



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

QUITOSANA IMOBILIZADA EM SUPORTE INERTE PARA A ADSORÇÃO DE
CORANTES ALIMENTÍCIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

MERY LUIZA GARCIA VIEIRA

PROF. Dr. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA 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

QUITOSANA IMOBILIZADA EM SUPORTE INERTE PARA A ADSORÇÃO DE
CORANTES ALIMENTÍCIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

MERY LUIZA GARCIA VIEIRA

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

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Orientador

PROF. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO
Co-orientador

RIO GRANDE, RS
2014.

Dedico este trabalho a minha família, pelo carinho, compreensão dos momentos de ausência, e incentivo na busca do conhecimento e na realização de meus ideais.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Porque tu és a minha rocha e a minha fortaleza; assim, por amor do teu nome, guia-me e encaminha-me. Por estar sempre ao meu lado, com sua infinita bondade, enchendo-me de luz, esperança e força.

A minha Mãe,

Pela mulher batalhadora e forte que és, desde muito cedo me ensinaste a importância de ter uma profissão e ser independente. A dedicação e doação fazem de ti uma mãe maravilhosa.

Ao meu Pai,

Na simplicidade de tuas palavras me ensinaste e incentivaste. Com teus casos me mostraste o lado leve e descontraído da vida. Tua torcida pela minha felicidade é muito valiosa para mim.

Ao namorado Julcemar,

Pelo homem entusiasta, otimista e lutador que és. Contigo aprendi o sentido das palavras liberdade, companheirismo, amizade e amor. Nossa força está em ajudar um ao outro.

A afilhada Julia,

Teu olhar doce e meigo transborda um amor puro, que me renova, ensina e engrandece.

Aos afilhados Augusto e Leonardo,

Meninos, sua pureza, carinho e inocência me encantam.

Ao irmão João e cunhada Nara,

Por enfrentarem qualquer luta sem medo e com a convicção da vitória. Vocês me ensinaram que a felicidade está nas coisas mais simples.

A prima Cleonice,

Pela pessoa humana que és, pelo teu carinho, teu interesse em me ver bem e realizada, pelas tuas palavras cheias de amor e sabedoria.

As amigas: Luana, Vanessa e Juliana,
Gurias, vocês são presentes de Deus na minha vida. Amigos são anjos que nos deixam em pé
quando nossas asas têm problemas em se lembrar de como voar...

Ao Orientador Professor Pinto,
Pelo mestre exemplar e humano. Por todo aprendizado sobre a vida profissional, e também
pessoal. Mais que professor e orientador, um amigo que nos brinda com suas sabias palavras,
nos impulsiona e nos conduz ao sucesso.

Ao Co-orientador Guilherme Dotto,
Pelo profissional dedicado, sério e competente que és, no qual eu me espelho. Por estar
sempre pronto a ajudar e pela tua amizade.

Aos Iniciantes Científicos,
Vanessa, Thaís, Matheus, Guilherme, Ana Paula e Tatiane,
Pela ajuda na realização deste trabalho, pela motivação que sinto em vê-los trabalhando,
estudando e trilhando um caminho de muitas conquistas. É uma satisfação muito grande poder
contribuir nesta caminhada de vocês.

Aos colegas de Laboratório,
Pela ajuda, ensinamentos, parcerias de trabalhos e momentos de descontração.

Aos Professores do PPGECA,
Pelo conhecimento compartilhado.

A Universidade Federal do Rio Grande,
Pelo ensino e pesquisa de qualidade.

A CAPES e ao CNPq,
Pelo auxílio financeiro.

Não conheço ninguém que tenha conseguido realizar seu sonho sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. A realização de um sonho depende de dedicação. Há muita gente que espera que o sonho se realize por magia, mas toda magia é ilusão, e a ilusão não tira ninguém de onde está. Em verdade a ilusão é combustível de perdedores!

Quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio!

Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa!

Roberto Shinyashiki

RESUMO

O uso de corantes sintéticos na indústria de alimentos tem provocado transtornos à saúde humana e ao meio ambiente. A quitosana pode ser imobilizada em matrizes sólidas e aplicada na remoção de corantes em coluna de leito fixo. A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada na curva de ruptura, esta é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o recobrimento de esferas de vidro por quitosana e sua aplicação como adsorvente de corantes em coluna de leito fixo. No estudo do recobrimento avaliaram-se os efeitos da concentração de quitosana e dos métodos de cura. As esferas recobertas foram aplicadas em ensaios de adsorção estático e dinâmico. Inicialmente, avaliou-se o equilíbrio de adsorção através da construção de isoterms e ajuste de modelos, e após, avaliaram-se os efeitos do tipo de cura e do grau de desacetilação da quitosana. Em seguida, foram analisados os efeitos do tipo de corante e do pH, e o comportamento cinético da adsorção pela construção de curvas de ruptura e ajuste de modelos dinâmicos. A influência da altura do leito e da concentração inicial de corante sobre os parâmetros da adsorção em leito fixo foram analisados através da metodologia de superfície de resposta (MSR). Ao final, estudou-se a regeneração da coluna. Os resultados mostraram que os maiores percentuais de recobrimento foram obtidos pelos métodos físico e físico/químico, na concentração de quitosana de 0,5% (m/v). Nestas condições o percentual de recobrimento foi de 46%. Nas imagens da superfície das esferas (MEV) observou-se que as mesmas foram recobertas de forma homogênea pela quitosana. As isoterms de equilíbrio obtidas foram classificadas como do tipo V, sendo o modelo de Sips o mais adequado para representar os dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção foram 337 mg g⁻¹, 286 mg g⁻¹ e 200 mg g⁻¹ para os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40, respectivamente. A aplicação das esferas recobertas com quitosana em leito fixo mostrou-se mais adequada utilizando o método de cura físico/químico e quitosana com grau de desacetilação de 85%. A máxima capacidade de adsorção da coluna em função do corante e do pH variou de 13 a 108 mg g⁻¹. Os modelos BDST (bed–depth–service–time), Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar os dados experimentais. De acordo com a MSR, o melhor desempenho do leito foi com altura de 30 cm e concentração inicial de corante de 50 mg L⁻¹. Nestas condições, obteve-se tempo de ruptura de 88 min, máxima capacidade da coluna de 108 mg g⁻¹ e remoção de 86 %. Na regeneração da coluna observou-se que cerca de 75% da capacidade máxima da coluna foi mantida após cinco ciclos de adsorção–eluição. Diante do exposto, a coluna de leito fixo empacotada com esferas recobertas com quitosana mostrou-se promissora na remoção de corantes de soluções aquosas.

Palavras chave: adsorção, corante, leito fixo, curva de ruptura, *dip coating*, quitosana.

ABSTRACT

CHITOSAN IMMOBILIZED ON INERT SUPPORT FOR ADSORPTION OF FOOD DYES IN FIXED BED COLUMN

The use of synthetic dyes in the food industry has been caused damages to the environment and human health. Chitosan can be immobilized in solid matrixes and applied to remove food dyes from aqueous solutions in fixed bed. To evaluate the dynamic behavior in a fixed bed column, the breakthrough curves are fundamental. These curves are dependent of the column geometry, operating conditions and equilibrium data. Then, this work aimed to study the immobilization of chitosan on glass beads and its application as dye adsorbent in a fixed bed column. In the immobilization study, the effects of chitosan concentration and cure method were evaluated. The immobilized chitosan on glass beads was employed for dyes adsorption in batch and continuous modes. Firstly, equilibrium adsorption studies were made in batch systems, and, the effects of cure method and deacetylation degree in the breakthrough curves were verified. After, breakthrough curves were constructed for different dyes and pH values, and, dynamic models were fitted with the experimental data. Then, response surface methodology (RSM) was applied to optimize the fixed bed adsorption as a function of bed height and inlet dye concentration. Finally, the bed regeneration was investigated. The results revealed that the physical and physicochemical cure methods, with chitosan concentration of 0.5% provided best results, where, 46% of chitosan immobilization was attained. Scanning electron microscopy showed that chitosan was successfully immobilized on the glass beads. The equilibrium curves were type V and the Sips model was suitable to represent the experimental data. The maximum adsorption capacities were 337 mg g^{-1} , 286 mg g^{-1} and 200 mg g^{-1} , for FD&C yellow 5, food yellow 3 and FD&C red 40, respectively. The physicochemical cure method and the deacetylation degree of 85% were adequate for the fixed bed adsorption. The maximum capacities of the column ranged from 13 a 108 mg g^{-1} . Bed–depth–service–time, Thomas and Yoon–Nelson models were appropriate to represent the adsorption dynamic behavior. RSM analysis revealed that the optimal operating conditions for the fixed bed adsorption were bed height of 30 cm and inlet dye concentration of 50 mg L^{-1} . In these conditions the breakthrough time was 88 min, the maximum capacity of the column was 108 mg g^{-1} and the percentage removal was 86%. It was found that the bed regeneration was possible, since 75% of the maximum capacity of the column was maintained after five adsorption–elution cycles. Based on the above mentioned, it can be affirmed that the column packed with chitosan immobilized on glass beads is an alternative way to removal synthetic dyes from aqueous solutions.

Keywords: adsorption; fixed bed; breakthrough curves; chitosan; immobilization.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos adversos a saúde causados pelos corantes artificiais.....	24
Tabela 2 – Métodos de fabricação de recobrimento.....	30
Tabela 3 – Especificações e estrutura química dos corantes.....	39
Tabela 4 – Níveis e fatores utilizados no planejamento experimental.....	50
Tabela 5 – Grau de desacetilação, massa molar e viscosidade intrínseca da quitosana.....	51
Tabela 6 – Variáveis para a determinação da constante de permeabilidade do leito.....	52
Tabela 7 – Parâmetros de ajuste da correlação de Forcheimer para a coluna.....	53
Tabela 8 – Relação entre a massa de quitosana recoberta e a massa de esferas, e percentual de recobrimento obtido em diferentes condições de concentração de quitosana e métodos de cura.....	54
Tabela 9 – Parâmetros de isotermas para os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40.....	58
Tabela 10 – Parâmetros para adsorção do corante amarelo crepúsculo em coluna de leito fixo por quitosana aderida nas esferas por diferentes métodos de cura (Físico e Físico/químico).....	60
Tabela 11 – Relação entre a massa de quitosana recoberta e a massa de esferas, e percentual de recobrimento obtido em diferentes graus de desacetilação.....	61
Tabela 12 – Parâmetros para adsorção do corante amarelo crepúsculo em coluna de leito fixo por esferas recobertas por quitosana de diferentes graus de desacetilação.....	63
Tabela 13 – Características de operação para a adsorção dos corantes por esferas recobertas com quitosana em coluna de leito fixo.....	64
Tabela 14 – Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson para a adsorção dos azo–corantes.....	68
Tabela 15 – Condições experimentais e resultados para a adsorção do corante amarelo tartrazina em coluna de leito fixo por esferas recobertas por quitosana.....	69
Tabela 16 – Estimativa de efeitos para os resultados experimentais.....	70
Tabela 17 – Comparação do desempenho de leito fixo na adsorção de corantes.....	74
Tabela 18 – Concentração de quitosana em solução e percentual de recobrimento nas esferas.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas da quitina e quitosana	26
Figura 2 – Quitina e quitosana na remoção de poluentes a partir de soluções	27
Figura 3 – Mecanismo de adesão de partículas na presença de líquidos: (a) pendular, (b) funicular, (c) capilar e (d) saturado	32
Figura 4 – Isotermas de adsorção em fase líquida.	33
Figura 5 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....	36
Figura 6 – Fluxograma do processo de obtenção de quitina.....	40
Figura 7 – Cinética da reação de desacetilação da quitina.....	41
Figura 8 – Fluxograma do processo de obtenção da quitosana.	41
Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção das esferas recobertas.....	42
Figura 10 – Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas recobertas com quitosana.	45
Figura 11 – Variação da pressão ($\Delta P/L$) versus velocidade (V).....	52
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana na melhor condição de recobrimento: (a) 30x, esferas distribuídas (b) 80x, esfera isolada (c) 250x, superfície da esfera.	55
Figura 13 – Espectro elementar da superfície das esferas: (a) antes do recobrimento e (b) após o recobrimento.	56
Figura 14 – Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40.	57
Figura 15 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana (●) esferas obtidas pelo método físico e (◆) esferas obtidas pelo método físico/químico.....	60
Figura 16 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana (●) GD 75 (■) GD 85 (◆) GD 95.....	62
Figura 18 – Superfícies de resposta para a adsorção do corante amarelo tartrazina por esferas recobertas por quitosana: (a) Tempo de ruptura (t_b), (b) a capacidade máxima da coluna (q_{eq}) e (c) percentual de remoção do corante (R).	72
Figura 19 – Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção do corante amarelo tartrazina.	75
Figura 20 – Curva de eluição para a dessorção do corante amarelo tartrazina das esferas recobertas com quitosana.	76

Figura 21 – Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e azul brilhante. 88

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
C_x	Concentração de corante	mg L^{-1}
C_o	Concentração inicial na fase líquida	mg L^{-1}
C_e	Concentração de equilíbrio na fase líquida	mg L^{-1}
C_t	Concentração no tempo t	mg L^{-1}
C_{ad}	Concentração de corante adsorvido	mg L^{-1}
c	Fator relacionado com a geometria da matriz porosa	adimensional
D	Diâmetro interno do leito	m
Dp	Diâmetro de partícula	m
E	Eficiência de eluição	adimensional
EMR	Erro médio relativo	adimensional
GD	Grau de desacetilação	adimensional
h	Altura da coluna de leito fixo	cm
H^+	Concentração de íons H^+	mol L^{-1}
k	Permeabilidade do meio	adimensional
K_1	Constante de BET	L mg^{-1}
K_2	Constante de BET	L mg^{-1}
K_{BDST}	Constante de velocidade de adsorção de BDST	$\text{mg mL}^{-1} \text{min}^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
K_H	Constante de Henry	L mg^{-1}
K_L	Constante de Langmuir	L mg^{-1}
K_{MHS}	Constante de Mark-Houwink-Sakurada	mL g^{-1}
K_S	Constante de Sips	L mg^{-1}
K_{Th}	Constante de Thomas	$\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$
K_{YN}	Constante de Yoon- Nelson	min^{-1}
L	Altura total do leito	m
m	Massa do adsorvente	g
m_d	Massa desorvida	mg

m_{total}	Massa total de corante alimentada	mg
m_r	Massa de quitosana presente em solução	g
MM	Massa molar	kDa
n	Grau de heterogeneidade do sistema	adimensional
N	Número de pontos experimentais	adimensional
N_0	Capacidade de adsorção	mg L ⁻¹
N_A	Concentração molar de HCl	mol L ⁻¹
N_B	Concentração molar da solução de NaOH	mol L ⁻¹
OH^-	Concentração de íons OH ⁻	mol L ⁻¹
Q	Vazão de alimentação	mL min ⁻¹
q_{BET}	Capacidade máxima de adsorção BET	mg g ⁻¹
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg g ⁻¹
q_m	Capacidade máxima de adsorção	mg g ⁻¹
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	mg g ⁻¹
q_x	Quantidade de corante adsorvida	mg g ⁻¹
q_{total}	Quantidade de corante adsorvido na coluna	mg
q_{eq}	Capacidade máxima de adsorção da coluna	mg g ⁻¹
$q_{t,exp}$	Valores experimentais da capacidade de adsorção	mg g ⁻¹
$q_{t,pre}$	Valores teóricos da capacidade de adsorção	mg g ⁻¹
R_L	Fator de equilíbrio	adimensional
R^2	Coefficiente de determinação	adimensional
R	Remoção do corante	adimensional
t	Tempo total de fluxo	min
t_a	Tempo de avanço	min
t_b	Tempo de ruptura	min
t_e	Tempo de exaustão	min
t_{total}	Tempo total de fluxo	min
T	Temperatura	°C
u	Velocidade linear de fluxo	cm min ⁻¹
v_m	Velocidade superficial do fluido	m s ⁻¹

V	Volume da solução	L
V_0	Volume de solução de quitosana	mL
V_A	Volume de HCl	mL
V_e	Volume de NaOH pela extrapolação linear ao fim da titulação	mL
V_{ef}	Volume de efluente tratado	mL
V_{NaOH}	Volume de NaOH utilizado na titulação	mL
x_i	Coefficientes codificados das variáveis	variável
x_j	Coefficientes codificados das variáveis	variável
y	Resposta considerada predita pelo modelo estatístico	variável
ZTM	Zona de transferência de massa	cm
β_0	Coefficiente constante	variável
β_j	Coefficientes lineares	variável
β_{ii}	Coefficientes quadráticos	variável
β_{ij}	Coefficientes de interação	variável
ε	Porosidade	adimensional
ε_a	Erro aleatório	adimensional
η	Viscosidade intrínseca	mL g ⁻¹
μ	Viscosidade do fluido	kg m ⁻¹ s ⁻¹
$\mu_{\text{água}}$	Viscosidade da água	kg m ⁻¹ s ⁻¹
ρ	Massa específica do fluido	kg m ⁻³
$\rho_{\text{água}}$	Massa específica da água	kg m ⁻³
ρ_{ar}	Massa específica do ar	kg m ⁻³
τ	Tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato	min

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
NOMENCLATURA.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. JUSTIFICATIVA.....	21
3.1. Histórico da linha de pesquisa.....	22
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
4.1 Corantes.....	23
4.2 Quitosana.....	25
4.2.1 Aplicação de quitosana como adsorvente.....	26
4.3 Recobrimento de partículas.....	27
4.3.1 Técnicas de recobrimento.....	28
4.3.2 Técnica <i>dip coating</i>	28
4.3.3 Fundamentos do processo de recobrimento.....	31
4.4 Adsorção.....	32
4.4.1 Adsorção em batelada.....	32
4.4.2 Isotermas de adsorção.....	33
4.4.3 Modelos de isotermas.....	34
4.4.4 Adsorção em coluna de leito fixo.....	35
4.4.5 Modelos de adsorção dinâmica.....	37
4.4.6 Regeneração da coluna.....	38
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
5.1 Adsorvente.....	39
5.2 Adsorvato.....	39
5.3 Procedimento experimental.....	40
5.3.1 Obtenção de quitina e quitosana.....	40
5.3.2 Obtenção das esferas recobertas com quitosana.....	42
5.3.3 Determinação colorimétrica da quitosana.....	43
5.3.4 Ensaios de equilíbrio de adsorção.....	44

5.3.5 Ensaio dinâmico de adsorção.....	45
5.3.6 Ensaio de regeneração da coluna.....	47
5.4 Metodologia analítica.....	47
5.4.1 Caracterização da quitosana.....	47
5.4.2 Caracterização das esferas.....	48
5.4.3 Caracterização do leito.....	49
5.5 Metodologia estatística.....	49
5.5.1 Recobrimento das esferas.....	49
5.5.2 Adsorção em leito fixo.....	49
5.5.3 Análises de regressão.....	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1 Caracterização da quitosana.....	51
6.2 Caracterização da coluna de leito fixo.....	52
6.3 Recobrimento das esferas.....	53
6.4 Caracterização das esferas.....	54
6.5 Estudos de equilíbrio de adsorção.....	57
6.6 Aplicação das esferas recobertas em leito fixo.....	59
6.6.1 Efeito do tipo de cura.....	59
6.6.2 Efeito do grau de desacetilação da quitosana.....	61
6.7 Ensaio dinâmico de adsorção.....	63
6.7.1 Efeito do tipo de corante e do pH.....	63
6.7.2 Modelos das curvas de ruptura.....	67
6.8 Otimização dos parâmetros operacionais do leito fixo.....	69
6.9 Regeneração da coluna.....	75
7. CONCLUSÃO	77
TRABALHOS FUTUROS	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
APÊNDICES.....	87
APÊNDICE 1: Coluna de leito fixo utilizada nos experimentos.....	87
APÊNDICE 2: Determinação colorimétrica da quitosana.....	88
APÊNDICE 3: Publicações da dissertação.....	90

1. INTRODUÇÃO

Um dos avanços na indústria de alimentos que tem gerado polêmica é o emprego de aditivos químicos. Dentre estes, encontram-se os corantes artificiais, que tem como principal justificativa para o seu emprego a importância da aparência do produto para sua aceitabilidade. Porém, este argumento só se sustenta do ponto de vista comercial e tecnológico (PRADO; GODOY, 2003). Os efeitos adversos à saúde causados pelo uso de corantes em alimentos têm sido reportados na literatura, como reações alérgicas, problemas gastrointestinais e dificuldades respiratórias (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010). No entanto, os corantes ocasionam riscos não só a saúde humana, mas também ao meio ambiente. Estima-se que são produzidas anualmente no mundo, entre 7×10^5 e 1×10^6 Ton de corantes artificiais (GUPTA; SUHAS, 2009). Com as baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais (SARATALE et al., 2011), sendo estes responsáveis pela poluição aquática (CRINI; BADOT, 2008). Uma vez que os corantes são altamente solúveis em água, torna-se difícil a remoção por processos convencionais de tratamento pela baixa eficiência e custos elevados (GUPTA; SUHAS, 2009).

Na busca por técnicas para a remoção dos corantes de efluentes industriais, a possibilidade de um processo de adsorção recebe atenção considerável, pelos diversos tipos de materiais adsorventes que têm sido desenvolvidos para esta finalidade (RAMACHANDRA; AHALYA; KANAMADI, 2007). Dentre estes materiais, a quitosana possui características interessantes que fazem dela um eficaz adsorvente para a remoção de corantes. Comparada com adsorventes convencionais, tais como carvões ativados comerciais, a adsorção utilizando quitosana tem sido reconhecida (GUPTA; SUHAS, 2009). O fato de a quitosana ser obtida de materiais naturais de baixo custo, possuir alta capacidade de adsorção e versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais complexantes, como: filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, esferas, nanopartículas ou apoiados em materiais inertes, faz com que ela possa ser aplicada numa ampla variedade de processos (CRINI; BADOT, 2008).

