação apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção quando alterado do nível -1 para +1. Então, os seus maiores valores são os recomendados para alcançar as maiores capacidades de adsorção do corante amaranço pelos filmes de quitosana.

As variáveis pH e concentração de filme de quitosana apresentaram um efeito negativo na resposta, quando alterado do nível -1 para +1.

O efeito da variação do pH na capacidade de adsorção é explicada porque, com uma diminuição deste, ocorre uma maior protonação dos amino grupos da quitosana, o que causa a repulsão das cadeias poliméricas do filme, facilitando a entrada das moléculas de corante e a subsequente interação eletrostática entre os amino grupos presentes na estrutura do filme e os grupamentos sulfonados dos corantes (DOTTO *et al.*, 2013). O efeito da concentração de filme na resposta pode ser explicado pela agregação de sítios de adsorção, o que resulta em uma diminuição da área total disponível do filme para interação com o corante (PICCIN *et al.*, 2011).

Assim, as variáveis escolhidas para continuidade deste estudo são o pH e a concentração de filme de quitosana, sendo que as outras condições devem ser fixadas em seus maiores valores, ou seja, o tempo de 120 min, a concentração de corante de 200 mg L^{-1} e a agitação de 200 rpm.

Apêndice 2

Na Tabela A.3 estão apresentados os valores obtidos para a leitura de absorvância para as concentrações de corante. Nas Figuras A.3 e A.4 estão apresentadas as curvas padrão para os corantes tartrazina e amaranço respectivamente, e suas equações da reta e coeficiente de determinação.

Tabela A-3. Valores da capacidade de adsorção dos filmes de quitosana para o corante amaranço.

Concentração (mg L ⁻¹)	Leitura Abs Tartrazina	Leitura Abs Amaranço
3	0,092	0,118
5	0,162	0,198
8	0,269	0,316
10	0,342	0,395
12	0,414	0,478
14	0,479	0,547
16	0,552	0,626
18	0,615	0,714
20	0,680	0,739
25	0,809	0,943
30	0,989	1,153

Figura 14. Gráfico da curva padrão do corante tartrazina.

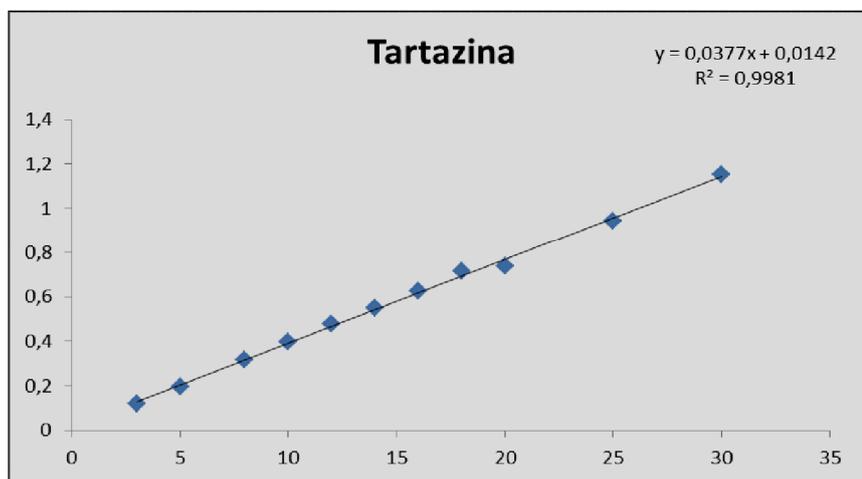
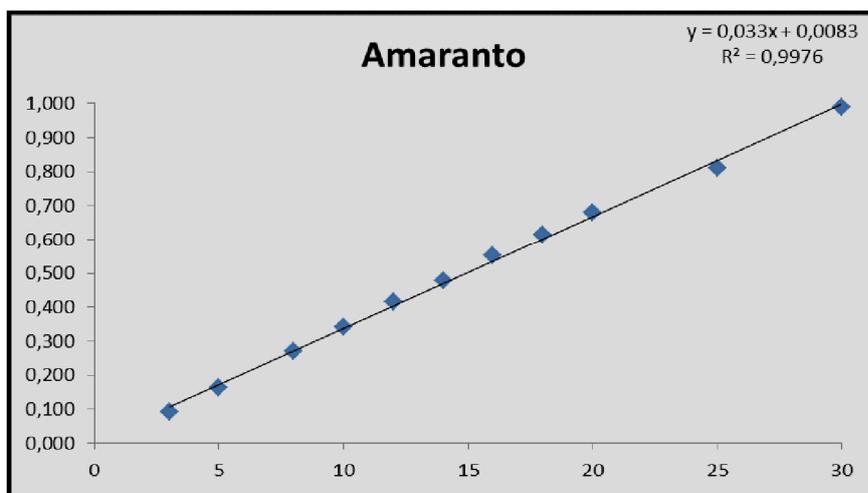