Apesar de inúmeros estudos terem sido realizados utilizando a quitosana como adsorvente de corantes, quase que a totalidade se refere a processos em batelada (ANNADURAI; LING; LEE, 2008; DOTTO et al., 2011a; PICCIN et al., 2009; ZHANG et al., 2010, RAMACHANDRA; AHALYA; KANAMADI, 2007). Estes sistemas de adsorção são simples para utilização em laboratório, entretanto, em operações industriais, a maior parte dos processos de adsorção é realizada em sistemas de colunas de leito fixo (ATAR et al.,

2011). As colunas permitem o tratamento de grandes volumes de solução, embora normalmente possuam uma menor capacidade de retenção do adsorvente em relação ao método estático, principalmente devido ao menor tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato (RAMACHANDRA; AHALYA; KANAMADI, 2007). Entre as vantagens da utilização deste método estão a simples operação, possibilidade do tratamento de efluentes de forma contínua e facilidade da transferência de massa (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009).

Com o intuito de aliar a versatilidade da quitosana e a necessidade de investigar o processo de adsorção de corantes em leito fixo, surge como alternativa a imobilização da quitosana em suportes inertes através de técnicas de recobrimento. O recobrimento por imersão ou *dip coating* destaca-se por ser de simples operação e curto tempo de processamento (JITTAVANICH et al., 2010). Esferas de vidro, por sua vez, podem servir como suporte para imobilização da quitosana, basta uma limpeza com solução ácida para neutralizar os compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro formando uma camada superficial rica em sílica, a qual irá interagir com os grupos funcionais da quitosana (VIJAYA et al., 2008).

As esferas de vidro recobertas com quitosana conferem ao sistema de adsorção em leito fixo características desejáveis, pois à medida que se pode variar o tamanho do suporte para o empacotamento do leito, aumenta a possibilidade de eliminar as limitações hidrodinâmicas que seriam proporcionadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó (GUIBAL, 2004). Ao mesmo tempo, pode-se aumentar a resistência mecânica e melhorar os aspectos de transferência de massa pela expansão da matriz polimérica (CRINI e BADOT, 2008). Diante do exposto, a utilização de esferas de vidro recobertas com quitosana como adsorvente de corantes alimentícios em soluções aquosas torna-se um estudo relevante.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de quitosana imobilizada em esferas de vidro, e sua utilização como adsorvente de corantes alimentícios em solução aquosa em coluna de leito fixo.

2.2. Específicos

- a) Obter quitosana a partir de rejeitos de camarão e caracterizá-la;
- b) Promover o recobrimento de esferas de vidro pela técnica *dip coating*, em diferentes condições de concentração de quitosana e técnicas de cura.
- c) Caracterizar as esferas de vidro recobertas;
- d) Avaliar o comportamento de equilíbrio da adsorção dos corantes alimentícios em solução aquosa por esferas de vidro recobertas por quitosana, através da obtenção de curvas experimentais e ajuste de modelos de isotermas;
- e) Verificar o comportamento cinético e os mecanismos de transferência de massa na adsorção em leito fixo, através das curvas experimentais de ruptura e ajuste de modelos cinéticos;
- f) Analisar os efeitos da concentração de corante na alimentação e da altura do leito na capacidade máxima de adsorção da coluna;
- g) Avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente;
- h) Verificar a viabilidade do processo.

3. JUSTIFICATIVA

Os efluentes industriais contendo corantes causam sérios problemas para a vida aquática do corpo receptor. Em vista disto, diversos governos estabeleceram restrições ambientais em relação ao despejo de efluentes contendo este tipo de poluente. Como consequência, as indústrias que fazem uso de corantes necessitam um tratamento específico para estes poluentes.

Alguns métodos têm sido utilizados para a remoção de corantes de efluentes, tais como, filtração em membranas, destruição eletroquímica, troca iônica, irradiação, precipitação e ozonização. No entanto, estes métodos são caros ou aplicáveis a uma pequena parcela de efluentes. A adsorção, por sua vez, possui um baixo investimento inicial e alta eficiência em relação aos processos convencionais. Além disso, o processo de adsorção de corantes vem sendo amplamente investigado e inúmeros materiais adsorventes têm sido empregados, tais como, carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, bactérias, polímeros e biopolímeros. Dentre estes adsorventes, a quitosana tem sido utilizada de forma destacada na remoção de corantes.

Uma das principais fontes de quitosana é proveniente dos rejeitos da industrialização do camarão, que contém cerca de 5 a 7% de quitina. A cidade de Rio Grande/RS possui indústrias pesqueiras, nas quais o camarão é um importante produto, e os rejeitos gerados de seu processamento constituem cerca de 60-70% da matéria-prima. Neste sentido, estudos vêm sendo desenvolvidos há alguns anos no Laboratório de Operações Unitárias/EQA/FURG, para o aproveitamento desses rejeitos, como é o caso da quitina e da quitosana. A progressão destes estudos tem sido voltada nas aplicações destes polímeros em processos de adsorção. Porém, a maioria dos trabalhos remete a sistemas de adsorção em batelada, que dificilmente podem ser ampliados para escala industrial. Neste contexto, torna-se necessária a realização de modificações na quitosana a fim de melhorar os aspectos hidrodinâmicos do sistema de adsorção e utilizá-la em coluna de leito fixo.

A adsorção em coluna de leito fixo é de simples operação, possibilita o tratamento de efluentes de forma contínua e facilita a transferência de massa. Mesmo assim, poucos trabalhos tratam da aplicação da quitosana na adsorção de corantes em coluna de leito fixo. Desta forma, a imobilização da quitosana em suportes inertes através de técnicas de recobrimento se caracteriza como um importante avanço no que diz respeito ao processo contínuo de adsorção.

3.1. Histórico da linha de pesquisa

Os estudos de remoção de poluentes de soluções aquosas no Laboratório de Operações Unitárias (LOU)/EQA/FURG começaram a partir de 2007, quando a quitosana passou a ser aplicada no tratamento de efluentes líquidos com alta carga orgânica. Na continuidade dos estudos foram avaliados os efeitos da quitosana com diferentes graus de desacetilação e tamanhos de partícula na capacidade de adsorção de corantes alimentícios. A partir de 2008 iniciaram-se os estudos utilizando quitosana na remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Nos anos de 2009 e 2010, foi comparado este biopolímero frente a outros adsorventes usuais (carvão ativado, terra ativada e terra diatomácea) para uma variedade de corantes alimentícios, tais como azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina. Além disso, o processo de adsorção foi otimizado em relação ao pH, tempo de contato e taxa de agitação, sendo determinados os parâmetros termodinâmicos, e verificados os modelos cinéticos para os dados experimentais e definidos os mecanismos de adsorção.

A partir de 2011, a utilização de quitosana vem sendo diversificada através de pesquisas na remoção de diferentes íons metálicos em processos em batelada, e estudos de recobrimento de partículas inertes com quitosana para a remoção de íons metálicos e corantes alimentícios em processos de adsorção em leito fixo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Corantes

As moléculas de corantes são constituídas por dois componentes principais responsáveis por proporcionar a cor e a solubilidade, sendo estes, os cromóforos e os auxocromos, respectivamente (GUPTA; SUHAS, 2009). Os cromóforos dos corantes aniônicos e não iônicos são constituídos principalmente por antraquinona e grupos azo. Corantes de antraquinona são mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticas rígidas. Os corantes azo, por sua vez, são responsáveis por 60% das estruturas totais dos corantes conhecidos, devido a isto, são amplamente utilizados (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Entretanto, os corantes também exibem uma diversidade estrutural muito grande, eles podem ser classificados pela estrutura química (aniônicos, catiônicos e não iônicos), classe química (monoazo, trifenilmetanos, indigóide, xanteno, entre outras), aplicação (ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e solventes) e solubilidade (solúveis e insolúveis) (GUPTA; SUHAS, 2009). Neste contexto, torna-se interessante salientar um sistema que adota a classificação por aplicação, incluindo o nome da classe do corante, sua cor, e um número de cinco dígitos, este é atribuído ao corante quando este tem sua estrutura química divulgada pelo fabricante. Este sistema de classificação é o *Colour Index* (CI) (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Muitas indústrias alimentícias utilizam corantes e pigmentos para melhorar as características sensoriais dos seus produtos (PRADO; GODOY, 2003). Corantes alimentícios são aditivos definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010). Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Dentre os corantes artificiais permitidos no Brasil estão o amarelo crepúsculo, azul brilhante, bordeaux S ou amaranto, eritrosina, indigotina, ponceau 4R, amarelo tartrazina e o vermelho 40 (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002). No entanto, estes têm sido alvo de críticas devido a relatos de efeitos adversos à saúde, conforme descritos na Tabela 1.

Por outro lado, os corantes são considerados uma classe importante de poluentes das águas residuais. Os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40 são exemplos de corantes sintéticos pertencentes ao grupo funcional dos azo corantes, moléculas recalcitrantes que prejudicam nos processos biológicos (CRINI; BADOT, 2008). A disposição ambiental de efluentes contaminados com corantes muitas vezes leva à coloração dos corpos

d'água, com a limitação da capacidade de reoxigenação 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 (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010; GUPTA; SUHAS, 2009).

Tabela 1 – Efeitos adversos à saúde causados pelos corantes artificiais.

Corante	Efeitos adversos
Amarelo crepúsculo	Alergia, urticária, angiodema e problemas gástricos.
Azul brilhante	Hiperatividade em crianças, eczema e asma.
Bordeaux	Deve ser evitado por sensíveis à aspirina. É proibido em diversos países
Eritrosina	Consumo excessivo pode causar aumento de hormônio tireoidiano no sangue em níveis para ocasionar o hipertireoidismo. Pode ser foto tóxico. Contém 557 mg de iodo por grama de produto.
Indigotina	Náuseas, vômitos, hipertensão e ocasionalmente alergia, com prurido e problemas respiratórios.
Ponceau 4R	Deve ser evitado por pessoas com sensibilidade à aspirina e asmáticos. Podem causar anemia e aumento da incidência de glomerulonefrite (doença renal).
Amarelo tartrazina	Reações alérgicas em pessoas sensíveis a aspirina e asmáticos. Recentemente tem-se sugerido que a tartrazina em preparados de frutas causa insônia em crianças. Há relatos de casos de afecção da flora gastrointestinal.
Vermelho 40	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e dificuldades respiratórias.

Fonte: Furtado (2003).

4.2 Quitosana

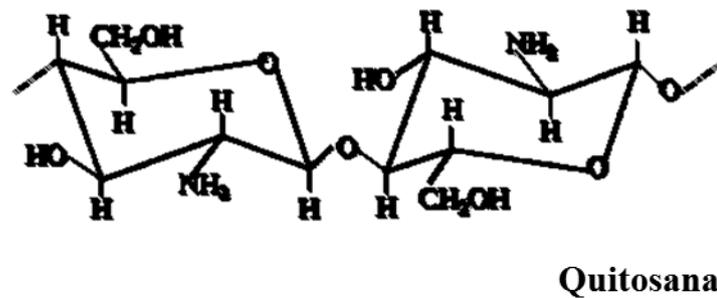
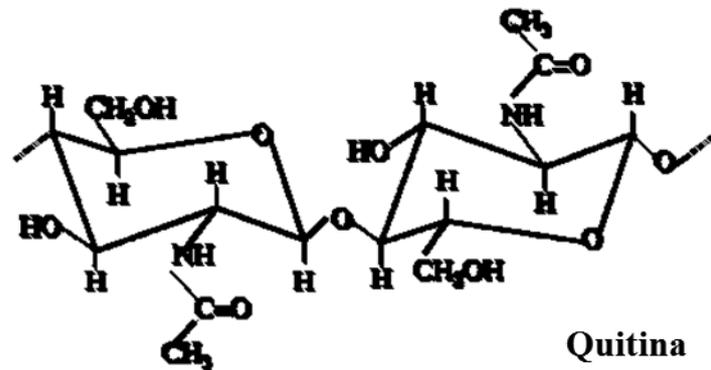
A quitina é um polímero natural extraído de exoesqueleto de crustáceos, composto pelas unidades monoméricas de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. Este polímero possui uma estrutura cristalina altamente organizada, tornando-o insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, além da baixa reatividade química, que por sua vez, é o fator que limita sua utilização (PRASHANTH et al., 2007). No entanto, quando o grau de desacetilação da cadeia é maior que 50%, o polímero passa a ser considerado quitosana, sendo este o principal produto proveniente da quitina. A quitosana é mais atrativa por conter um grupo amino livre, o qual é responsável pela maioria de suas características (GUIBAL, 2004).

O método mais utilizado para obtenção da quitosana é a desacetilação alcalina da quitina (WESKA et al., 2007). Durante o curso da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glicosamina que contém um grupo amínico livre, aumentando a solubilidade do polímero em meios aquosos (GUPTA; SUHAS, 2009). O grau de desacetilação, a massa molar e conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria-prima e de variáveis do processo de obtenção da quitosana, como por exemplo, tempo de reação, diâmetro de partículas e concentração dos reagentes (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011; MOURA et al., 2011).

Do ponto de vista químico, a única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2. Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados (GUIBAL, 2004).

O grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica da quitosana é o responsável pela alta hidrofiliabilidade da quitosana. Do ponto de vista tecnológico, estes grupos permitem a utilização da quitosana como biomaterial na forma de micropartículas, géis e membranas. Além disso, a quitosana pode ser modificada fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua versatilidade em ser preparada em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, fibras e apoiada em materiais inertes (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). A Figura 1 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

Figura 1 – Estruturas químicas da quitina e quitosana.



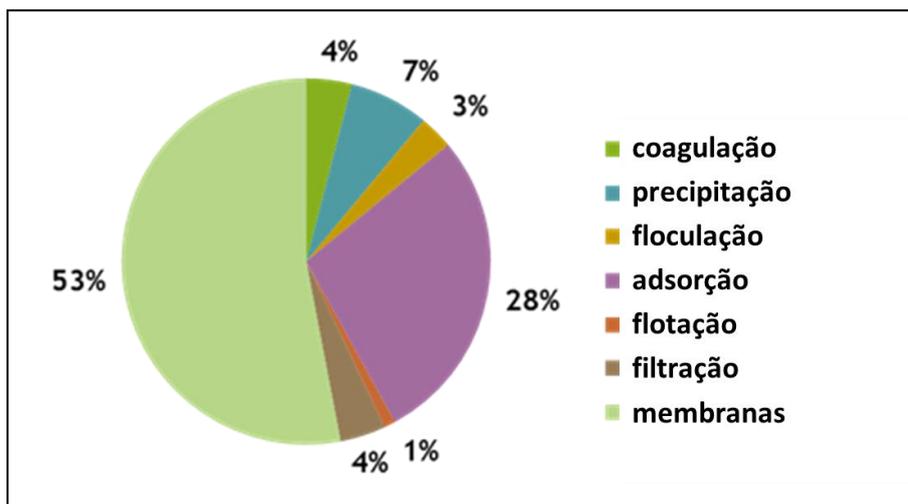
Fonte: Adaptado de Guibal (2004).

4.2.1 Aplicação de quitosana como adsorvente

A quitosana tem sido amplamente aplicada no tratamento de águas residuais como pode ser observado na Figura 2. Em relação a sua utilização como adsorvente, a quitosana mostra-se adequada devido à alta taxa de adsorção e afinidade elevada com muitas variedades de corantes (CRINI; BADOT, 2008).

A maioria destes estudos trata da remoção de corantes em processos de adsorção descontínuos. Desta forma, a aplicação de quitosana em sistemas dinâmicos utilizando colunas de leito fixo tem poucas informações produzidas pela literatura (GUPTA; SUHAS, 2009). Este fato deve-se às características das partículas (densidade, formato e tamanho) introduzirem fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema, como perda de carga e obstrução da coluna quando utilizadas na forma de flocos ou pó (GUIBAL, 2004).

Figura 2 – Quitina e quitosana na remoção de poluentes a partir de soluções



Fonte: Adaptado de Crini e Badot (2008).

A fim de conferir maior resistência mecânica à quitosana e melhorar os aspectos de transferência de massa viabilizando-a para que possa ser utilizada em processos de adsorção contínuos, têm sido testados materiais derivados de quitosana, dentre eles, esferas de quitosana e quitosana imobilizada em material inerte (CHANG; JUANG, 2004; CESTARI et al., 2004; VIJAYA et al., 2008; WAN et al. 2010).

Para a obtenção destes materiais é necessária a dissolução do polímero, que é proporcionada pelo rompimento das pontes de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. A expansão destas cadeias ocasiona uma diminuição no impedimento estérico e na cristalinidade, o que aumenta a transferência de massa (CRINI; BADOT, 2008).

4.3 Recobrimento de partículas

O recobrimento é uma operação unitária utilizada no processamento de uma variedade de produtos nas indústrias alimentícia, química, farmacêutica e agrícola (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). A aplicação do recobrimento em partículas tem como finalidade modificar as propriedades da superfície do material. Estas modificações protegem contra agentes ambientais, como corrosão e degradação química e/ou biológica (WAN et al., 2010). Podem também adicionar propriedades químicas e físicas à superfície, como mascarar sabores e odores desagradáveis, aumentar a resistência mecânica do produto e reduzir a taxa de dissolução de substâncias químicas. Neste sentido, o recobrimento de comprimidos (indústria farmacêutica) e o recobrimento de sementes, fertilizantes e pesticidas (agricultura) são

algumas das formas como o recobrimento é empregado comercialmente (FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

4.3.1 Técnicas de recobrimento

Para depositar os recobrimentos de forma adequada em cada substrato há disponibilidade de inúmeras técnicas. De acordo com Freire e Oliveira (1992), os principais tipos de recobrimento podem ser enquadrados em: recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar, recobrimento por cristalização de materiais fundidos e recobrimento por película. Enquanto Bunshah (1994) relata que há diversas formas de classificação dos processos de recobrimento. As classificações são dadas pelo tipo de processo (químico; físico; úmidos; de pulverização), pela reação química ocorrida, pelo método de preparação (galvanoplastia; substrato), pela técnica de deposição (vácuo). Neste contexto, pode haver confusão e sobreposição de técnicas, com isto, Mattox (1981) faz um apanhado geral, com ênfase na estrutura do recobrimento e nas propriedades da deposição, classificando-as em deposição atomística; deposição de partículas; revestimento em massa e modificação de superfície, como mostrado na Tabela 2.

De maneira generalizada, as técnicas de deposição atomística consistem na formação de uma película formada por átomos. Estes são depositados através da condensação sobre o substrato, seguido por nucleação e crescimento. Nas técnicas de deposição de partículas ocorre à fusão de partículas, que após a solidificação ou sinterização resultam em uma microestrutura. Os revestimentos em massa consistem apenas na aplicação de grandes quantidades de material de revestimento sobre a superfície, enquanto as técnicas de modificação da superfície alteram a composição ou propriedades da mesma, através de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos (BUNSHAH, 1994; MATTOX, 1981).

4.3.2 Técnica *dip coating*

A técnica *dip coating* se destaca entre as demais por ser uma técnica de simples operação, na qual, a geometria do substrato a ser recoberto pode ser variável (JITTAVANICH et al., 2010). As vantagens de aplicação desta técnica estão no curto tempo de processamento, maior rendimento, pequena variação de peso, tamanho e forma da partícula. Além da possibilidade de alterações na formulação do recobrimento, como a incorporação de um plastificante, este tem como finalidade dar flexibilidade à película final, enquanto o solvente é responsável por garantir uma deposição controlada dos materiais formadores de película na superfície do substrato (FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

O processo de recobrimento por imersão pode ser dividido em três etapas: preparação da superfície, aplicação do recobrimento e cura. A etapa da preparação da superfície consiste na limpeza da superfície com solventes para retirar as impurezas, de modo a disponibilizar os sítios ativos superficiais (PONEC; KNOR; CERNY, 1974). No caso de suportes de vidro, a utilização de soluções ácidas para a limpeza atua na neutralização de compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro formando uma camada superficial rica em sílica. Uma vez que a superfície do suporte está acidificada, torna-se ideal para o posterior recobrimento com quitosana, permitindo um melhor espalhamento da mesma (PULKER, 1994).

A etapa da aplicação do recobrimento consiste em colocar as partículas a serem recobertas na solução de recobrimento e posterior retirada, sendo o excesso de solução de recobrimento retirado por centrifugação ou escoamento gravitacional (POPURI et al., 2009; WAN et al., 2010). Desta forma, ocorre a deposição de uma membrana fina, aderente e uniforme na superfície das partículas. Para isso, o agente de recobrimento é composto, geralmente, por um polímero, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente (FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

A etapa de cura é a última das etapas do processo de recobrimento, sendo necessária para a fixação do recobrimento na superfície desejada. O processo de cura pode ocorrer por reação química ou física, diferentes processos estão disponíveis como a cura térmica, raios UV, feixe de elétrons, entre outras, embora a escolha do processo adequado dependa do tipo de revestimento aplicado (LAPORTE, 1997). No recobrimento por quitosana, em geral se utiliza a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial e/ou a coagulação do recobrimento por mudança de pH, através da imersão em uma solução de pH alto, como uma solução de NaOH (VIJAYA et al., 2008).

Tabela 2 – Métodos de fabricação de recobrimento.

Deposição atomística	Deposição de partículas	Revestimento em massa	Modificação de superfície
Ambiente eletrolítico	Aspersão térmica	Processos molhantes	Conversão química
Galvanoplastia	Pulverização de plasma	Pintura	Eletrolítica
Chapeamento <i>electroless</i>	Pistola de detonação	Revestimento por imersão	Anodização (óxido)
Eletrólise de sal fundido	Pulverização de chama	Película grossa	Sais fundidos
Deslocamento químico	Revestimentos por fusão	Esmaltação	Química (líquida)
Ambiente a vácuo	Eletroforética	Pulverização eletrostática	Oxidação
Evaporação a vácuo	Sol-gel	Impressão	Química (vapor)
Deposição por feixe de íons	Chapeamento por impacto	Revestimento por rotação	Térmica
Epitaxia por feixe molecular		Revestimento	Plasmática
Ambiente plasmático		Explosivo	Lixiviação
Deposição por pulverização catódica		Revestimento por rolos	Mecânica
Evaporação reativa ativada		Sobreposição	Tratamento a jato
Polimerização de plasma		Revestimento por solda	Térmica
Chapeamento de íon		Fusão a <i>laser</i>	Liga a <i>laser</i>
Difusão			Resfriamento
Ambiente de vapor químico			Difusão
Deposição de vapor químico			Enriquecimento
Redução			Difusão de massa
Decomposição			Pulverização catódica
Enriquecido de plasma			Implantação de íon
Pirólise pulverizada			

Fonte: Adaptado de Mattox (1981).

4.3.3 Fundamentos do processo de recobrimento

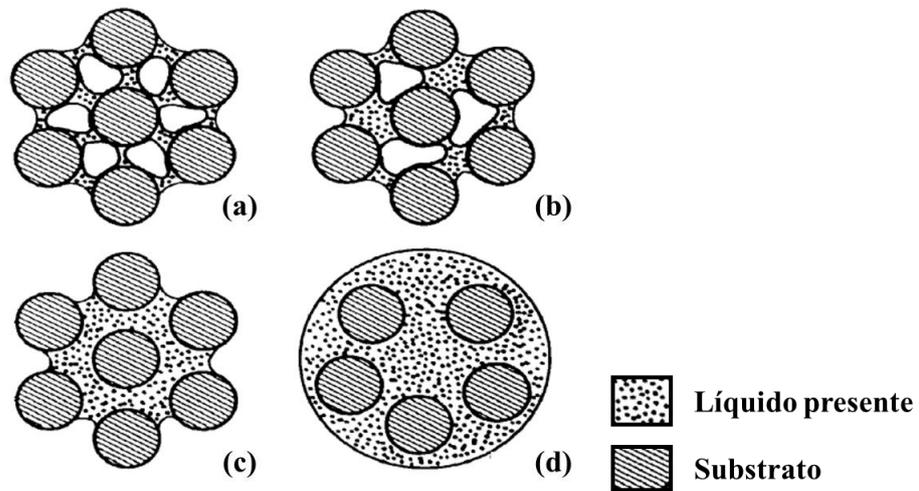
Apesar dos avanços significativos nas técnicas de recobrimento, alguns aspectos ainda são um desafio tecnológico, tanto para a comunidade científica quanto para a indústria. Poucos esforços são destinados na compreensão dos fundamentos de recobrimento como o controle da estrutura química da camada, a adesão da camada sobre um substrato e a taxa de deposição (JITTAVANICH et al., 2010).

Uma abordagem sobre aspectos físicos e químicos na formação de filmes finos através das técnicas de revestimento *dip coating* e *spin coating* foi realizada por Brinker et al. (1992). Este autor relatou que a espessura da película depositada é relacionada com até seis forças do filme: arraste viscoso ascendente do líquido pelo movimento do substrato; força da gravidade; força resultante da tensão superficial no menisco; força inercial da camada limite do líquido chegando à região de deposição; gradiente da tensão da superficial; e pressão de separação.

Outro fator que deve ser levado em consideração no processo de recobrimento são as interações que ocorrem entre a partícula e um substrato. Estas interações são denominadas de forças de adesão e foram classificadas por Freire e Oliveira (1992) como: forças intermoleculares, forças eletrostáticas, pontes líquidas e pontes sólidas. Estas interações são dependentes das propriedades físicas dos materiais e dos processos físicos ou físico-químicos envolvidos. A princípio, as forças intermoleculares (Van de Waals) atuam em uma faixa de aproximação entre as partículas inferior a 1000 \AA e desta maneira não influenciam no recobrimento, enquanto as forças eletrostáticas mantêm ou orientam as partículas em uma ampla região de contato, para atuação de outros mecanismos de ligação.

Em relação às pontes líquidas, as forças atuantes se devem a tensão superficial, pressão hidrostática e sucção capilar. A quantidade de líquido presente irá determinar o tipo de ponte líquida (pendular, funicular, capilar e saturado) conforme mostra Figura 3. A conversão das pontes líquidas em uma estrutura permanente é denominada de pontes sólidas. Estas, por sua vez, podem ser formadas por cristalização de materiais dissolvidos, endurecimento de ligantes, fusão das partículas ou pontos de fusão localizados, solidificação de materiais fundidos e reação química (CAPES, 1980; FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

Figura 3 – Mecanismo de adesão de partículas na presença de líquidos: (a) pendular, (b) funicular, (c) capilar e (d) saturado.



Fonte: Adaptado de Capes (1980).

4.4 Adsorção

O termo adsorção é o utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se de forma espontânea sobre uma superfície sólida. A transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um fluido e a concentração de determinado componente deste fluido é menor nesta superfície do que no interior do fluido (RUTHVEN, 1984). A avaliação de um sistema sólido/líquido de adsorção é geralmente abordada de duas formas: testes de adsorção em batelada e estudos de adsorção com fluxo contínuo (CRINI; BADOT, 2008).

4.4.1 Adsorção em batelada

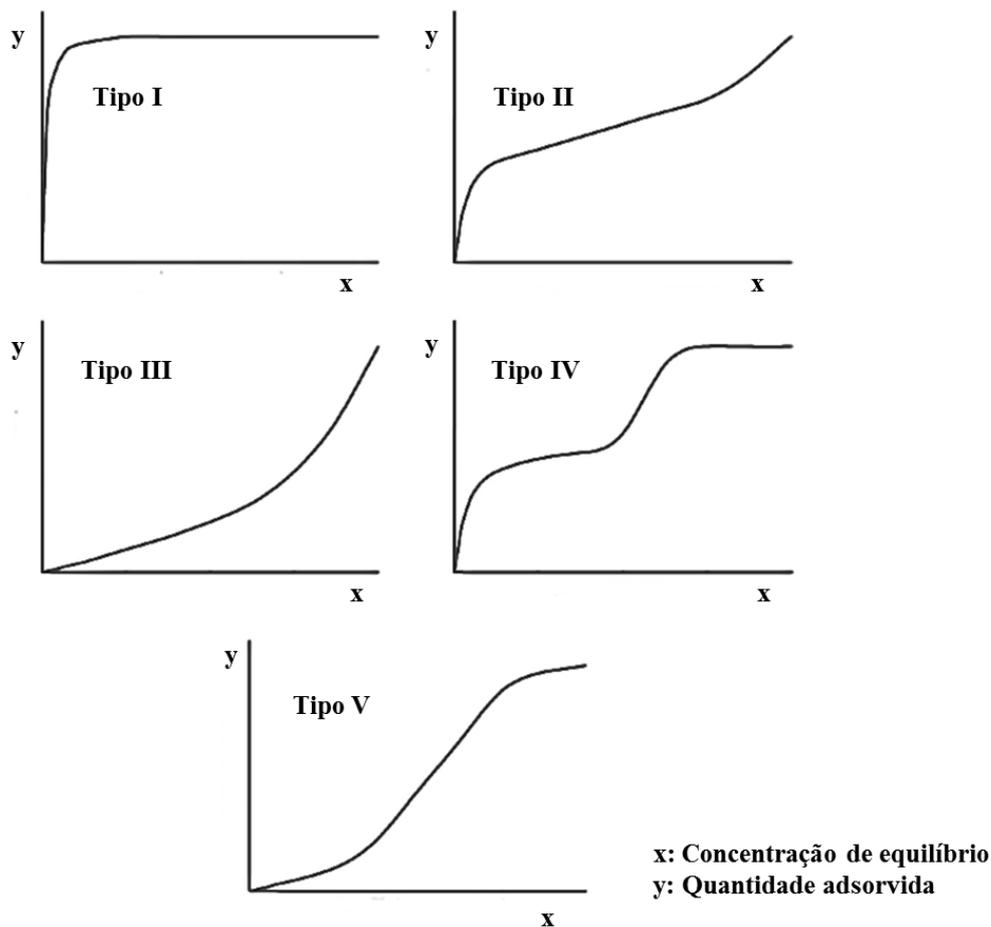
Os métodos descontínuos são amplamente utilizados para descrever a capacidade de adsorção no equilíbrio (isotermas) e cinética de adsorção. Como o fenômeno de adsorção na interface sólido/líquido conduz a uma alteração na concentração da solução a quantidade de corante adsorvida (q_x), seja ela no equilíbrio (q_e) ou no tempo t (q_t), é calculada a partir do balanço de massa, dado pela Equação (1), e é geralmente expressa em miligrama de adsorvato adsorvido por grama do adsorvente (GUIBAL, 2004).

$$q_x = \frac{C_0 - C_x}{m} V \quad (1)$$

4.4.2 Isotermas de adsorção

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. As isotermas de equilíbrio mostram a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a quantidade remanescente na solução em uma temperatura fixa. Além disso, as isotermas são fundamentalmente importantes, pois, fornecem a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente (CRINI; BADOT, 2008). As isotermas de adsorção em fase líquida podem ser classificadas em cinco diferentes tipos (BLÁZQUEZ et al., 2010), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Isotermas de adsorção em fase líquida.



Fonte: Blázquez et al. (2010)

A isoterma do tipo I apresenta um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada monomolecular em adsorventes não porosos ou microporosos. As isotermas do tipo II e III indicam a formação de multicamadas geralmente em adsorvente com uma grande variedade de tamanho de poros. As isotermas do tipo IV são

relativas a adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. A isoterma do tipo V é observada considerando os efeitos de atração intermoleculares entre o adsorvente e adsorvato (BLÁZQUEZ et al., 2010; RUTHVEN, 1984).

4.4.3 Modelos de isotermas

Muitos são os modelos matemáticos de isotermas de adsorção que se encontram reportados na literatura, dentre eles, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPS, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

Em geral, a adsorção em uma superfície homogênea e em baixas concentrações, a isoterma toma a forma linear e a relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser expressa pela Lei de Henry (RUTHVEN, 1984), conforme mostra a Equação 2.

$$q_e = k_H C_e \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 3) (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

O modelo de isoterma de Langmuir assume que o adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e prevê a formação de uma monocamada na superfície externa do adsorvente. A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 4 (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

O modelo de isoterma de Sips incorpora as características dos modelos de Langmuir e Freundlich em uma única equação, na qual n representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $n=1$ significa que o sistema é

homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e, $n < 1$ representa aumento da heterogeneidade (ZHANG et al., 2010). A isoterma de Sips pode ser representada pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^n}{1 + (k_S C_e)^n} \quad (5)$$

O modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller) considera várias camadas adsorvidas (multicamadas) e obedece às seguintes restrições: a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado para cada camada; além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PICCIN et al. 2012). A isoterma de BET é representada pela Equação 6.

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (6)$$

4.4.4 Adsorção em coluna de leito fixo

O estudo cinético é de fundamental importância em um processo de adsorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, e sobre os fatores que influenciam a taxa de reação. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorvato/adsorvente (CRINI; BADOT, 2008).

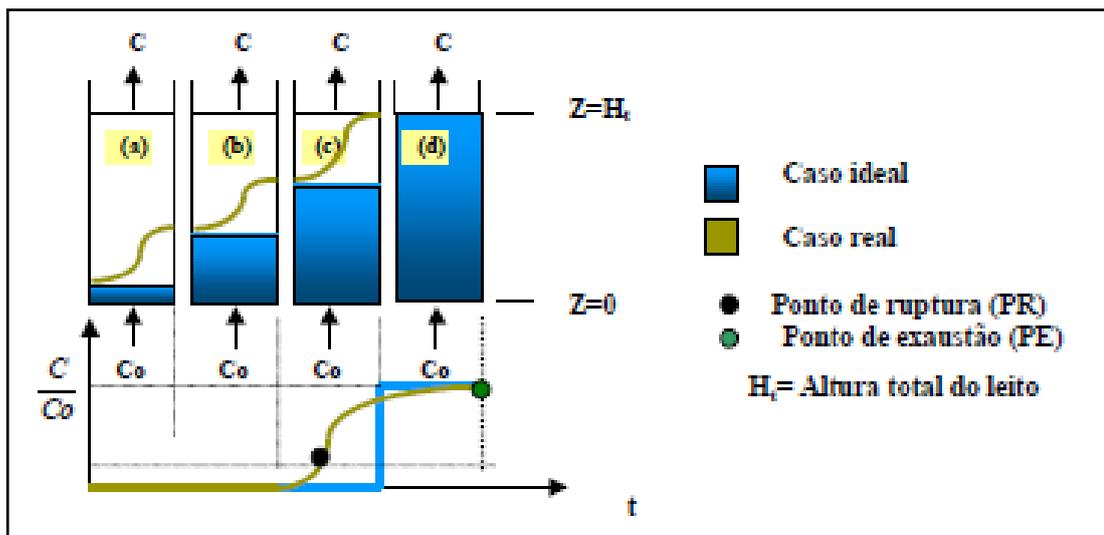
O processo de adsorção em colunas de leito fixo é vantajoso devido ao pequeno espaço, simples operação, grande volume de efluente tratado de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de adsorvato na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009).

Em processos de adsorção em leito fixo, o fluido passa através do leito de partículas sólidas, os componentes desta corrente de gás ou líquido são adsorvidos sobre a superfície sólida. Nesta situação, a resistência à transferência de massa toma grande importância e o processo é não estacionário. Com isto a eficiência do processo depende da

dinâmica global e não apenas das considerações de equilíbrio, como é o caso da adsorção em batelada (GEANKOPLIS, 1993).

A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no desenvolvimento da curva de ruptura, que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (ATAR et al., 2011; AUTA; HAMEED, 2013, 2014; CHEN et al., 2012). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. A região de adsorção é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), esta é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre, conforme mostrado na Figura 5. A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (RUTHVEN, 1984).

Figura 5 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Barros; Arroyo; Sousa-Aguiar (2001).

A Figura 5 descreve um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 5a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 5b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcança a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR (*breakthrough*), conforme

mostrado na Figura 5c. Em geral, o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 5d ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 0,5, e então mais lentamente até igualar-se ao valor da concentração inicial da solução (KLEINÜBING, 2006).

A ZTM se move de forma homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (BARROS; ARROYO; SOUSA-AGUIAR, 2001). A faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente. Tamanho de partícula muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resultam em excessiva perda de carga, bem como, tamanho de partícula muito grande em conjunto com densidade de empacotamento muito baixo resultam na formação de caminhos preferenciais (WAN et al., 2010).

4.4.5 Modelos de adsorção dinâmica

As principais vantagens da adsorção em leito fixo são o tratamento de um grande volume, uma operação simples e contínua. Alguns modelos estão reportados na literatura a fim de descrever os dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo, como os modelos Adam's-Bohart, Bed-depth-service-time (BDST), Thomas e Yoon-Nelson.

O modelo BDST elucidada a relação entre o tempo e o altura de empacotamento do leito (HUTCHINS, 1973) e é expressa na Equação 7.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{K_{BDST} N_0 h}{u} - K_{BDST} C_0 t\right) \quad (7)$$

O modelo de Thomas assume o comportamento de fluxo pistonado no leito, e usa isoterma de Langmuir para o equilíbrio. Este modelo é um dos mais amplamente utilizados para descrever o desempenho do processo de adsorção em coluna de leito fixo. O modelo é descrito pela Equação 8 (THOMAS, 1944).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_e m}{Q} - k_{Th} C_0 t\right) \quad (8)$$

O modelo de Yoon-Nelson foi desenvolvido para investigar o comportamento da curva de ruptura de adsorção de gases sobre carvão ativado. Este modelo baseia-se no pressuposto de que a taxa de decréscimo de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à de adsorção e à curva de ruptura do adsorvido no adsorvente (YOON; NELSON, 1984). O modelo de Yoon-Nelson é dado pela Equação 9.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN} t_a) \quad (9)$$

4.4.6 Regeneração da coluna

A operação de adsorção em leito fixo tem se destacado por ser uma técnica aplicável para a remoção de diversos poluentes de efluentes industriais (AHMAD; HAMEED, 2010). Esta operação possui um baixo investimento inicial e alta eficiência, se comparado aos processos convencionais, tais como, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização e filtração em membranas (CRINI; BADOT, 2008).

Para o preenchimento da coluna de leito fixo existem inúmeros materiais adsorventes sendo empregados, tais como, carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, polímeros e biopolímeros (GUPTA; SUHAS, 2009). Dentre estes adsorventes, a quitosana é um polímero proveniente de materiais naturais, renováveis e de baixo custo, além de possuir afinidade com muitas variedades de corantes (PICCIN et al., 2011). Salienta-se ainda que a quitosana apresenta versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais, possibilitando sua aplicação na adsorção em coluna de leito fixo (CRINI; BADOT, 2008). Além da capacidade de adsorção da quitosana, a possibilidade de regeneração da mesma deve ser levada em consideração (CRINI; BADOT, 2008; GUIBAL, 2004). A reutilização do adsorvente é importante para manter os baixos custos do processo de adsorção, bem como regenerar adsorvente para um novo ciclo de adsorção (MARTÍN-LARA et al., 2012).

A remoção dos corantes adsorvidos para regenerar a quitosana pode ser conseguida através da utilização de agentes de eluição (GUPTA; SUHAS, 2009). A eficiência da remoção é dependente do mecanismo de adsorção. Embora escassos, há relatos na literatura da regeneração da quitosana por meio de soluções ácidas, soluções alcalinas e soluções aquosas contendo cloreto de sódio (CRINI; BADOT, 2008).

5. MATERIAL E MÉTODOS

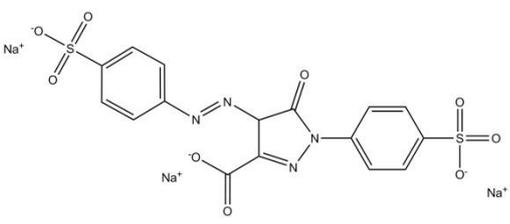
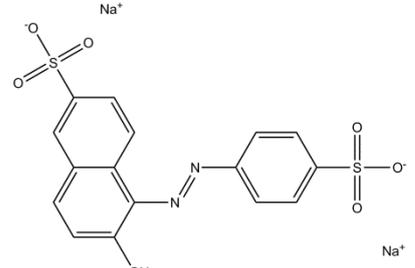
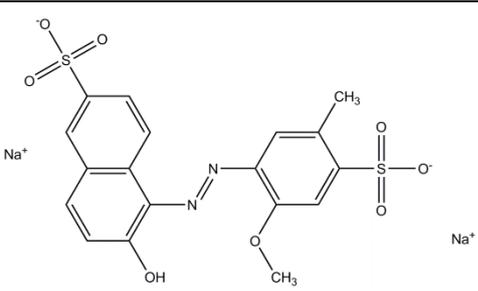
5.1 Adsorvente

Esferas recobertas com quitosana foram utilizadas como adsorvente. A quitosana utilizada foi obtida de rejeitos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) em diferentes graus de desacetilação de acordo com Moura et al. (2011). As esferas de vidro de 1 mm de diâmetro foram adquiridas da empresa Nacional Esferas Ltda., Brasil.

5.2 Adsorvato

Foram utilizados como adsorvato três azo-corantes alimentícios, sendo estes, amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40, todos com pureza de 90%, provenientes da empresa Duas Rodas Ind., Brasil. As especificações dos corantes e suas estruturas químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações e estrutura química dos corantes.

Corante	Estrutura química	Índice de cor C.I.	Massa Molar (g mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Amarelo tartrazina		19140	534,4	425
Amarelo crepúsculo		15985	452,4	480
Vermelho 40		16045	496,4	500

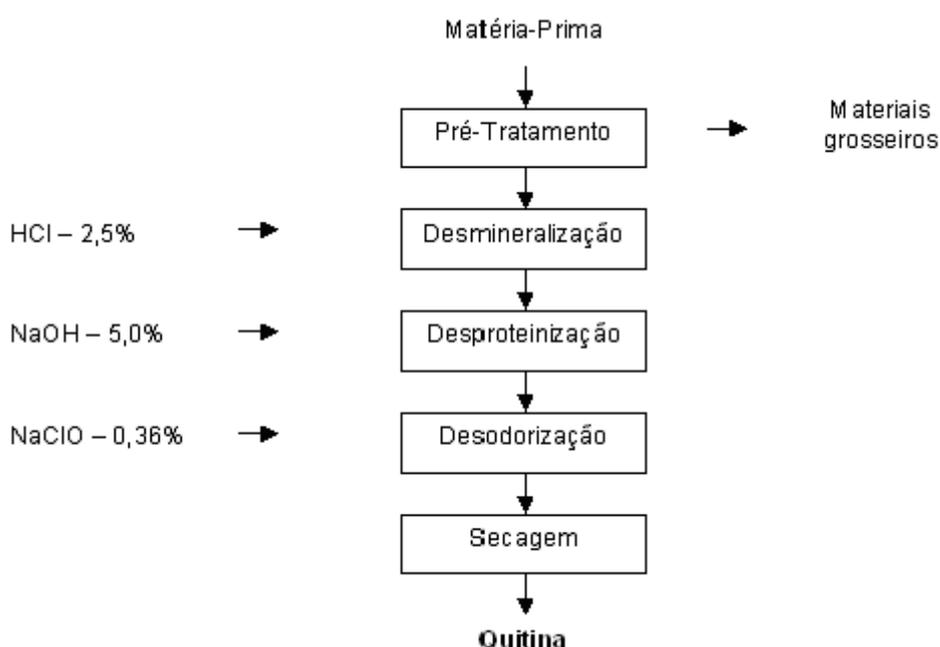
Fonte: Dotto et al., (2011a); Piccin, et al. (2009).