Figura 15. Gráfico da curva padrão do corante amaranto.



Apêndice 3: Experimentos de dessorção

Os experimentos de dessorção foram realizados para verificar a possibilidade de reuso dos filmes de quitosana. Os filmes para dessorção foram preparados com as amostras de filmes obtidas nos experimentos de adsorção com concentração de corante tartrazina de 100 mg L^{-1} , em dois valores de pH (4 e 6). Foram estudadas duas soluções de eluentes, soluções de NH_4OH ($0,01$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e soluções de NaOH ($0,01$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Os experimentos foram realizados adicionando 100 mL de soluções eluentes, em cada concentração, e para cada pH, em $0,01\text{g}$ de filme com o corante tartrazina adsorvido. Em seguida, a agitação foi efetuada (50 rpm) e alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30 min e 24 h, à 298 K . As amostras foram analisadas e a concentração de corante remanescente na fase líquida foi determinada por espectrofotometria (Biospectro, SP-22, Brasil) a 426 nm . Os resultados obtidos no processo de adsorção/dessorção para os pH 4 e 6 em função do tempo de dessorção estão apresentados nas Tabelas A.4 e A.5, respectivamente. Verificou-se que os filmes mantiveram suas estruturas após o processo de dessorção.

Tabela A-4. Resultado do ciclo de adsorção/dessorção para o filme de quitosana em pH 4,0.

Solução	Conc. Eluente (mol L ⁻¹)	Q _{ads}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}
		(inicial) (mg g ⁻¹)	(5 min) (mg g ⁻¹)	(10 min) (mg g ⁻¹)	(15 min) (mg g ⁻¹)	(20 min) (mg g ⁻¹)	(30 min) (mg g ⁻¹)	(24 h) (mg g ⁻¹)
NH ₄ OH	0,01	217,3	103,6	252,5	288,2	323,9	326,9	312,0
NH ₄ OH	0,05	215,8	200,0	327,6	352,0	364,1	336,8	339,8
NaOH	0,01	192,4	33,5	64,6	126,6	191,8	191,4	194,8
NaOH	0,05	215,0	242,0	291,2	300,4	300,4	306,5	288,1

Tabela A-5. Resultado do ciclo de adsorção/dessorção para o filme de quitosana em pH 6,0.

Solução	Conc. Eluente (mol L ⁻¹)	Q _{ads}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}	Q _{dess}
		(inicial) (mg g ⁻¹)	(5 min) (mg g ⁻¹)	(10 min) (mg g ⁻¹)	(15 min) (mg g ⁻¹)	(20 min) (mg g ⁻¹)	(30 min) (mg g ⁻¹)	(24 h) (mg g ⁻¹)
NH ₄ OH	0,01	105,8	69,9	127,6	188,5	217,4	223,8	227,0
NH ₄ OH	0,05	110,6	217,5	300,4	300,4	315,7	318,8	331,1
NaOH	0,01	84,7	71,5	181,3	259,8	284,9	297,4	297,4
NaOH	0,05	91,2	148,3	184,8	175,7	190,9	190,9	196,9