5.3 Procedimento experimental

5.3.1 Obtenção de quitina e quitosana

A quitina foi extraída a partir de rejeitos de camarão através da realização de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos, pelas etapas de desmineralização, desproteínização e despigmentação (WESKA et al., 2007). O processo de obtenção da quitina está apresentado na Figura 6.

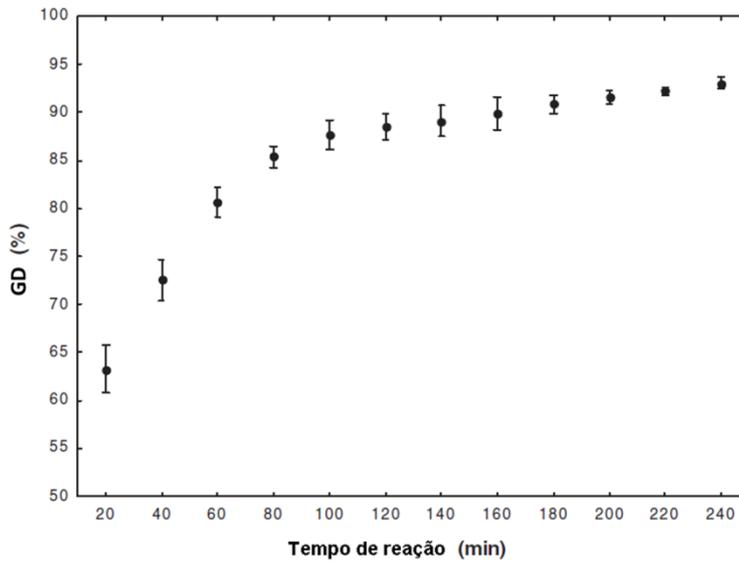
Figura 6 – Fluxograma do processo de obtenção de quitina.



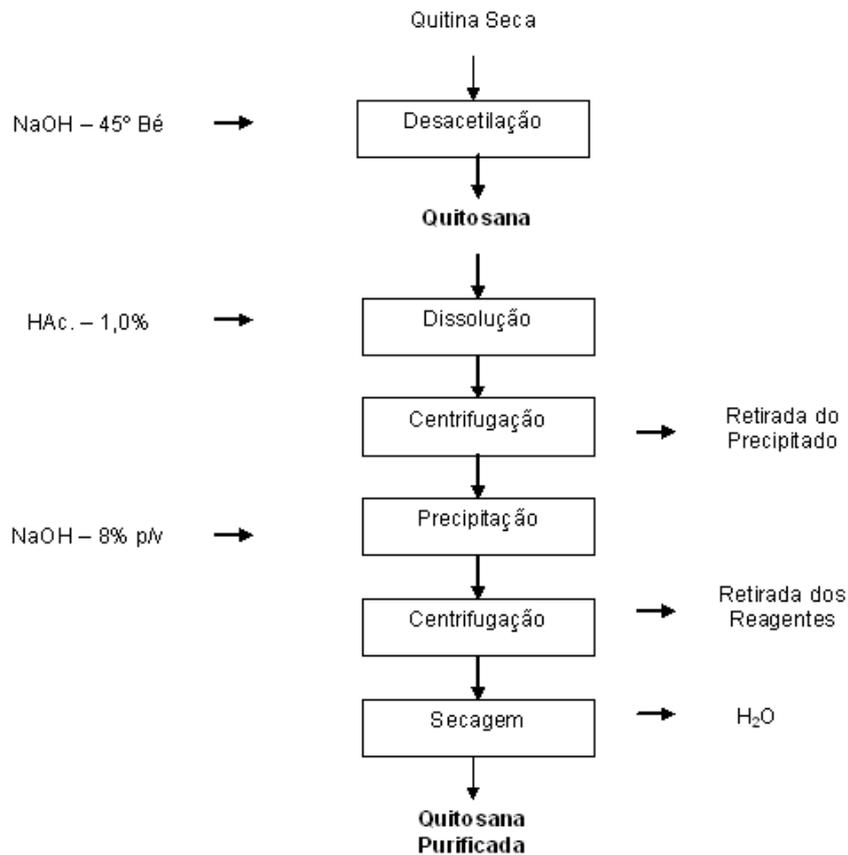
Fonte: Moura (2008).

A desacetilação da quitina foi realizada em um reator de pequena escala, utilizando 45 g (b.s.) de quitina e 3 L de solução de hidróxido de sódio (42,1% p/v) sob agitação constante (50 rpm) e temperatura de 130 ± 2 °C. Foram realizadas bateladas em diferentes tempos de reação de 40, 90 e 240 min para obtenção de quitosana com grau de desacetilação de 75, 85 e 95%, respectivamente (MOURA et al., 2011). A cinética de reação de desacetilação está apresentada na Figura 7.

A purificação da quitosana foi realizada pela dissolução em ácido acético (1% v/v). A solução foi centrifugada (modelo Sigma 6-15, D-37520, Alemanha) a $6650 \times g$ por 30 min para retirada do material não dissolvido. Após, foi realizada a precipitação da quitosana pela adição de hidróxido de sódio até pH 12,5 e posterior neutralização até pH 7,0. O processo

Figura 7 – Cinética da reação de desacetilação da quitina.

Fonte: Moura et al., 2011.

Figura 8 – Fluxograma do processo de obtenção da quitosana purificada.

Fonte: Moura (2008).

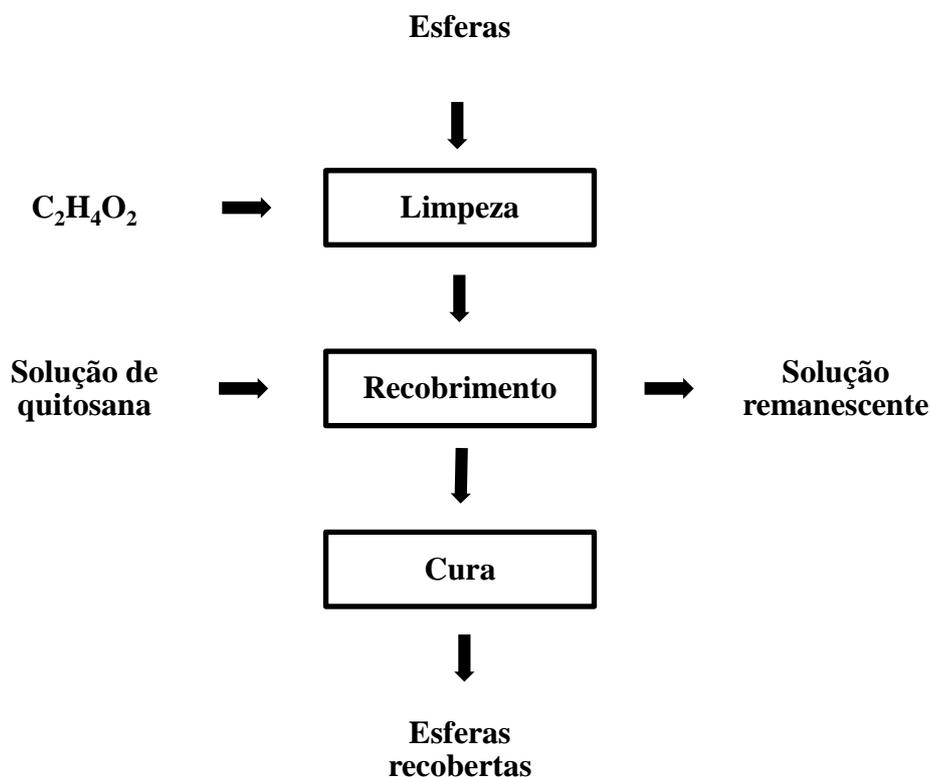
de obtenção da quitosana purificada está apresentado na Figura 8. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante e obtenção da quitosana na forma de pasta (DOTTO et al., 2011b).

A pasta de quitosana com teor de sólidos de $0,04 \text{ g g}^{-1}$ (b.u.) foi seca em leito de jorro com temperatura de entrada de ar de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão de atomização de 10^5 Pa e vazão de alimentação de $0,18 \text{ kg}_{\text{pasta}} \text{ kg}_{\text{inerte}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011).

5.3.2 Obtenção das esferas recobertas com quitosana

As esferas recobertas com quitosana foram obtidas pelas etapas de limpeza, recobrimento e cura. Na etapa de recobrimento foi utilizada solução de quitosana GD 85%, nas concentrações de 0,3% e 0,5% (m/v) e a aplicação da cura foi realizada por três métodos (físico, químico e físico/químico). A Figura 9 mostra o processo de obtenção das esferas recobertas.

Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção das esferas recobertas.



Na etapa de limpeza, 100 g de esferas foram transferidas para recipiente de plástico, no qual foi procedida a limpeza superficial das esferas de vidro pela adição de solução de ácido acético 3% (v/v) a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por um período de 6 h.

Em seguida as esferas foram separadas da solução ácida por filtração e lavadas com água destilada (VIJAYA et al.,2008).

Na sequência, o recobrimento das esferas foi realizado pela técnica *dip coating* (VIJAYA et al.,2008). O preparo das soluções de recobrimento foi feito com quitosana GD 85% (0,3 e 0,5 g, b.s.), a qual foi adicionada de 100 mL de ácido acético 3% (v/v) e agitada até a completa dissolução. Após, as esferas foram imersas nas soluções de quitosana (0,3% e 0,5%, m/v) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) por 12h. Transcorrido este período, as esferas foram separadas da solução de quitosana por filtração. A solução de quitosana remanescente desta etapa foi transferida para frascos para posterior quantificação de sua concentração pelo método colorimétrico (MUZZARELLI, 1998), conforme descrito no Apêndice 2.

A etapa de cura foi realizada pelos métodos: físico, químico e físico/químico. No método físico foi realizada a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial. As esferas recobertas foram secas em estufa com circulação de ar a 50 °C por 12h (WAN et al., 2010). No método químico foi realizada a coagulação da quitosana superficial. As esferas recobertas foram transferidas para a solução de NaOH 1M por 4h à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após a coagulação, as esferas foram lavadas com água destilada até pH neutro (VIJAYA et al., 2008). No método físico/químico foi realizada a cura térmica seguida da coagulação.

5.3.3 Determinação colorimétrica da quitosana

Corantes podem ser utilizados para determinar a concentração de quitosana em soluções aquosas. Este método é chamado de colorimétrico e se baseia nas propriedades da quitosana como adsorvente de corantes (MUZZARELLI, 1998). Desta forma, a massa de quitosana aderida nas esferas foi determinada pela diferença entre a concentração de quitosana na solução inicial de recobrimento e concentração de quitosana na solução remanescente do recobrimento.

Os corantes utilizados para a determinação da concentração de quitosana em solução foram o amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e azul brilhante. Primeiramente, preparou-se uma solução de corante de 2 g L^{-1} (estoque). A seguir, diferentes alíquotas da solução estoque foram avolumadas a 100 mL com água destilada (solução C).

Na sequência, preparou-se a solução de quitosana (GD85%) de 10 g L^{-1} . Em seguida, uma alíquota de 5 mL da solução de quitosana foi avolumada com água destilada e teve o pH corrigido (pH = 3) com adição de solução tampão de McIlvaine, totalizando 100 mL (solução Q). Ao final, as soluções de corante e de quitosana foram transferidas para

frascos, sendo o volume total de 200 mL (solução C + Q) e a concentração do corante nas soluções variou de 50 a 700 mg L⁻¹. As mesmas foram agitadas a 100 rpm em um agitador tipo Wagner termostatizado (25 ± 1°C) (FANEM, modelo 315 SE, Brasil) por 24h (equilíbrio). Estes ensaios foram realizados em triplicata. A concentração de corante remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria (Quimis, modelo Q108 DRM, Brasil). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 11.

Para a determinação da concentração de quitosana presente na solução inicial e solução remanescente do recobrimento foi realizada a adsorção nas condições experimentais (volume de solução de quitosana: 5 mL; pH 3; corante amarelo tartrazina; concentração inicial do corante: 275 mg L⁻¹; volume total: 200 mL e temperatura de 25 ± 1 °C.) Desta forma, a massa de quitosana presente em solução (m_r) foi determinada através da Equação 10.

$$m_r = \frac{C_0 - C_e}{q_e} V \quad (10)$$

5.3.4 Ensaios de equilíbrio de adsorção

Amostras de esferas recobertas com quitosana (50 mg quitosana em 22 g de esferas) foram adicionadas a 50 mL de água destilada e tiveram seu pH corrigido (pH=3) com adição tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 N. Foram adicionados diferentes volumes (5 a 40 mL) de solução de corante contendo 2 g L⁻¹ e completados a 100 mL com água destilada. As soluções foram transferidas para frascos e mantidas em incubadora por 48 h. Estes ensaios foram realizados em triplicata. O equilíbrio da capacidade de adsorção foi caracterizado após três medidas consecutivas não apresentarem diferença na concentração do corante na solução. A concentração de corante remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria (Quimis, modelo Q108 DRM, Brasil) no comprimento de onda característico de cada corante (PICCIN, et al. 2009; DOTTO et al., 2011a).

Foram construídas isotermas de equilíbrio na temperatura de 298 K. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 11.

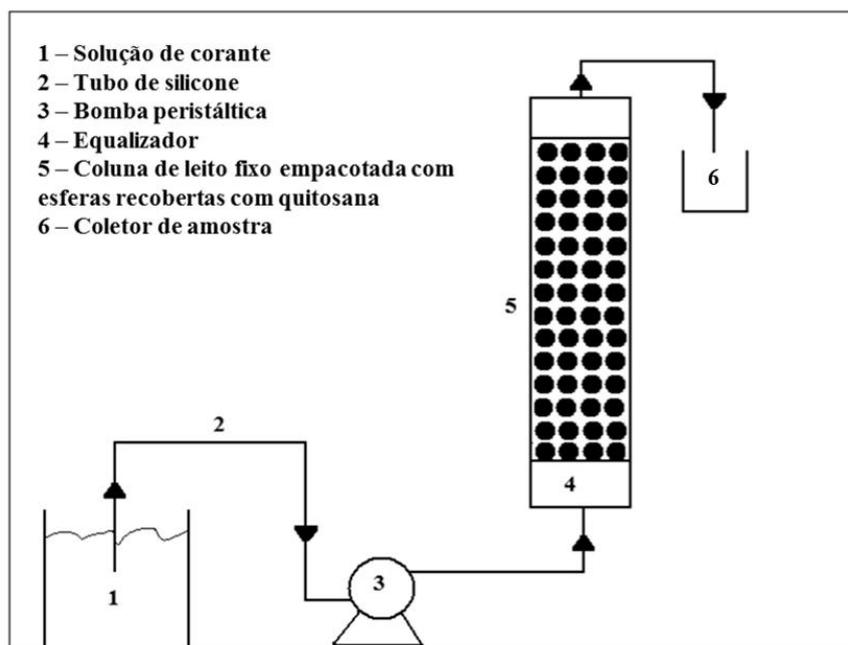
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (11)$$

5.3.5 Ensaios dinâmicos de adsorção

A adsorção foi realizada em leito fixo, o qual foi constituído por uma coluna acrílica, com 3,4 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Master Flex, 07553–75, Canadá). Para o empacotamento do leito foram utilizadas as esferas de vidro da melhor condição do recobrimento. O esquema de adsorção na coluna de leito fixo é mostrado na Figura 10.

As soluções de corantes (50, 85, 100 e 150 mg L⁻¹) foram bombeadas em fluxo ascendente na vazão de 5 mL min⁻¹, pH 3 e temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Foram retiradas amostras nas alturas (10, 20 e 30 cm) em tempos pré-estabelecidos até a completa saturação do sistema ($C = C_{eq} = C_0$), sendo a concentração remanescente dos corantes determinada por espectrofotometria no comprimento de onda referente a cada corante.

Figura 10 – Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas recobertas com quitosana.



As curvas de ruptura foram expressas em termos de concentração normalizada. Esta é definida como a relação entre a concentração de corante na saída da coluna pela concentração inicial de corante (C_t/C_0) como uma função do tempo. O volume de efluente (V_{ef}) foi calculado pela Equação 12 (CHEN et al., 2012).

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (12)$$

A quantidade total de corante (q_{total}) na coluna foi calculada a partir da área abaixo da curva de ruptura conforme a Equação 13 (AHMAD e HAMEED, 2010).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (13)$$

A capacidade de adsorção do corante no equilíbrio ou a capacidade máxima da coluna, q_{eq} (mg g^{-1}) foi obtida através da Equação 14 (HAN et al., 2009).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (14)$$

A massa total de corante alimentada (m_{total}) foi calculada pela Equação 15 e o percentual de remoção ($\%R$) pela Equação 16 (HAN et al., 2009).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (15)$$

$$R(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (16)$$

Os tempos de ruptura (t_b) e de exaustão (t_e) foram definidos quando a concentração na saída da coluna atingiu valores de, respectivamente, 5 e 95 % da concentração inicial do corante. A zona de transferência de massa (ZTM) foi calculada a partir da Equação 17 (RUTHVEN, 1984).

$$ZTM = h \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (17)$$

5.3.6 Ensaios de regeneração da coluna

A regeneração da coluna foi realizada na sequência dos ensaios de adsorção dinâmicos. Primeiramente, a coluna foi empacotada com esferas recobertas com quitosana (melhor condição do recobrimento) e realizou-se o ensaio de adsorção dos corantes em estudo. As soluções de corantes (100 mg L^{-1}) foram bombeadas em fluxo ascendente na vazão de 5 mL min^{-1} , pH 3 e temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) até a saturação da coluna ($C = C_{\text{eq}} = C_0$). Em seguida, a solução de corante presente no leito foi bombeada em fluxo descendente, de maneira que permanecesse no leito apenas as esferas adsorvidas com corante.

Ao final, realizou-se a regeneração do adsorvente e recuperação do corante adsorvido utilizando uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente. A solução básica foi bombeada em fluxo ascendente na vazão de 5 mL min^{-1} e temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). No topo da coluna, as amostras foram coletadas em intervalos de tempo regulares e a concentração foi determinada por espectrofotometria. Quando a concentração de corante na saída da coluna apresentou-se nula em três medidas consecutivas, procedeu-se a lavagem da coluna com água destilada até pH neutro. Este ciclo de adsorção-eluição foi realizado cinco vezes.

A massa de corante desorvida (m_d) foi calculada a partir da área abaixo da curva de eluição. A eficiência de eluição (%E) foi calculada pela Equação 18 (BARRON–ZAMBRANO et al., 2010).

$$\%E = \frac{m_d}{q_{\text{total}}} \times 100 \quad (18)$$

5.4 Metodologia analítica

5.4.1 Caracterização da quitosana

A quitosana foi caracterizada quanto à umidade e cinzas, segundo as normas da AOAC (1995). A massa molar foi determinada através do método viscosimétrico (viscosímetro capilar CANNON – FENSKE, GMBH – D65719, SCHOTT GERÄTE, Alemanha). A viscosidade reduzida foi determinada pela equação de Huggins e após esta foi convertida em massa molar por meio da Equação 19 (Equação de Mark –Houwink – Sakurada), para a qual se tem $K_{\text{MHS}}=1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $\alpha = 0,93$ (ZHANG; NEAU, 2001).

$$[\eta] = K_{MSH} \cdot (MM)^\alpha \quad (19)$$

O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo método de titulação potenciométrica linear (TPL) utilizando-se solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) como titulante. Primeiramente, adicionaram-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl (0,1 mol L⁻¹) e avolumou-se a 100 mL com água destilada. Ajustou-se o pH da solução para 2,0 com a solução de titulação. A titulação prosseguiu até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,5. Um valor de f(x) correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado utilizando a Equação 20.

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V_{NaOH}}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (20)$$

A curva de titulação linear foi obtida do graficando f(x) em função do volume correspondente de NaOH. O volume de solução de NaOH ao final da titulação, V_e, foi calculado extrapolando a curva de titulação linear em função volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da quitosana foi calculado utilizando as Equações 21 e 22 (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

$$GD (\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (21)$$

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (22)$$

5.4.2 Caracterização das esferas

A superfície das esferas recobertas por quitosana obtidas na melhor condição (item 6.3) foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LI et al., 2010). As amostras foram metalizadas com ouro, a aceleração de voltagem foi de 10 kV e a faixa de ampliação foi de 30 a 250 vezes.

A composição elementar da superfície das esferas recobertas com quitosana foi verificada através da técnica semi-quantitativa de EDX, utilizando microscópio eletrônico acoplado com análise de EDX (JEOL, JSM 5800, JAPÃO) (LIU et al., 2011). As amostras

foram metalizadas com ouro, a aceleração de voltagem foi de 10 kV, a faixa de ampliação foi de 100 vezes.

A quantidade de quitosana retida nas esferas foi determinada com base no método colorimétrico proposto por Muzzarelli (1998). Para isto, foram gerados dados quantitativos (isotermas de equilíbrio) de adsorção de corantes alimentícios por quitosana em solução (conforme apresentado no Apêndice 2).

5.4.3 Caracterização do leito

Para a determinação da permeabilidade do leito fixo empacotado com esferas de vidro, o mesmo foi alimentado com água em diferentes vazões, com o auxílio de uma bomba peristáltica (MasterFlex, 07553-75, Canadá). A perda de carga foi medida através de um manômetro de ar. A velocidade de escoamento do fluido foi determinada em função das diferentes vazões. A constante de permeabilidade experimental do leito foi determinada pelo ajuste dos dados experimentais da variação de pressão ($\Delta P/L$) em função da velocidade do fluido (v) na correlação quadrática de Forcheimer, conforme a Equação 23 (MASSARANI, 1997).

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} v_m + \frac{c \rho v_m^2}{\sqrt{k}} \quad (23)$$

5.5 Metodologia estatística

5.5.1 Recobrimento das esferas

O estudo do recobrimento das esferas de vidro por quitosana foi realizado através de tratamentos em que foram investigados: a concentração das soluções de quitosana (0,3% e 0,5% m/v) diluídas em ácido acético 3,0% v/v e o método de cura do recobrimento (físico, químico e físico/químico). Os resultados obtidos foram comparados através do Teste de Tukey a 95% de significância. Os experimentos foram feitos em duplicata e as análises em triplicata.

5.5.2 Adsorção em leito fixo

Para verificar os efeitos da concentração de corante e da altura da coluna sobre o comportamento da coluna, e também estabelecer a condição adequada do processo de adsorção em leito fixo, foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo do tipo

3^2 (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). A Tabela 4 mostra os fatores de estudo e seus respectivos níveis de variação. Para garantir a reprodutividade dos dados, as unidades experimentais foram realizadas em réplicas.

Tabela 4 – Níveis e fatores de estudo utilizados no planejamento experimental fatorial.

Fatores	Níveis de variação		
	-1	0	+1
Concentração do corante (mg L ⁻¹)	50	100	150
Altura da coluna (cm)	10	20	30

As respostas consideradas foram o tempo de ruptura, t_b (min), a capacidade máxima da coluna, q_{eq} (mg g⁻¹), e o percentual de remoção do corante, R (%). As respostas foram representadas em função das variáveis de estudo de acordo com o modelo polinomial quadrático, conforme a Equação 24.

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j=2}^k \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon_a \quad (24)$$

A significância estatística da regressão foi determinada pelo teste t de *Student*. A equação do modelo foi avaliada pelo teste f de *Fischer*, e a proporção de variância foi mensurada pelo coeficiente de determinação R^2 . Foi utilizado um nível de significância de 95% ($p < 0,05$), e os resultados foram analisados com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA).

5.5.3 Análises de regressão

Os coeficientes dos modelos foram estimados por regressão não linear com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quase-Newton, e o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) conforme a Equação 25.

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_{l=1}^N \left| \frac{q_{t,exp} - q_{t,pre}}{q_{t,exp}} \right| \quad (25)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da quitosana

A quitosana obtida em diferentes tempos de reação apresentou pouca variação nos percentuais de umidade e cinzas, sendo a umidade de $8,0 \pm 1 \%$, um baixo teor de cinzas (até 0,3% b.u.) e diâmetro menor que $75 \mu\text{m}$ (passante em *Tyler 200*). O grau de desacetilação, a massa molar e a viscosidade intrínseca da quitosana obtida em diferentes tempos de reação estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Grau de desacetilação, massa molar e viscosidade intrínseca da quitosana.

Tempo de reação (min)	Grau de desacetilação (%)*	Massa molar (kDa)*	Viscosidade intrínseca (mL g^{-1})*
40	$75,1 \pm 1,2$	$215,6 \pm 3,4$	$165,2 \pm 2,4$
90	$85,0 \pm 1,0$	$146,0 \pm 5,0$	$114,9 \pm 3,6$
240	$94,7 \pm 0,8$	$121,2 \pm 4,2$	$96,7 \pm 3,1$

*Média \pm desvio padrão ($n = 3$).

Pode-se observar na Tabela 5 que foram obtidas quitosanas com diferentes graus de desacetilação. Isto se deve ao rompimento gradual das unidades N-acetil-D-glucosamina do polímero durante o curso da desacetilação. As unidades de D-glicosamina formadas contêm um grupo amínico livre, aumentando a proporção deste na estrutura do polímero. Com o aumento do grau de desacetilação há uma redução no valor da massa molar (Tabela 5) devido à degradação ocorrida nas cadeias do polímero durante a reação. Em relação viscosidade do polímero, pode-se observar comportamento diretamente proporcional ao da massa molar. Os valores de grau de desacetilação e massa molar se assemelham aos obtidos em estudo cinético da reação de desacetilação realizado Moura et al. (2011). Além disso, os valores obtidos para a quitosana GD 85% (tempo de reação de 90 min) foram semelhantes aos da quitosana seca obtidos por Dotto, Souza e Pinto (2011), no qual os autores obtiveram massas moleculares em torno de 147,0 kDa, e grau de desacetilação de 85,0 %.

6.2 Caracterização da coluna de leito fixo

A permeabilidade é a propriedade de um meio poroso que indica a maior ou menor facilidade que um fluido terá ao passar através de seus poros ou vazios. As propriedades dos fluidos necessárias para a determinação da constante de permeabilidade do leito estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros para a determinação da constante de permeabilidade do leito.

Propriedade	Valor
Temperatura, T (°C)	20
*massa específica, $\rho_{\text{água}}$ (kg m ⁻³)	998,23
* massa específica, ρ_{ar} (kg m ⁻³)	1,206
*viscosidade, $\mu_{\text{água}}$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	$1,005 \times 10^{-3}$
diâmetro do leito, D (m)	0,034
comprimento do leito, L (m)	0,30
diâmetro da partícula, Dp (m)	0,001
porosidade do leito, ϵ (adimensional)	0,371

*Fonte: Geankoplis, 1993.

Figura 11 – Variação da pressão ($\Delta P/L$) versus velocidade (v).

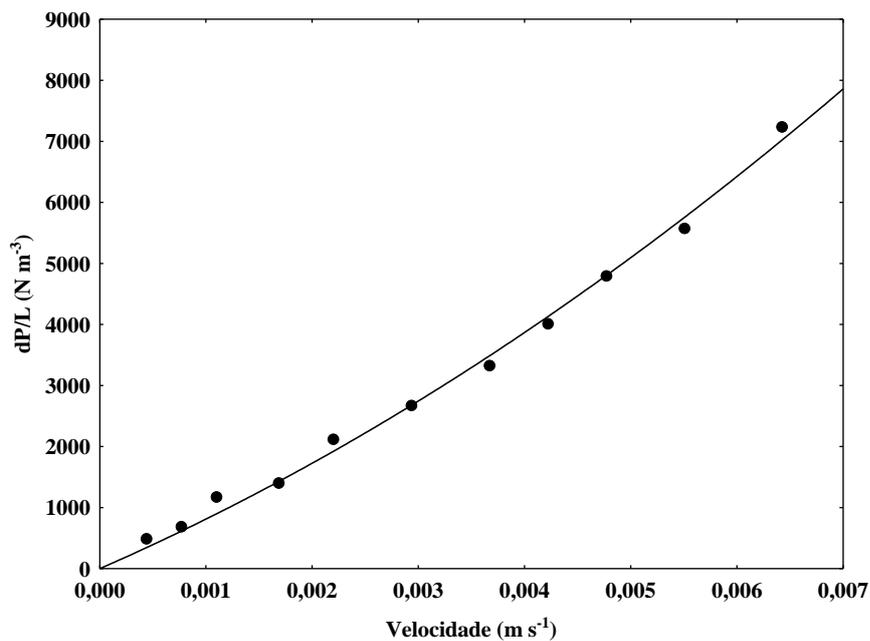


Tabela 7 – Parâmetros de ajuste da correlação de Forcheimer para a coluna.

Parâmetro	Valor
μ/k	$7,6 \times 10^5$
$c\sqrt{k}$	$5,2 \times 10^7$
R^2	0,99
EMR (%)	8,06

A permeabilidade do leito foi determinada através do ajuste dos dados experimentais de variação de pressão e velocidade do escoamento do fluido na equação de Forcheimer (Equação 23). A Figura 11 apresenta o gráfico da variação da pressão versus velocidade. Podemos observar na Tabela 7 que a Equação na forma quadrática de Forcheimer apresentou um bom ajuste com os dados experimentais ($R^2 > 0,98$ e $EMR < 10\%$). Sendo o modelo válido e o parâmetro significativo, foi possível calcular a constante de permeabilidade experimental do leito, a qual foi de $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$.

6.3 Recobrimento das esferas

As esferas foram recobertas com quitosana GD 85% e os efeitos da concentração da solução de quitosana e do método de cura foram avaliados. O percentual de recobrimento está apresentado na Tabela 8.

Pode ser verificado na Tabela 8 que a concentração da solução de quitosana não teve influência significativa ($p > 0,05$) sobre o percentual de recobrimento. No entanto, foi escolhida a concentração de 0,5 % (m/v) como a mais adequada, uma vez que uma quantidade maior de quitosana sobre as esferas pode melhorar as propriedades de adsorção das esferas recobertas com quitosana. Com relação ao método de cura, verificou-se que os métodos físico e físico/químico tiveram percentuais de recobrimento mais elevados do que o método químico ($p < 0,05$). Isto pode ser explicado com base no mecanismo de interação entre a quitosana e o vidro (BHAGAT et al., 2006). Durante o recobrimento, as unidades tetraédricas (SiO_4^{4-}) presentes na superfície do vidro interagem com os grupos amino protonados da quitosana (NH_3^+) (BHAGAT et al., 2006; NAWI et al., 2010; VIJAYA et al., 2008). Quando o método químico é aplicado na cura, ocorre uma desprotonação dos grupos amino, dificultando a interação entre a quitosana e o vidro, conseqüentemente, uma grande quantidade de quitosana aderida é lixiviada para a solução de NaOH, diminuindo o percentual de recobrimento. No entanto, quando foram utilizados os métodos físico e físico/químico, a etapa de secagem a

50 °C levou a uma diminuição do efeito acima mencionado, com isso, foram obtidos maiores valores de percentual de recobrimento.

Tabela 8 – Relação entre a massa de quitosana recoberta e a massa de esferas, e percentual de recobrimento obtido em diferentes condições de concentração de quitosana e métodos de cura.

Exp (n°)	Concentração de quitosana (% m/v)	Método de cura	Massa de quitosana recoberta (g/100 g)* ^a	Recobrimento (%) ^a
1	0,3	físico	0,1431 ± 0,0039	47,7 ± 1,3 ^b
2	0,3	químico	0,0270 ± 0,0021	9,0 ± 0,7 ^c
3	0,3	físico/químico	0,1356 ± 0,0045	45,2 ± 1,5 ^b
4	0,5	físico	0,2235 ± 0,0075	44,7 ± 1,5 ^b
5	0,5	químico	0,0435 ± 0,0025	8,7 ± 0,5 ^c
6	0,5	físico/químico	0,2300 ± 0,0050	46,0 ± 1,0 ^b

* g de quitosana por 100 g de esferas; ^a média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa (p>0,05); letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0,05).

Com base nestes resultados, pode ser afirmado que os métodos físico e físico/químico são mais adequados que o método químico para a realização da cura, devido ao maior percentual de recobrimento obtido. Desta forma, as esferas recobertas com quitosana obtidas pelos métodos físico e físico/químico utilizando a concentração de 0,5% m/v de solução de quitosana foram aplicadas em testes preliminares de adsorção em leito fixo, os resultados estão apresentados no item 6.6.1

6.4. Caracterização das esferas

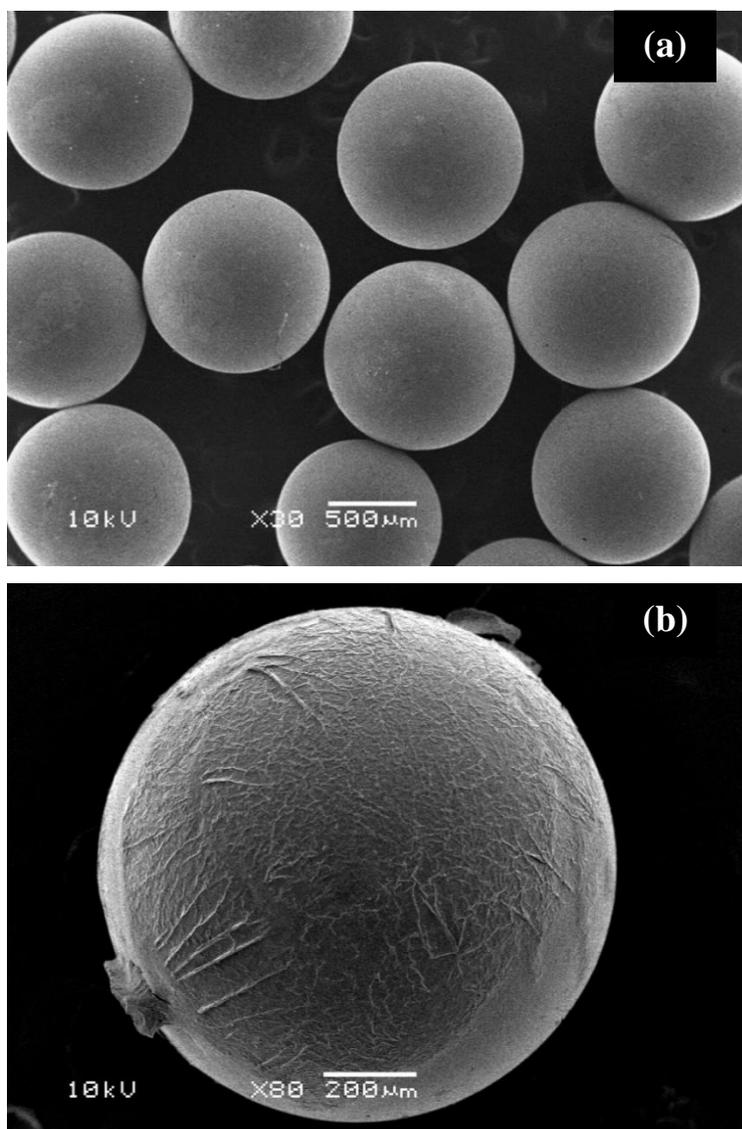
As esferas recobertas obtidas através do método físico/químico, com concentração de 0,5% m/v de solução de quitosana GD 85% tiveram as características da superfície analisadas por MEV e EDS. As imagens são mostradas nas Figuras 12 e 13.

Pode-se observar na Figura 12a que a quitosana formou uma camada homogênea sobre a superfície das esferas. Além disso, pode-se observar na Figura 12b e 12c, que em alguns pontos a superfície apresenta cavidades e protuberâncias. De acordo com Dotto, Vieira e Pinto (2012) estas características de textura são adequadas para fins de adsorção. Nawi et al. (2010) observaram características de textura semelhantes em quitosana imobilizada em placas

de vidro, estas foram utilizadas como adsorvente na remoção do corante reactive red 4 a partir de soluções aquosas e apresentaram resultados satisfatórios.

A Figura 13 mostra o espectro elementar (EDS) da superfície das esferas, antes e após o recobrimento com quitosana. Antes do revestimento (Figura 13a), os elementos Si e O foram identificados na superfície das esferas. Estes são elementos típicos, relacionados com as unidades tetraédricas de Si-O-Si do gel vítreo (BHAGAT et al., 2006). Após o recobrimento (Figura 13b), a superfície apresentou os elementos C e N provenientes da quitosana. Estes resultados confirmam a presença de quitosana sobre a superfície de esferas.

Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana obtidas pelo método físico/químico: (a) $\times 30$, esferas distribuídas (b) $\times 80$, esfera isolada (c) $\times 250$, superfície da esfera.



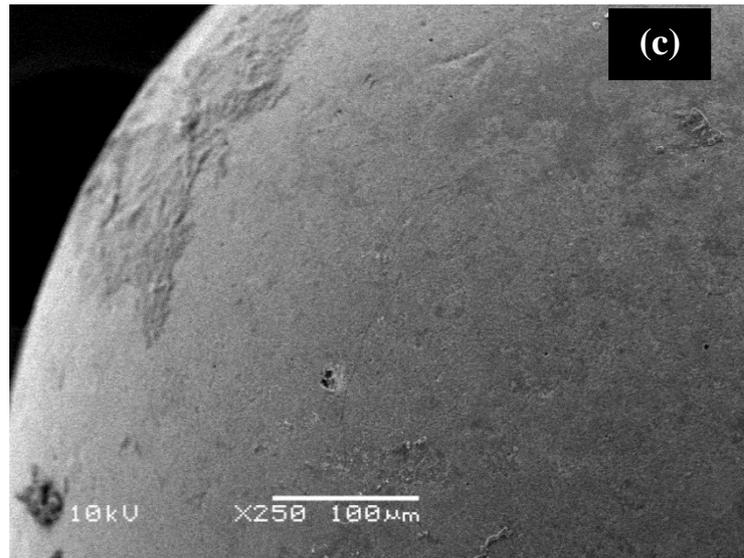
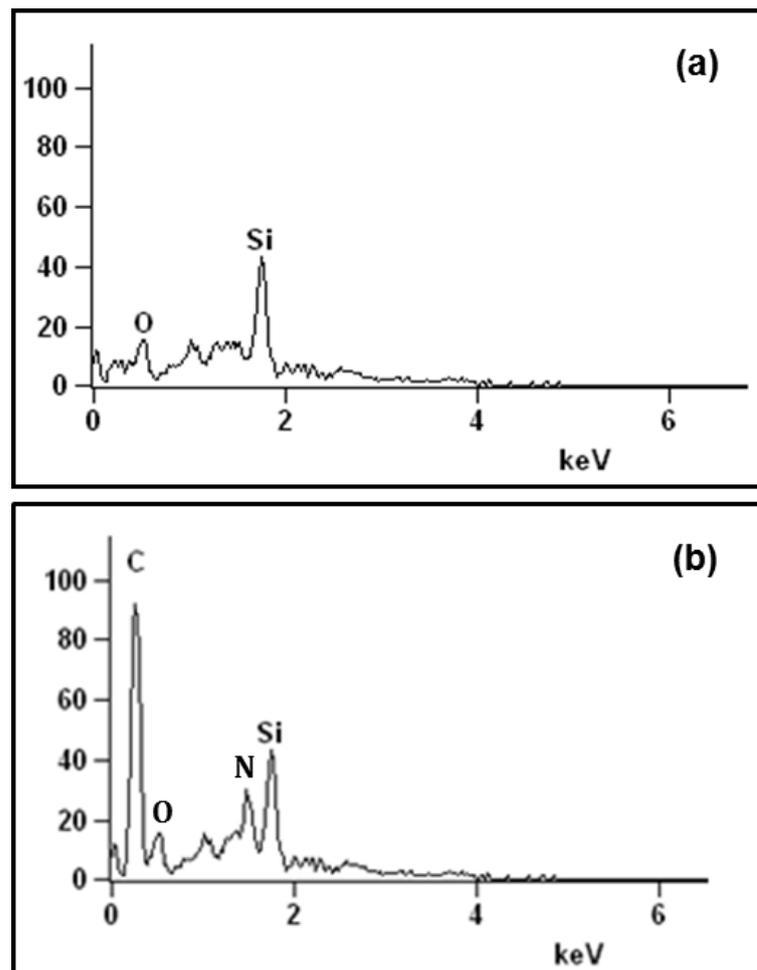


Figura 13 – Espectro elemental da superfície das esferas: (a) antes do recobrimento e (b) após o recobrimento.

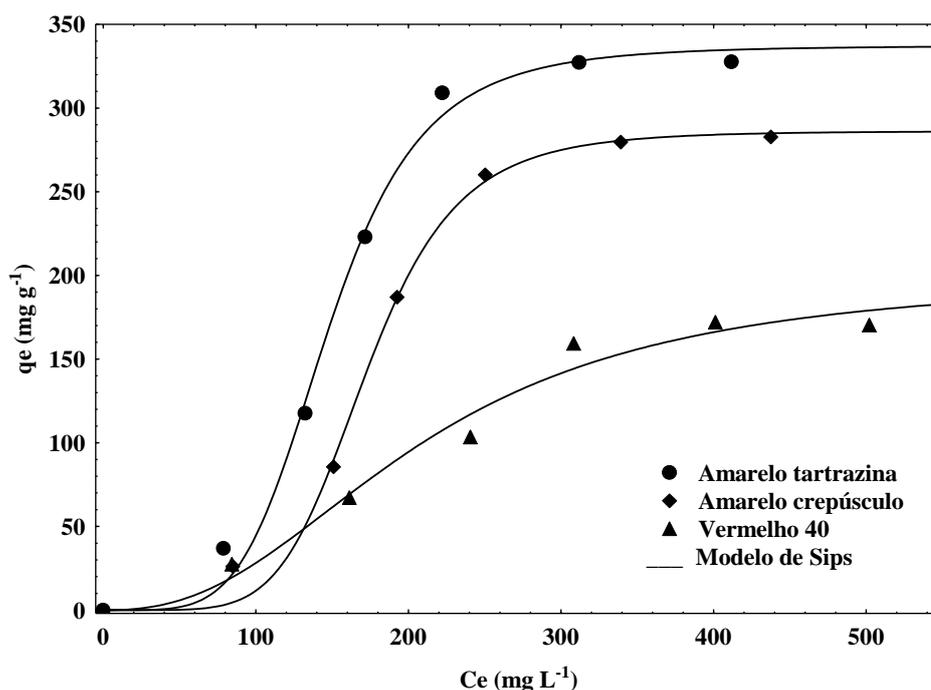


6.5 Estudos de equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio fornecem informações relevantes a respeito do adsorvente, como a capacidade máxima e mecanismos de adsorção (BLÁZQUEZ et al., 2010). As isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana (obtidas pelo método físico/químico e concentração de quitosana de 0,5%) em pH 3 e temperatura de 25 ± 2 °C estão apresentadas na Figura 14.

As isotermas de adsorção dos corantes em estudo (Figura 14) mostram que inicialmente houve uma atração fraca entre o corante e a quitosana, seguida de um aumento acentuado na capacidade de adsorção, e por fim um platô foi observado, podendo assim ser classificadas como isotermas do tipo V. Em baixas concentrações, as moléculas de corante interagiram com a superfície da quitosana, resultando em uma baixa capacidade de adsorção, entretanto à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas de adsorvato. As multicamadas correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não-porosos ou macroporosos. Efeito similar foi observado na adsorção de azul de metileno por resíduos agrícolas (AHMED; DHEDAN, 2012).

Figura 14 – Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40.



Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os modelos de Langmuir (Equação 4) e Sips (Equação 5) foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 9 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40, na temperatura de 25 °C.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e de erro médio relativo ($EMR < 15\%$) demonstram que o modelo de isotermas de Sips foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (Tabela 9). Os valores do grau de heterogeneidade (n) obtidos a partir do modelo Sips indicaram um processo de adsorção heterogêneo (DOTTO; LIMA; PINTO, 2011), podendo-se dizer que há formação de mais de uma camada de adsorção ou multicamadas.