Apêndice 4: Publicações no tema

RÊGO, T. V.; LOPES, A. C.; CAETANO, C. M. B.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Otimização estatística da adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando filmes de quitosana. In 12° Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis/SC, Brasil, 2013. **Anais do 12° Congresso Brasileiro de Polímeros.**

CAETANO, C. M. B.; LOPES, A. C.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Análise das variáveis de processo na adsorção do azo-corante tartrazina por filmes de quitosana. In XXII Congresso de Iniciação Científica de Pelotas, Pelotas/RS, Brasil, 2013. **Anais do XXII Congresso Brasileiro de Polímeros.**

LOPES, A. C.; CAETANO, C. M. B.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Avaliação das variáveis de processo na adsorção do corante amarantho por filmes de quitosana. In X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Vassouras/SP, Brasil, 2013. **Anais X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica.**

LOPES, A. C.; CAETANO, C. M. B.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Avaliação das variáveis de processo na adsorção do corante amarantho por filmes de quitosana. In X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Vassouras/SP, Brasil, 2013. **Aceito para publicação nos anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica em 08 de março de 2014.**

CAETANO, C. M. B.; LOPES, A. C.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Estudo das isothermas de adsorção de azo-corantes por filmes de quitosana. In X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Vassouras/SP, Brasil, 2013. **Anais X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica.**

CAETANO, C. M. B.; LOPES, A. C.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Estudo das isothermas de adsorção de azo-corantes por filmes de quitosana. In X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Vassouras/SP, Brasil, 2013. **Aceito para publicação nos anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica em 08 de março de 2014.**

RÊGO, T. V.; LOPES, A. C.; CAETANO, C. M. B.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cinética de adsorção de azo-corantes utilizando filmes de quitosana. In XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maceió/AL, Brasil, 2013. **Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados.**

RÊGO, T. V.; LOPES, A. C.; CAETANO, C. M. B.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cinética de adsorção de azo-corantes utilizando filmes de quitosana. In XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maceió/AL, Brasil, 2013. **Selecionado em 2013 para publicação nos anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados.**

CAETANO, C. M. B.; LOPES, A. C.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Otimização estatística da adsorção do corante amarantho utilizando filmes de quitosana. In 12^o Mostra de Produção Universitária, Rio Grande/RS, Brasil, 2013. **Anais do 12^o Mostra de Produção Universitária.**

GONÇALVES, J. O.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Influência da concentração na cinética de adsorção do corante vermelho ácido 18 por filmes de quitosana. IV salão internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, Bagé/RS, Brasil, 2012. **Anais do IV Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão.**

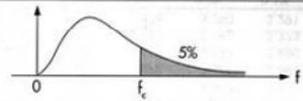
GONÇALVES, J. O.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparação de quitosana em pó e filme para adsorção de corantes em sistema binário. V salão internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, Bagé/RS, Brasil, 2013. **Anais do V Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão.**

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

11. ANEXO

Tabela 10. Tabela com os valores do teste F de Fischer.

Tabela VI – Distribuição F
Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,05$.



Graus de liberdade do denominador de F: v_2	Graus de liberdade do numerador de F: v_1																											Graus de liberdade do denominador de F: v_2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	∞						
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3	1					
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	2					
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	3					
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	4					
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36	5					
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	6					
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	7					
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	8					
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	9					
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	10					
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	11					
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	12					
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,29	2,25	2,21	13					
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	14					
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	15					
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01	16					
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96	17					
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	18					
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	19					
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	20					
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	21					
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	22					
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	23					
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	24					
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	25					
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69	26					
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	27					
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	28					
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	29					
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	30					
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	40					
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	60					
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	120					
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00	∞					