Tabela 9 – Parâmetros de isotermas para os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40.

Modelos	Corantes		
	Amarelo tartrazina	Amarelo crepúsculo	Vermelho 40
Langmuir			
q_m (mg g ⁻¹)	913,2	1055,5	536,5
k_L (L mg ⁻¹)	0,00161	0,000931	0,00102
R^2	0,88	0,88	0,94
EMR (%)	38,2	43,4	15,3
Sips			
q_{ms} (mg g ⁻¹)	337,2	286,2	200,0
k_s (L m g ⁻¹)	0,00676	0,00579	0,00478
n	4,8	5,8	2,4
R^2	0,99	0,99	0,98
EMR (%)	10,3	12,8	9,0

As máximas capacidades de adsorção para os corantes alimentícios utilizados foram na faixa de 200 a 340 mg g⁻¹, conforme apresentado na Tabela 9. De acordo com Crini e Badot (2008) a capacidade máxima de adsorção em sistemas de adsorção de corantes por quitosana tem uma ampla faixa de variação, esta é influenciada por diversos fatores, como as características da quitosana, variáveis do processo e química do corante. Por outro lado, Cestari et al. (2004) salienta que a estrutura química, quantidade de ramificações, presença de grupos sulfonados ou carregados negativamente nos corantes apresentam forte influência sobre as quantidades de adsorção de corantes reativos em esferas de quitosana. Sakkayawong, Thiravetyan e Nakbanpote (2005) utilizando quitosana para a remoção de corantes reativos remoções entre 67 e 155 mg g⁻¹. Kittinaovarat, Kansomwan e Jiratumnukul (2010) utilizando esferas modificadas de quitosana obtiveram 5,6 mg g⁻¹ na remoção do corante reativo vermelho 120, e Cheung et al. (2009) obtiveram 113,2 mg g⁻¹ utilizando nanopartículas de quitosana na remoção de corantes ácidos. Mostrando que as esferas recobertas com quitosana utilizadas neste trabalho possuem uma boa capacidade de adsorção.

6.6 Aplicação das esferas recobertas em leito fixo

6.6.1 Efeito do tipo de cura

O efeito do método de cura na adsorção em coluna de leito fixo foi verificado através da obtenção de curvas de ruptura para o corante amarelo crepúsculo. A coluna foi composta pelas esferas recobertas com quitosana obtidas pelos métodos de cura físico e físico/químico. A concentração inicial de corante foi de 85 mg L⁻¹, vazão de 5 mL min⁻¹, pH 3 e temperatura ambiente (25 ± 2°C). As curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana GD 85% obtidas pelo método físico e físico/químico são apresentadas na Figura 15.

Através da Figura 15 verificou-se que as esferas recobertas com quitosana obtidas pelo método físico não foram adequadas para a aplicação na adsorção. Durante os ensaios de adsorção houve o desprendimento da quitosana das esferas nos primeiros 30 min, este fenômeno pode ser constatado pela variação apresentada na concentração de corante (Figura 15). Como consequência da perda da quitosana, observam-se menores valores para os tempos de ruptura e de exaustão. Os demais parâmetros de adsorção afetados podem ser observados na Tabela 10.

Figura 15 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana (●) esferas obtidas pelo método físico e (◆) esferas obtidas pelo método físico/químico.

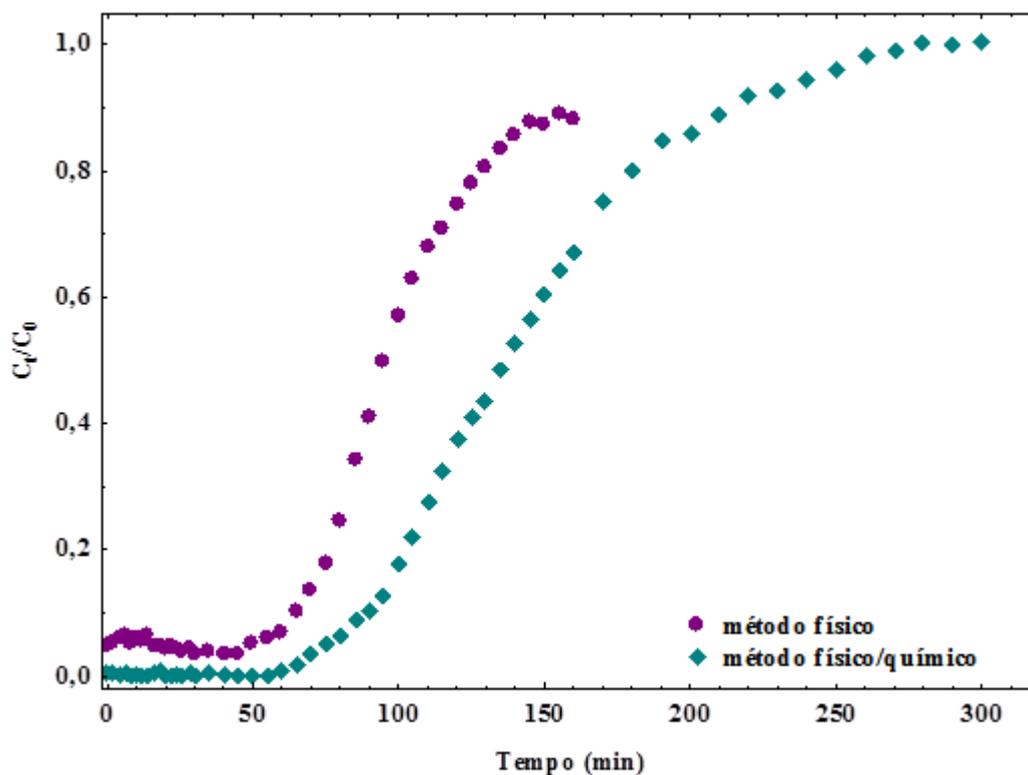


Tabela 10 – Parâmetros para adsorção do corante amarelo crepúsculo em coluna de leito fixo por quitosana aderida nas esferas por diferentes métodos de cura (físico e físico/químico).

Método de Cura	Físico	Físico/químico
t_b (min)*	50 ± 5	75 ± 5
t_e (min)*	150 ± 5	240 ± 10
t_{total} (min)*	160 ± 5	300 ± 10
V_{eff} (mL)*	800 ± 25	1500 ± 50
q_{total} (mg)*	$26,3 \pm 1,6$	$61,7 \pm 1,5$
Q_{eq} (mg g ⁻¹)*	$30,2 \pm 1,8$	$70,9 \pm 1,8$
R (%)*	$38,7 \pm 1,2$	$48,4 \pm 1,2$

*Média \pm desvio padrão (n = 3).

Através da Tabela 10, pode-se observar que o melhor desempenho da coluna foi obtido quando empacotada com as esferas recobertas com quitosana pelo método de cura físico/químico. Neste caso, a capacidade máxima de adsorção da coluna e a massa total de corante adsorvido foram mais do que o dobro das obtidas pelo método físico de cura. Além disso, salienta-se que a perda de parte da quitosana aderida nas esferas, ocasionada pela aplicação do método físico, levou a uma queda em torno de 10% no percentual de remoção do corante. Desta forma, a aplicação das esferas na adsorção em leito fixo é mais adequada com esferas recobertas obtidas pela cura através do método físico/químico e com concentração de quitosana de 0,5% (m/v).

6.6.2 Efeito do grau de desacetilação da quitosana

O efeito do grau de desacetilação da quitosana (75%, 85% e 95%) sobre o recobrimento das esferas, e sobre a adsorção em coluna de leito fixo foi verificado através da massa de quitosana aderida nas esferas e das curvas de ruptura, respectivamente. A concentração de quitosana utilizada foi de 0,5 % (m/v) e o método de cura foi o físico/químico. As soluções de quitosana de diferentes graus de desacetilação tiveram a concentração inicial determinada através do método colorimétrico. As concentrações foram 0,375 %, 0,577% e 0,498 % (m/v), para a quitosana GD 75%, GD 85% e GD 95%, respectivamente. A quitosana GD 75% não foi totalmente dissolvida. Isto se deve ao fato da solubilidade do polímero aumentar com o grau de desacetilação. Desta forma, estes valores foram levados em consideração para obter a massa de quitosana recoberta conforme mostra Tabela 11.

Tabela 11 – Relação entre a massa de quitosana recoberta e a massa de esferas, e percentual de recobrimento obtido em diferentes graus de desacetilação.

Grau de desacetilação	Massa de quitosana recoberta (g/100 g) ^{*a}
GD 75%	0,2044 ± 0,0049 ^b
GD 85%	0,2633 ± 0,0120 ^c
GD 95%	0,1936 ± 0,0064 ^b

^{*} g de quitosana/100 g de esferas; ^a média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa (p>0,05); letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0,05).

Pode-se verificar na Tabela 11 que o grau de desacetilação da quitosana teve influência significativa ($p < 0,05$) sobre a massa de quitosana recoberta. Os melhores resultados para o recobrimento foram atingidos com quitosana de grau de desacetilação (GD 85%). Com isto, pode-se inferir que a adesão da quitosana ao vidro teve influência tanto das propriedades físicas, como a viscosidade da quitosana, quanto das propriedades químicas, como os grupos amina disponíveis para interagir com o vidro. Neste caso, as propriedades citadas foram igualmente importantes no recobrimento, uma vez que a maior massa de quitosana recoberta foi obtida no grau de desacetilação intermediário. Brinker et al. (1992), em estudo sobre a formação de filmes finos através da técnica de recobrimento *dip coating* salienta que a espessura da película depositada é relacionada com as forças do filme.

As curvas de ruptura experimentais foram obtidas para coluna de leito fixo composta por esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação. O corante utilizado foi o amarelo crepúsculo na concentração de 100 mg L^{-1} , vazão de 5 mL min^{-1} , pH 3 e temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). As curvas de ruptura estão apresentadas na Figura 16 e os dados fornecidos pelas mesmas sobre a adsorção em coluna de leito fixo estão apresentados na Tabela 12.

Figura 16 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana (●) GD 75% (■) GD 85% (◆) GD 95%.

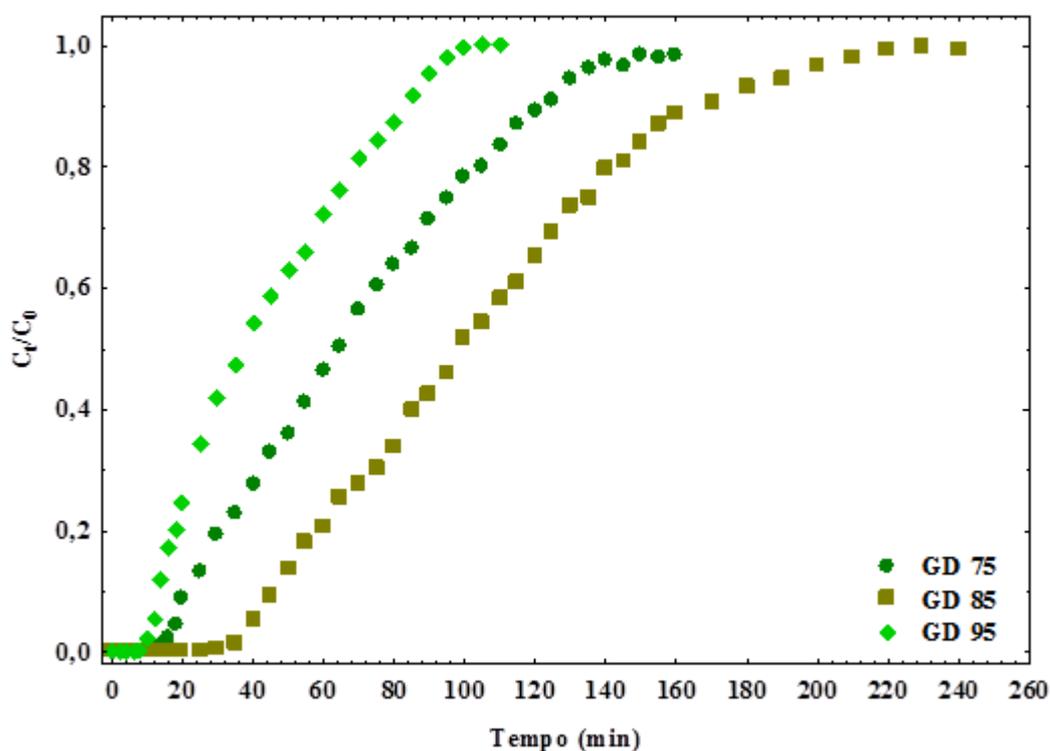


Tabela 12 – Parâmetros para adsorção do corante amarelo crepúsculo em coluna de leito fixo por esferas recobertas por quitosana de diferentes graus de desacetilação.

Grau de desacetilação	GD 75%	GD 85%	GD 95%
t_b (min)*	18 ± 2	40 ± 5	12 ± 2
t_e (min)*	135 ± 5	200 ± 5	90 ± 5
t_{total} (min)*	160 ± 5	250 ± 10	110 ± 5
V_{eff} (mL)*	800 ± 25	1250 ± 50	550 ± 25
q_{total} (mg)*	46,0 ± 2,4	72,1 ± 4,1	33,7 ± 2,5
q_{eq} (mg g ⁻¹)*	81,6 ± 4,3	99,2 ± 5,6	63,0 ± 4,7
R (%)*	57,3 ± 1,2	57,5 ± 4,7	60,9 ± 1,8

*Média ± desvio padrão (n = 3).

Podemos observar através da Figura 16 que a coluna de leito fixo teve o melhor desempenho quando empacotada com esferas recobertas por quitosana GD 85%, seguida pela quitosana GD 75% e GD 95%. Neste caso, pode-se inferir que o fator que predominou foi a massa de quitosana presente no leito, tendo em vista que os valores de massa de quitosana aderida nas esferas seguem a ordem GD 85% > GD 75% > GD 95% (Tabela 11). Nos parâmetros fornecidos pelas curvas de ruptura, conforme mostra a Tabela 12, pode-se salientar que ao utilizar quitosana GD 85% obteve-se maiores tempos de ruptura (t_b) e exaustão (t_e), bem como um maior volume de efluente (V_{ef}) foi tratado. Além disso, a massa total de corante adsorvido chegou a 72 mg. Em estudos de adsorção de íons Cu (II) e Ni (II) por PVC revestido por quitosana, Popuri et al. (2009) observou que as percentagens de remoção aumentaram com o aumento da massa do adsorvente.

6.7 Ensaios dinâmicos de adsorção

6.7.1 Efeito do tipo de corante e do pH

As esferas recobertas com quitosana GD 85%, obtidas pelo método físico/químico e concentração de solução de quitosana de 0,5% (m/v), foram utilizadas para a adsorção dos

corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40 em coluna de leito fixo, em diferentes condições de pH (3,0; 4,5 e 6,0). O desempenho da coluna de leito fixo foi avaliado pelas curvas de ruptura, nas quais, foram consideradas as características de operação, como o tempo de fluxo total de fluxo (t_{total}), volume de efluentes (V_{eff}), a massa total de corante adsorvido (q_{total}) e capacidade máxima da coluna (q_{eq}). Os efeitos do tipo de corante (amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40) e do pH (3,0 , 4,5 e 6,0) sobre as curvas de ruptura e características de operação são mostrados na Tabela 13 e na Figura17, respectivamente.

Tabela 13 – Características de operação para a adsorção dos corantes por esferas recobertas com quitosana em coluna de leito fixo.

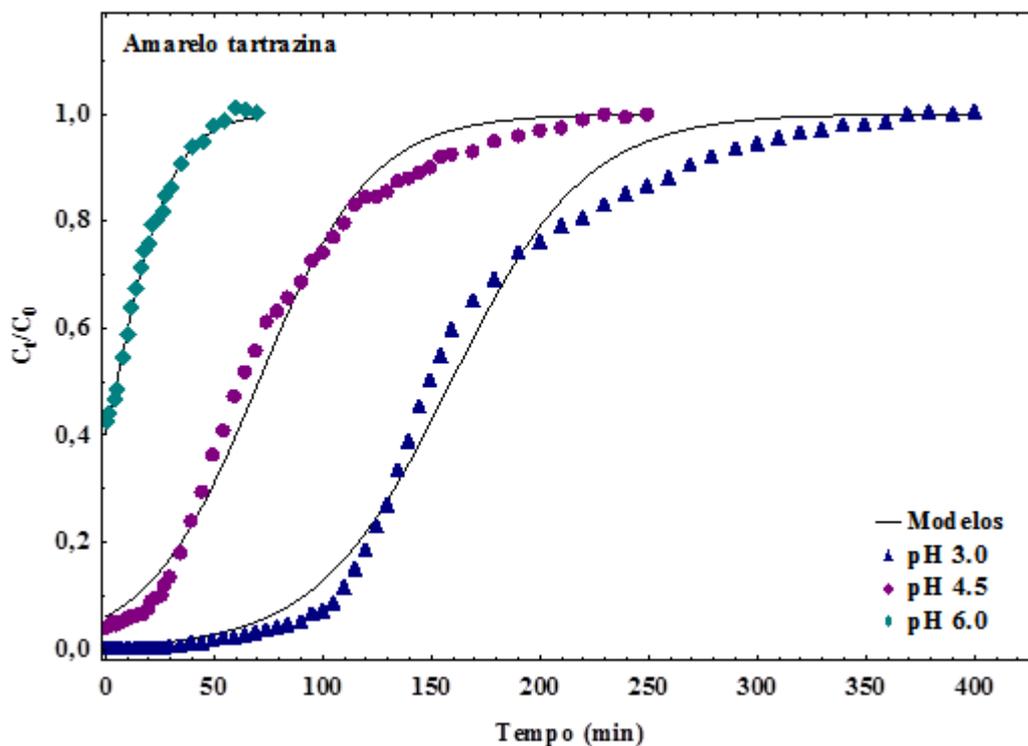
Corante	pH	t_{total} (min)*	V_{eff} (mL)*	q_{total} (mg)*	q_{eq} (mg g ⁻¹)*	R (%)*
Amarelo tartrazina	3,0	400 ± 5	2000 ± 25	97,9 ± 0,5	108,7 ± 0,6	57,6 ± 0,3
	4,5	250 ± 5	1250 ± 25	79,4 ± 0,6	88,2 ± 0,7	74,7 ± 0,5
	6,0	70 ± 5	350 ± 25	12,2 ± 0,3	13,5 ± 0,4	40,9 ± 1,0
Amarelo crepúsculo	3,0	300 ± 5	1500 ± 25	69,2 ± 1,2	76,9 ± 1,3	54,3 ± 0,9
	4,5	200 ± 5	1000 ± 25	52,1 ± 1,5	57,9 ± 1,6	61,3 ± 1,7
	6,0	115 ± 5	575 ± 25	27,6 ± 1,0	30,6 ± 1,2	56,4 ± 2,0
Vermelho 40	3,0	160 ± 5	800 ± 25	39,7 ± 1,0	44,1 ± 1,1	58,4 ± 1,4
	4,5	120 ± 5	600 ± 25	33,2 ± 0,8	36,9 ± 0,9	66,2 ± 1,4
	6,0	80 ± 5	400 ± 25	22,6 ± 1,0	25,1 ± 1,1	65,5 ± 2,9

*Média ± desvio padrão (n = 3).

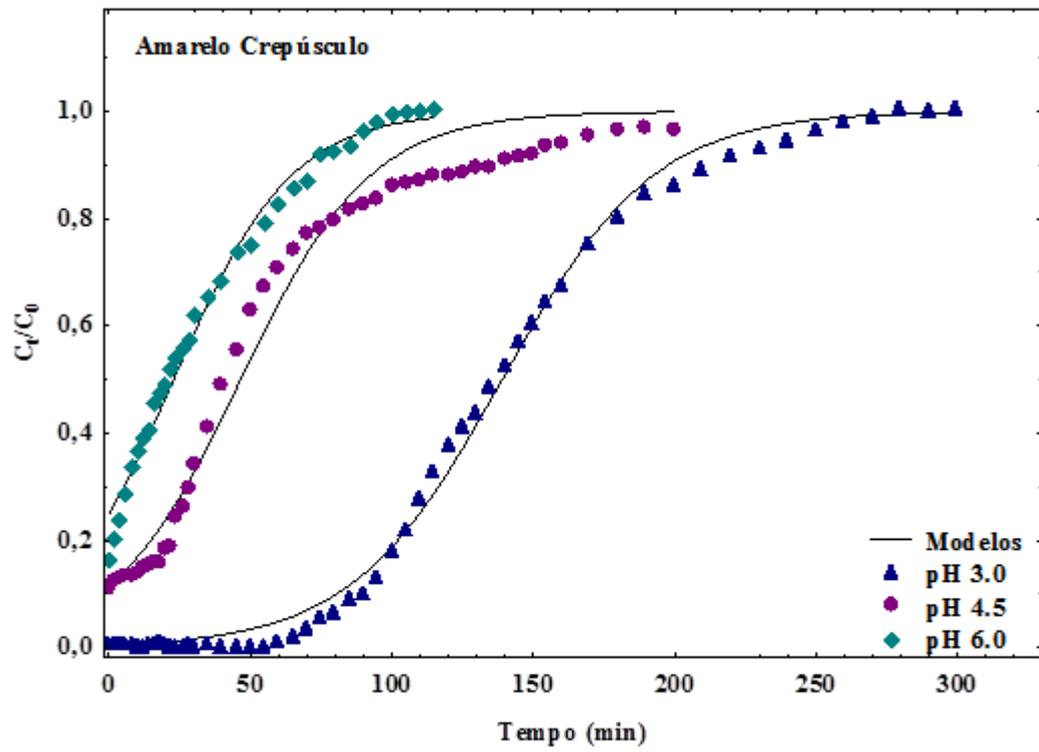
Em relação ao efeito do tipo de corante, o melhor desempenho da coluna foi obtido para o amarelo tartrazina, seguido pelo amarelo crepúsculo e vermelho 40 (Figura 17 e Tabela 13). O tempo total de fluxo foi superior para o corante amarelo tartrazina. Como consequência disso, o volume de efluente, a massa total de corante adsorvido e capacidade

máxima da coluna foram maiores. Este comportamento pode ser explicado com base no mecanismo de interação entre o corante e a quitosana (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; DOTTO; PINTO, 2011; PICCIN et al., 2011), em condições ácidas, os grupos amino da quitosana estão protonados e os corantes (amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40) encontram-se negativamente carregados. Com isto, ocorre a interação eletrostática entre as cargas opostas. Dentre os corantes estudados, o corante amarelo tartrazina possui estrutura química com três sítios ativos (ver grupos, na Tabela 3) disponíveis para interagir com grupos amino protonados da quitosana, desta forma, a sua adsorção é facilitada, levando a um melhor desempenho na coluna. Atar et al. (2011), ao investigar o comportamento dos corantes vermelho ácido 183 e azul reativo 4 na adsorção em leito fixo, obteve diferentes valores de capacidade máxima da coluna. Estudos de adsorção de Ni^{2+} e Cu^{2+} em leito fixo conduzidos por Yin, Aroua e Daud (2009) mostraram que o desempenho da coluna foi melhor para Cu^{2+} do que para Ni^{2+} . Este comportamento foi explicado pelos autores com base na interação entre os íons e adsorvente.

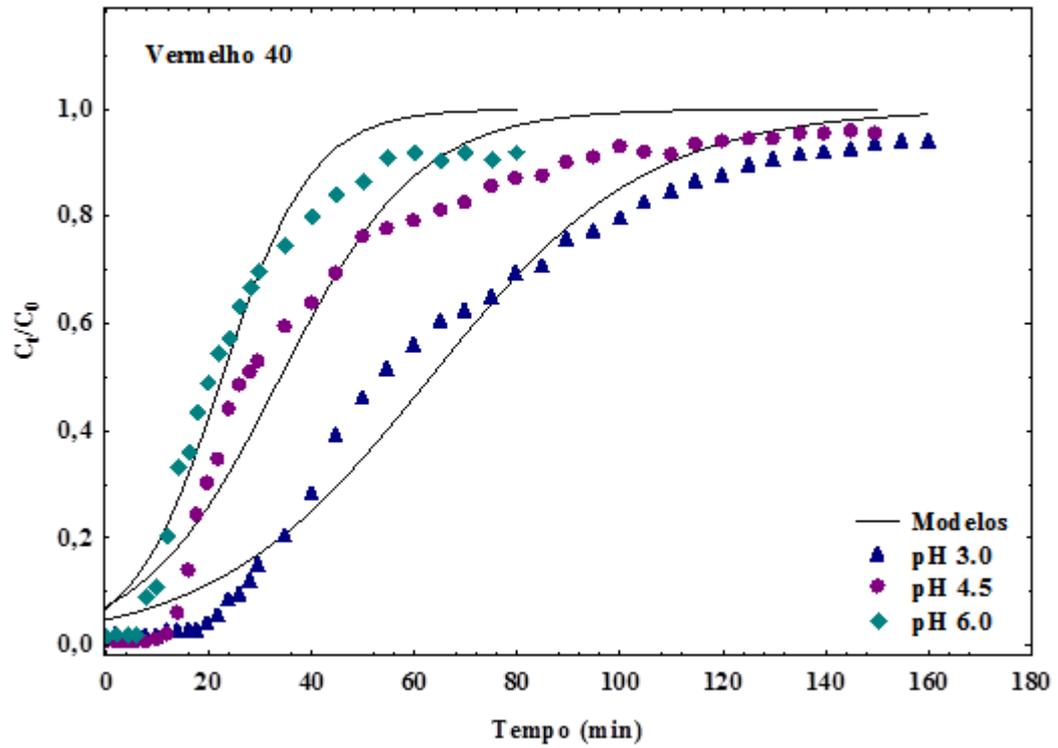
Figura 17 – Curvas de ruptura para a adsorção dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) amarelo crepúsculo e (c) vermelho 40.



(a)



(b)



(c)

Com relação ao efeito do pH, pode ser observado Figura 17 e Tabela 13, que para todos os corantes, a diminuição do pH 6,0 para 3,0 causou um aumento na t_{total} , V_{eff} , q_{total} e q_{eq} , melhorando o desempenho da coluna. Este comportamento pode ser explicado também baseado no mecanismo de interação quitosana–corante (acima mencionado) (DOTTO; PINTO, 2011; PICCIN et al., 2011; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Em valores de pH ácidos, mais grupos amino de quitosana são protonados, facilitando as interações com os corantes aniônicos. Tendência similar foi obtida por outros trabalhos de adsorção de corantes aniônicos por quitosana (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO; PINTO, 2011; DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012; PICCIN et al., 2011). Desta forma, a coluna empacotada com esferas recobertas com quitosana apresentou valores satisfatórios de percentual de remoção e capacidade máxima de adsorção se comparado com outros adsorventes utilizados para adsorção de corantes em leito fixo (ATAR et al., 2011; AHMAD; HAMEED, 2010; SAHA; CHAKRABORTY; CHOWDHURY, 2012).

6.7.2 Modelos das curvas de ruptura

Os modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson foram ajustados às curvas de ruptura (ver Figura 17, no item 6.7.1). Os parâmetros de ajuste dos modelos (BDST, Thomas e Yoon–Nelson) para a adsorção dos azo–corantes estão apresentados na Tabela 14. Com relação aos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,97$) e do erro médio relativo ($EMR < 10,0\%$), estes mostraram que os modelos de BDST, Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar as curvas de ruptura. Na Tabela 14, podemos observar que os parâmetros K (BDST), k_{Th} (Thomas) e k_{YN} (Yoon–Nelson) tiveram um aumento em função do aumento do pH. Isto indica que a taxa de adsorção foi rápida no pH 6,0. No entanto, pode-se observar que os valores de N_0 (BDST) e q_e (Thomas) aumentaram quando o pH diminuiu. Isto confirma que o melhor desempenho da coluna foi obtido no pH 3,0. Com relação ao modelo de Yoon–Nelson, pode-se observar na Tabela 14 que o tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato (τ) está de acordo com os valores experimentais ($\tau(exp)$). Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 14 estão de acordo com as curvas de ruptura observadas (Figura 17). Isto indica que os três modelos são válidos para a aplicação na adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho. Sugashini e Begum (2013) estudando adsorção de Cr (VI) em leito fixo verificaram que os três modelos citados foram adequados para representar as curvas de ruptura experimentais.

Tabela14 –Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson para a adsorção dos azo–corantes.

Modelo	Corante								
	Vermelho 40			Amarelo tartrazina			Amarelo crepúsculo		
	pH 3,0	pH 4,5	pH 6,0	pH 3,0	pH 4,5	pH 6,0	pH 3,0	pH 4,5	pH 6,0
BDST									
K (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,5587	0,8825	1,3573	0,3817	0,4576	0,9101	0,4420	0,5133	0,5650
N ₀ (mg L ⁻¹)	98,3	52,8	35,2	347,9	109,8	8,0	216,7	72,5	35,6
Thomas									
k _{Th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,5587	0,8825	1,3573	0,3817	0,4576	0,9101	0,4420	0,5133	0,5650
q _e (mg g ⁻¹)	29,8	16,0	10,7	75,1	33,3	2,4	65,6	22,0	10,8
Yoon–Nelson									
k _{YN} (min ⁻¹)	0,0475	0,0750	0,1154	0,0324	0,0389	0,0774	0,0376	0,0436	0,0480
τ (min)	63,1	33,9	22,6	159,0	70,5	5,1	139,0	46,6	22,8
τ _(exp) (min)	55 ± 5	28 ± 2	20 ± 2	150 ± 5	65 ± 5	6 ± 2	135 ± 5	40 ± 5	20 ± 2

6.8 Otimização dos parâmetros operacionais do leito fixo

O desempenho de um sistema de adsorção em leito fixo é influenciado por vários fatores, incluindo a altura do leito e concentração de corante (AUTA; HAMEED, 2013; FUTALAN et al., 2011). A fim de verificar a influência destes parâmetros operacionais e otimizar o processo de adsorção foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) (MYERS; MONTGOMERY, 2009). A coluna de leito fixo foi empacotada com esferas recobertas com quitosana na melhor condição do recobrimento (item 6.6.1). Os efeitos da altura do leito (10, 20 e 30 cm) e da concentração inicial de corante (50, 100 e 150 mg L⁻¹) foram avaliados. O corante utilizado foi o amarelo tartrazina na vazão de 5 mL min⁻¹, pH 3 e temperatura ambiente (25 ± 2°C). As curvas de ruptura foram obtidas experimentalmente e os dados fornecidos pelas mesmas sobre a adsorção em coluna de leito fixo estão apresentados na Tabela 15. Com base nos dados apresentados na Tabela 15 foram calculados os efeitos para verificar a significância da altura do leito, concentração de corante e sua interação sobre as respostas tempo de ruptura (t_b) (min), a capacidade máxima da coluna q_{eq} (mg g⁻¹) e percentual de remoção de corante R (%). Os efeitos estimados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 15 – Condições experimentais e resultados para a adsorção do corante amarelo tartrazina em coluna de leito fixo por esferas recobertas por quitosana.

Altura do leito (cm)	Concentração de corante (mg L ⁻¹)	t_b (min)*	q_{eq} (mg g ⁻¹)*	R (%)*
10 (-1)	50 (-1)	7 ± 1	57,1 ± 0,7	27,4 ± 0,5
10 (-1)	100 (0)	6 ± 1	44,2 ± 1,0	15,6 ± 1,2
10 (-1)	150 (+1)	5 ± 1	71,8 ± 0,5	25,0 ± 1,5
20 (0)	50 (-1)	52 ± 3	116,8 ± 3,1	66,8 ± 1,1
20 (0)	100 (0)	22 ± 1	47,0 ± 0,6	31,3 ± 0,7
20 (0)	150 (+1)	17 ± 1	71,2 ± 0,9	35,6 ± 0,6
30 (+1)	50 (-1)	88 ± 5	108,0 ± 2,2	85,9 ± 1,3
30 (+1)	100 (0)	43 ± 2	53,7 ± 1,0	37,2 ± 1,2
30 (+1)	150 (+1)	24 ± 1	53,6 ± 0,8	33,8 ± 0,5

Tabela 16 – Estimativa de efeitos para os resultados experimentais.

Fator	t_b			q_{eq}			R		
	Efeito	Erro	p	Efeito	Erro	p	Efeito	Erro	p
Média	29,72	0,22	<0,01	68,64	0,37	<0,01	39,87	0,29	<0,01
Altura do leite (L)	46,24	0,54	<0,01	11,74	0,91	<0,01	29,15	0,72	<0,01
Altura do leite (Q)	1,25	0,47	0,02	13,80	0,79	<0,01	6,79	0,63	<0,01
Conc. corante (L)	-34,55	0,54	<0,01	-26,24	0,91	<0,01	-28,33	0,72	<0,01
Conc. corante (Q)	-8,26	0,47	<0,01	-30,22	0,79	<0,01	-17,72	0,63	<0,01
Altura do leite × Conc. corante	-31,21	0,66	<0,01	-31,65	1,11	<0,01	-24,29	0,88	<0,01

L: efeito linear, Q: efeito quadrático. Nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 16, pode-se observar baixos valores para o erro, indicando que os efeitos são estatisticamente consistentes. Além disso, verificou-se para os efeitos principais, que tanto o linear quanto o quadrático, e também o efeito da interação foram significativos ($p \leq 0,05$) nas respostas consideradas. Os modelos estatísticos polinomiais quadráticos que representam a dependência de t_b , q_{eq} e R em relação à altura do leite (x_1 , valor codificado) e a concentração do corante (x_2 , valor codificado) são mostrados nas Equações 26, 27 e 28, respectivamente:

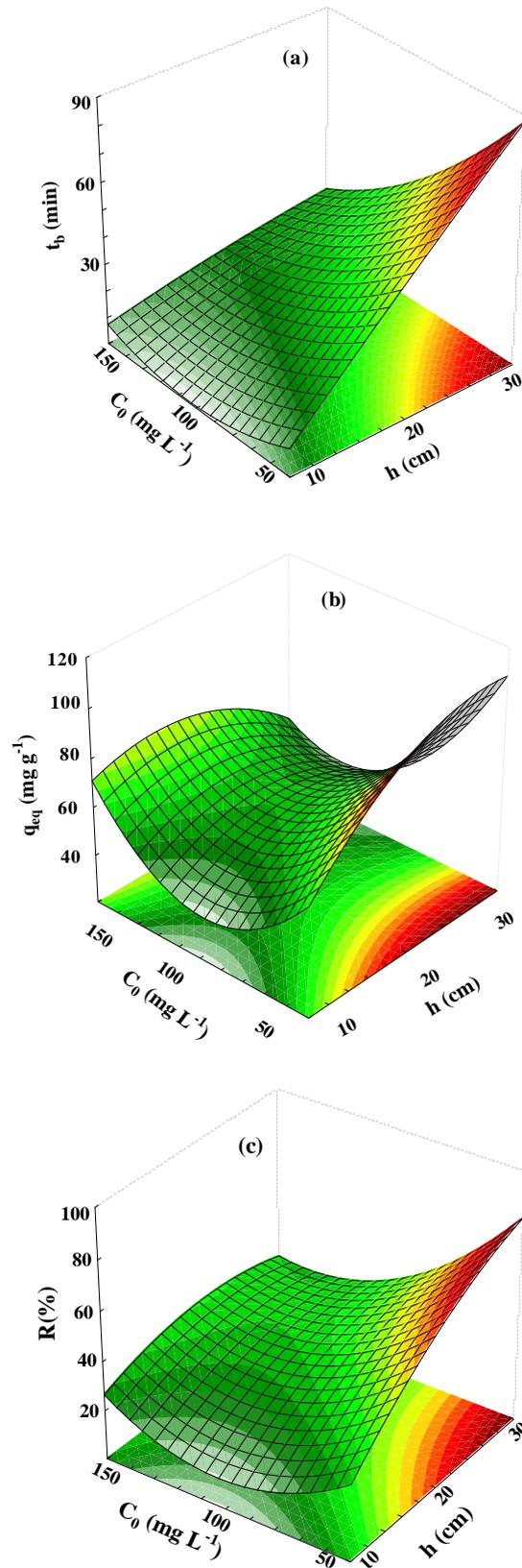
$$t_b = 25,00 + 23,08x_1 - 17,25x_2 - 1,25x_1^2 + 8,25x_2^2 - 15,62x_1x_2 \quad (26)$$

$$q_{eq} = 57,69 + 5,87x_1 - 13,12x_2 - 13,79x_1^2 + 30,22x_2^2 - 15,83x_1x_2 \quad (27)$$

$$R = 32,59 + 14,57x_1 - 14,17x_2 - 6,79x_1^2 + 17,72x_2^2 - 12,15x_1x_2 \quad (28)$$

A fim de garantir que os modelos estatísticos apresentados nas Equações 26, 27 e 28 sejam adequados para representar os dados experimentais, realizou-se análise de variância e teste de F de *Fischer*. Os altos valores do coeficiente de determinação (R^2) de 0,988 para a Equação 26; de 0,917 para a Equação 27; e de 0,984 para a Equação 28, mostram que os modelos foram significativos. Os valores de F calculado ($F_{calc} = 209,81; 21,52$ e $149,40$) foram muito superiores ao valor de F tabelado ($F_{tab} = 3,11$), demonstrando que os modelos foram preditivos. Além disso, verificou-se que a distribuição dos resíduos foi aleatória em torno do zero, mostrando que os modelos não foram tendenciosos (validando a análise estatística realizada). Com base nos testes estatísticos, verificou-se que os modelos (Equações 26, 27 e 28) são adequados para representar os dados experimentais. Deste modo, os modelos estatísticos foram utilizados para gerarem as superfícies de resposta, as quais apresentam t_b , q_{eq} e R como função da altura do leite e concentração do corante. As superfícies de resposta para t_b , q_{eq} e R são mostradas na Figura 18 (a, b, c).

Figura 18 – Superfícies de resposta para a adsorção do corante amarelo tartrazina por esferas recobertas com quitosana: (a) tempo de ruptura (t_b), (b) a capacidade máxima da coluna (q_{eq}) e (c) percentual de remoção de corante (R).



Pode-se observar na Figura 18 que, em geral, o leito fixo teve um melhor desempenho quando a altura foi aumentada de 10 cm para 30 cm. Três fatos podem ser observados na Figura 18. Primeiro: o tempo de ruptura (t_b) aumentou com a altura do leito (Figura 18a). Isto ocorreu porque o aumento na altura do leito resulta numa maior distância a ser percorrida pela zona de transferência de massa até o topo da coluna (LUA; JIA, 2009). Segundo: em menores concentrações de corante, o aumento da altura do leito leva a um aumento da capacidade máxima da coluna (q_{eq}) (Figura 18b). Isto é devido a maior massa de adsorvente contida em leitos maiores proporcionando uma maior área de contato entre adsorvente-adsorvato (ou sítios de adsorção) (MALKOC; NUHOGLU, 2006). Terceiro: o percentual de remoção do corante (R) aumentou com a altura do leito (Figura 18c). Isto ocorreu devido a maior quantidade de quitosana contida em leitos maiores (MALKOC; NUHOGLU, 2006). Comportamento semelhante em relação à altura do leito foi encontrado na adsorção de fenol por carvões ativados de casca de palma (LUA; JIA, 2009), e na adsorção de íons Ni (II) a partir de soluções aquosas usando resíduos de fabrica de chá (MALKOC; NUHOGLU, 2006).

Na Figura 18a pode-se verificar que o tempo de ruptura (t_b) foi inferior em concentrações de corante mais elevadas. Além disso, verificou-se nas Figuras 18b e 18c que a diminuição da concentração de corante forneceu maiores valores de q_{eq} e R. O primeiro efeito pode ser atribuído à maior força motriz para superar a resistência à transferência de massa (SUGASHINI; BEGUM, 2013). O segundo efeito é atribuído as menores quantidades de corante na coluna para a mesma massa de adsorvente (FUTALAN et al., 2011; SUGASHINI; BEGUM, 2013). Tendência similar foi encontrada na adsorção em leito fixo de corantes catiónicos e corantes aniônicos utilizando compósitos de carvão ativado e quitosana (AUTA; HAMEED, 2013).

Com base na análise de MSR, a condição ótima para os parâmetros operacionais da adsorção do corante amarelo tartrazina em leito fixo foi altura de leito de 30 cm e concentração de corante de 50 mg L^{-1} . Nessas condições, o tempo de ruptura foi de 88 min, a capacidade máxima da coluna foi de $108,0 \text{ mg g}^{-1}$ e o percentual de remoção foi de 85,9 %. Estes resultados foram comparados com a literatura conforme demonstrado na Tabela 17. De acordo com a Tabela 17, pode ser afirmado que a adsorção em leito fixo utilizando esferas recobertas por quitosana figura como uma alternativa para o tratamento contínuo de efluentes contendo o corante amarelo tartrazina.

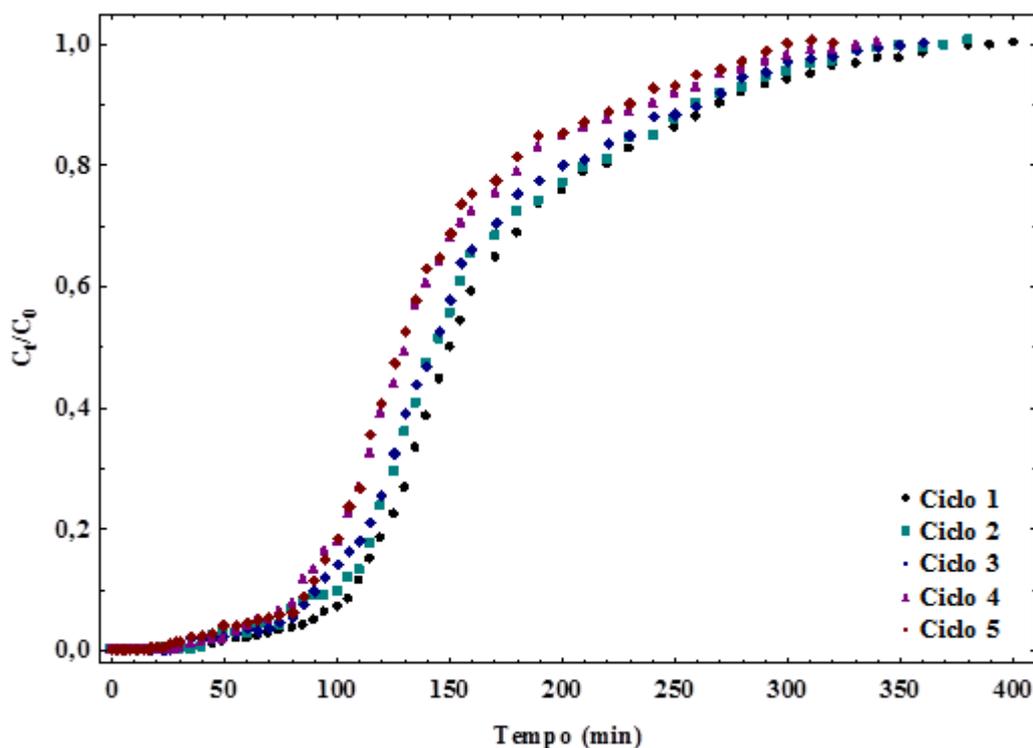
Tabela 17 – Comparação do desempenho de leito fixo na adsorção de corantes.

Adsorvente	Corante	Vazão (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	t _b (min)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	R (%)	Referência
Esferas recobertas com quitosana	Amarelo tartrazina	5	30	50	88	108,0	85,9	Este trabalho
Cinzas	Amarelo tartrazina	0,5	30	----	200	----	95,6	(MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, 2006)
Soja desengordurada	Amarelo tartrazina	0,5	30	----	800	----	95,9	(MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, 2006)
Compósitos de carvão ativado e quitosana	Azul de metileno	5	4,5	50	----	163,2	----	(AUTA; HAMEED, 2013)
Compósitos de carvão ativado e quitosana	Azul ácido 29	5	4,5	50	----	421,2	----	(AUTA; HAMEED, 2013)
Compósitos de argila e quitosana	Azul de metileno	5	4,5	50	120	58,3	----	(AUTA; HAMEED, 2014)
Carvão ativado	Preto reativo 5	10	8,0	100	----	39,0	----	(AHMAD; HAMEED, 2010)
Folha da árvore Phoenix em pó	Azul de metileno	8	30	50	600	152,0	60,7	(HAN et al., 2009)

6.9 Regeneração da coluna

A regeneração da coluna é importante para as aplicações industriais, devido à redução dos custos do processo (MARTÍN-LARA et al., 2012). A regeneração da coluna foi realizada utilizando solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Para os três corantes utilizados neste trabalho, ciclos de adsorção-eluição foram realizados. Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de ruptura para os ciclos de adsorção do corante amarelo tartrazina e na Figura 20 a curva de eluição para o primeiro ciclo de dessorção do corante amarelo tartrazina das esferas recobertas com quitosana.

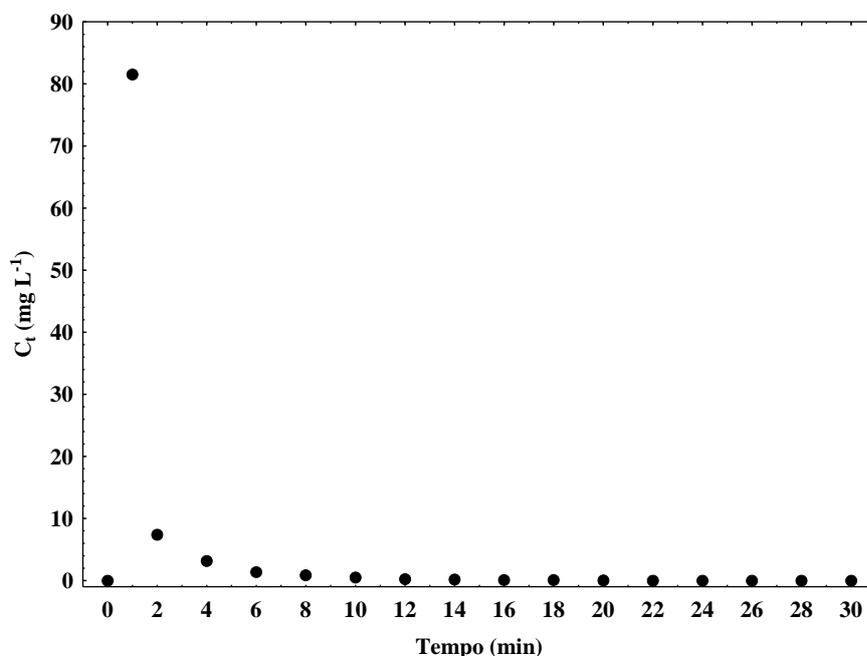
Figura 19 – Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção do corante amarelo tartrazina.



Pode-se observar na Figura 19 que as curvas de ruptura para os ciclos de adsorção tiveram comportamento similar, salientando-se que o aumento no número de ciclos refletiu em um pequeno aumento na inclinação da curva de avanço. Após cinco ciclos de adsorção-eluição mais de 75% da capacidade máxima da coluna foi mantida. De acordo com a Figura 20 verificou-se um rápido aumento na concentração do corante, seguido de uma diminuição de cerca de dez vezes na concentração do corante, sendo que aos 20 min de eluição, todo o corante foi removido do leito. Para os demais ciclos de dessorção observou-se um

comportamento semelhante, indicando que a eluição com a solução de NaOH foi adequada para a regeneração da coluna.

Figura 20 – Curva de eluição para a dessorção do corante amarelo tartrazina das esferas recobertas com quitosana.



Os valores de eficiência de eluição foram 99,3%, 97,5%, 95,0%, 92,1% e 90,3% para os cinco respectivos ciclos de adsorção-eluição. Os resultados foram semelhantes para os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40, demonstrando a estabilidade e o potencial de recuperação entre esferas recobertas com quitosana e corantes alimentícios. Wan et al. (2010) em estudos de dessorção dos íons Cu (II) e Pb (II) de areia recoberta com quitosana observaram que mais de 95% dos íons foram dessorvidos. Os mesmos ainda salientam as implicações práticas, como a construção de filtros ao longo de um fluxo de água subterrânea contaminada. Martín-Lara et al. (2012) em estudo da remoção de Pb²⁺ de soluções aquosas utilizando caroços de azeitona verificou uma boa eficiência na remoção, sendo que o adsorvente manteve-se praticamente inalterado durante quatro ciclos sucessivos de biossorção/dessorção.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho, as esferas recobertas com quitosana foram preparadas pela técnica de revestimento por imersão (*dip coating*), em diferentes condições experimentais. As esferas recobertas com quitosana obtidas na condição mais adequada foram utilizadas para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40 em uma coluna de leito fixo em diferentes valores de pH.

O estudo mostrou que os maiores percentuais de recobrimento foram obtidos pelos métodos físico e físico/químico, na concentração de quitosana de 0,5% (m/v). Nestas condições o percentual de recobrimento foi de 46%. As imagens de MEV mostraram a superfície de esferas foi recobertas de forma homogênea pela quitosana.

Para o equilíbrio de adsorção foram obtidas isotermas do tipo V. O modelo de Sips foi o mais adequado para representar os dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção foram $337,2 \text{ mg g}^{-1}$, $286,2 \text{ mg g}^{-1}$ e $200,0 \text{ mg g}^{-1}$ para os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40, respectivamente.

A aplicação das esferas recobertas com quitosana em leito fixo mostrou-se mais adequada utilizando a cura físico/química e quitosana com grau de desacetilação de 85%. A máxima capacidade de adsorção da coluna em função do corante e do pH variou de 13,5 a $108,7 \text{ mg g}^{-1}$. Os modelos BDST (bed–depth–service–time), Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar os dados experimentais.

De acordo com a metodologia de superfícies de resposta (MSR), o melhor desempenho do leito foi com altura de 30 cm e concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} . Nestas condições, obteve-se tempo de ruptura de 88 min, máxima capacidade da coluna de 108 mg g^{-1} e remoção de 86 %. Na regeneração da coluna observou-se que cerca de 75% da capacidade máxima da coluna foi mantida após cinco ciclos de adsorção–eluição.

O recobrimento das esferas com quitosana para aplicação como adsorvente de corantes em leito fixo mostrou-se promissor. Este fato deve-se a união das propriedades da quitosana e das esferas. A quitosana com sua alta capacidade de adsorção e versatilidade para o recobrimento, as esferas, por sua vez, podem ser utilizadas para o empacotamento do leito sem afetar a hidrodinâmica do sistema. Desta forma, as esferas recobertas com quitosana permitem a flexibilidade de *design*, engenharia e fabricação necessárias para viabilizar o uso da quitosana no processo de adsorção em leito fixo.

TRABALHOS FUTUROS

O preparo das esferas recobertas por quitosana e sua aplicação na adsorção de leito fixo mostrou resultados interessantes. De maneira generalizada, podem ser realizados estudos no desenvolvimento de novos adsorventes à base de quitosana e na diversificação do adsorvato, tais como:

- a) Recobrimento de material inerte através de outras técnicas;
- b) Preparo de esferas de quitosana;
- c) Modificações estruturais através de agentes reticulantes;
- d) Estudos da dessorção para recuperação e reuso da quitosana;
- e) Estudos comparativos entre diversos adsorventes;
- f) Associação de outras técnicas de remoção a adsorção;
- g) Estudo do comportamento de outros adsorvatos, como corantes básicos; corantes em associação ou simulação de efluentes reais;
- h) Demonstração das possibilidades de aumento de escala;
- i) Verificação mais detalhada dos efeitos da temperatura sobre o processo de adsorção com esferas recobertas por quitosana.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Association of Official Analytical Quimists, A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**, ed.14, v. 1, 1995.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.75, p. 298–303, 2010.

AHMED, M.J.; DHEDAN, S.K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 9–14, 2012.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 36–42, 2008.

AMIN, K.A.; ABDEL HAMEID II; 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. 2994–2999, 2010.

ATAR, N., OLGUN, A., WANG, S., LIU, S. Adsorption of anionic dyes on boron industry waste in single and binary solutions using batch and fixed–bed systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 508 – 516, 2011.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed–bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 199, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low–cost adsorbent for batch and fixed–bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 352, 2014.

BHAGAT, S. D.; KIM, Y. H.; AHN, Y. S.; YEO, J. G. Textural properties of ambient pressure dried water–glass based silica aerogel beads: One day synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, p. 237–244, 2006.

BLÁZQUEZ, G., CALERO, M., HERNÁINZ, F., TENORIO, G., MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615– 622, 2010.

BARRON-ZAMBRANO, J., SZYGULA, A., RUIZ, M., SASTRE, A. M., GUIBAL, E. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies. **Journal Environmental Management**, v. 91, p. 2669–2675, 2010.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Problemas ambientales con Soluciones Catalíticas**, CYTED – Ciência y Tecnología para El Desarrollo, 1 ed., Madrid, España, 185, 2001.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; SCHUNK, P. R.; FRYE, G. C.; ASHLEY, C. S. **Review of sol-gel thin film formation**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.148, p. 424–436, 1992.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. 2. ed., New Jersey: Noyes Publications Park Ridge, 1994.

CAPES, C. E. **Particle size Enlargement**. 1. ed., New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

CHANG M.Y, JUANG R.S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of Chitosan and activated clay. **Journal Colloids Interface Science**, v. 278, p.18–25, 2004.

CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 380–386, 2004.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v.113, p. 114 – 120, 2012.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1143–1148, 2009.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. **Corantes alimentícios**. Boletim da CEPPA, v. 20, p. 203–220, 2002.

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. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399 – 447, 2008.

DOTTO, G. L., LIMA, E. C., PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 123–130, 2012.

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. 164 – 170, 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. 784 – 1791, 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.1786–1792, 2011.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v.34, p.1193 – 1199, 2011a.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6862–6868, 2012.

FREIRE, J. T. e OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: **Tópicos Especiais em Secagem**, 1.ed., São Carlos: UFSCar, Cap.4, p. 211-251, 1992.

FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; PASCUA, C.; WAN, M. W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 697, 2011.

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

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.

JITTAVANICH, K.; CLEMONS C. K.L.; ALJARRAH M.; EVANS E.; YOUNG G.W.. Modeling, simulation and fabrication of coated structure using the dip coating technique. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 6169–6180, 2010.

LAPORTE, R. J. **Hidrophilic polymer coatings for medical devices, Structure/Properties, Development**, Manufacture and Applications. Technomic Publishing Company, Lancaster Pennsylvania, 169, 1997.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations**. 4. ed., New York: PTR Prentice Hall, 1993.

GOKHALE, S.V.; JYOTI, K.K.; LELE, S.S.. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 735–743, 2009.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 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.

HAN, R.; YU, W.; XIN, Z.; YUANFENG, W.; FULING, X.; JUNMEI, C.; NGSHENG, T. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v.245, p. 284 – 287, 2009.

HUTCHINS, R.A. New simplified design of activated carbon system. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 133–138, 1973.

KITTINAOVARAT, S.; KANSOMWAN, P.; JIRATUMNUKUL. N. Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 87–91, 2010.

KLEINÜBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2006.

LI, X; ANTON, N; ARPAGAUS, C; BELLETEIX, F., VANDAMME, T.F. Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Buchi Nano spray dryer B-90. **Journal of Controlled Release**, v. 147, p. 304–310, 2010.

- LIU, Z.F.; ZENG, G.M.; ZHONG, H.; YUAN, X.Z.; JIANG, L.L.; FU, H.Y.; MA, X.L.; ZHANG, J.C. Effect of saponins on cell surface properties of *Penicillium simplicissimum*: Performance on adsorption of cadmium (II). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, p. 364–369, 2011.
- LUA, A. C.; JIA, Q. Adsorption of phenol by oil–palm–shell activated carbons in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 455, 2009.
- MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed–bed column. **Journal Hazardous Materials**, v. B135, p. 328, 2006.
- MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.
- MARTÍN-LARA, M.A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; RODRÍGUEZ, I.L.; CALERO, M. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1006-1012, 2012.
- MATTOX, D. M. **Commercial applications of overlay coating Techniques**, Thin Solid Films, v. 84, p. 361 – 365, 1981.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP L. Adsorption Isotherms, Kinetics and Column Operations for the Removal of Hazardous Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions using Waste Materials: Bottom Ash and De–Oiled Soya as Adsorbents. **Journal Hazardous Materials**, v. B136, p. 567, 2006.
- 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 and Processing**, v. 50, p. 351–355, 2011.
- MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.
- MUZZARELLI, R. A. A. Colorimetric Determination of Chitosan. **Analytical Biochemistry**, v. 260, p. 255 – 257, 1998.

Myers, R.H.; Montgomery, D.C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

NAWI, M. A., SABAR, S., JAWAD, A. H, SHEILATINA, WAN NGAH, W. S. Adsorption of reactive red 4 by immobilized chitosan on glass plates: Towards the design of immobilized TiO₂-chitosan synergistic photocatalyst-adsorption bilayer system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, p. 317-325, 2010.

PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Trends Food Science & Technology**, v. 18, p. 2007, 117-131.

PRADO, M.A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais em Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237-250, 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 and Engineering Data**, v. 56, p. 3759 - 3765, 2011.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30-38, 2012.

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.

PONEC, V.; KNOR, Z.; CERNY, S. **Adsorption on solids**. Publisher of technical literature, Praga, Checoslováquia, 17-20, 1974.

POPURI, R. S.; VIJAYA, Y; BODDU, M. V.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 194-199, 2009.

PULKER, H.K. **Coating on glass**. Elsevier Science Publishing company inc. New York, 15-16, 1994.

RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. **CES Technical Report**, v. 110, 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SAHA, P. D.; CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 92, p. 262 – 270, 2012.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 36–42, 2005.

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 of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138–157, 2011.

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

SUGASHINI, S., BEGUM, K. M. M. S. Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 79 –85, 2013.

THOMAS, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p.1466–1664, 1944.

VIJAYA, Y.;POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers**. v. 72, p. 261 – 271, 2008.

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

WAN,M.W; KAN,C.C.; ROGEL,B.D.; DALIDA,M.L.P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 891–899, 2010.

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. 749–753, 2007.

YIN, C. Y., AROUA, M. K., DAUD, W. M. A. W. Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 8 – 14, 2009.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H., Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509–516, 1984.

ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, 2569–2576, 2010.

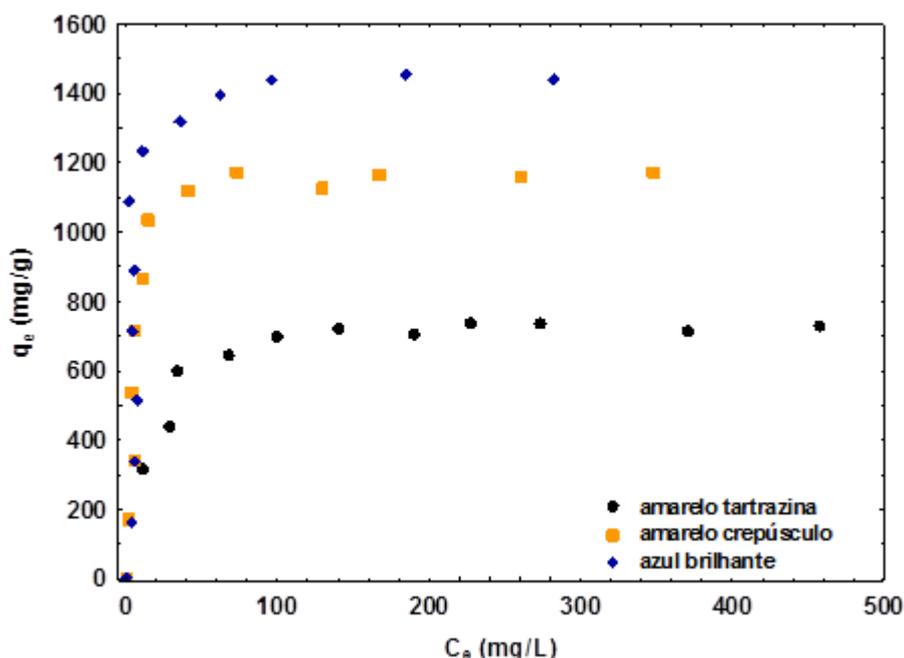
ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 22, p. 1653–1658, 2001.

APÊNDICE 2: Determinação colorimétrica da quitosana

Determinação da capacidade máxima de adsorção

A Figura 21 apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e azul brilhante por quitosana em solução, na temperatura de 25 ± 2 °C.

Figura 21 – Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo e azul brilhante.



Pode ser observado na Figura 21 que, independentemente do corante, as isotermas foram caracterizadas por aumento acentuado na capacidade de adsorção na etapa inicial, em que se observam grandes quantidades adsorvidas em baixas concentrações de corante. Esta forma de curva é conhecida como isoterma do tipo I (BLÁZQUEZ et al., 2010). Este aumento pode ser atribuído a quitosana em solução ter um grande número de sítios disponíveis para a adsorção. Logo após, a máxima capacidade de saturação na monocamada pode ser representada pelo platô bem definido (CRINI; BADOT, 2008). Resultados similares foram observados na adsorção destes mesmos corantes por quitosana em dispersão (DOTTO et al., 2011a).

Dentre os corantes em estudo foi escolhido o corante amarelo tartrazina, por este apresentar um valor de q_e constante em uma ampla faixa de concentração (Figura 21). Assim, partindo de uma concentração inicial de corante de 275 mg L^{-1} (relativa a uma concentração de equilíbrio C_e de $99,7 \text{ mg L}^{-1}$) a curva para o corante amarelo tartrazina expressa uma

capacidade de adsorção de 700 mgg^{-1} . Este valor foi utilizado para determinar a massa de quitosana presente em solução através da Equação 11.

Determinação colorimétrica da quitosana

A Tabela 18 mostra a concentração da quitosana na solução inicial ($C_{qts\ i}$), a concentração da quitosana na solução remanescente da etapa de recobrimento ($C_{qts\ r}$) e o percentual de recobrimento nas esferas (R_{qts}).

Tabela 18 –Concentração de quitosana em solução e percentual de recobrimento nas esferas.

Ensaio	$C_{qts\ i}$ (%)	$C_{qts\ r}$ (%)	R_{qts} (%)
1	$0,319 \pm 0,006$	$0,176 \pm 0,015$	$44,8 \pm 1,5$
2	$0,487 \pm 0,018$	$0,280 \pm 0,009$	$42,7 \pm 0,9$

*valores médios \pm desvio padrão (n=3).

Com os valores apresentados na Tabela 18 observa-se que houve uma diminuição na concentração da solução após a etapa de recobrimento e pode-se inferir que parte da massa de quitosana presente na solução inicial migra para a superfície das esferas de vidro. Este fato se deve a interação das unidades tetraédricas de SiO_4^{4-} presentes na superfície do vidro com os grupamentos amina (NH_3^+) da quitosana que encontram-se protonados no pH da solução de recobrimento (pH=3)(BHAGAT et al., 2006).

A acuracidade do método colorimétrico pode ser verificada na Tabela 18, visto que, as concentrações iniciais de quitosana na solução preparada (0,3% e 0,5% m/v) são similares aos valores quantificados por este método.

APÊNDICE 3: Publicações da dissertação

- 1) VIEIRA, M. L. G., ESQUERDO, V. M., NOBRE, L. R., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a 3 fixed bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Article in press, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jiec.2013.12.024>
- 2) LOPES, M. A., COMIOTTO, C. E. G., RIBEIRO, T. B. Q., VIEIRA, M. L. G., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Adsorção do corante amarelo tartrazina em leito fixo: Efeito da altura da coluna. XXV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, 2013.
- 3) VIEIRA, M. L. G., DUTRA, T. S. M., VIEIRA, V. A., PINTO, L. A. A. Determinação da concentração de quitosana em soluções aquosas através de método colorimétrico utilizando isotermas de equilíbrio. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2013.
- 4) CADAVAL, T. R. S., VIEIRA, M. L. G., GNOATTO, G. A. D., OLIVEIRA, F. E., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Influência do pH na adsorção de íons de vanádio utilizando filmes de quitosana. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2013.
- 5) VIEIRA, M. L. G., ESQUERDO, V. M., NOBRE, L. R., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Adsorção do corante alimentício tartrazina por quitosana em pó e imobilizada em esferas de vidro. *Anais do 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção e 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção*, 2012.
- 6) VIEIRA, M. L. G., MARTINEZ, M. S., SANTOS, G. B., PINTO, L. A. A. Adsorção de azo-corantes em coluna de leito fixo utilizando esferas de vidro recobertas com quitosana. *Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, 2013.
- 7) MARTINEZ, M. S., SANTOS, G. B., VIEIRA, V. A., VIEIRA, M. L. G., PINTO, L. A. A. Estudo do recobrimento de esferas de vidro com quitosana para aplicação na adsorção de azo-corantes em coluna de leito fixo. *Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica*, 2013.

8)VIEIRA, M. L. G., ESQUERDO, V.M., NOBRE, L. R., DOTTO, G. L., FARIAS, B. S., PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C red n°40 dye by immobilized chitosan on glass beads isotherms and thermodynamic studies. Anais do IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 2012.