



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

**RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS DE VIDRO COM QUITOSANA EM LEITO**  
**DE JORRO E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO**  
**AQUOSA**

**PABLO DANIEL FREITAS BUENO**

**PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO**  
**Orientador**

**PROF. DR. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE**  
**Coorientador**

**RIO GRANDE/RS**

**2016**

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

**RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS DE VIDRO COM QUITOSANA EM LEITO**  
**DE JORRO E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO**  
**AQUOSA**

**PABLO DANIEL FREITAS BUENO**

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

**PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO**

**Orientador**

**PROF. DR. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE**

**Coorientador**

**RIO GRANDE/RS**

**2016**

## Ficha catalográfica

B928r Bueno, Pablo Daniel Freitas.

Recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leite de jorro e sua utilização na adsorção de corantes em solução aquosa / Pablo Daniel Freitas Bueno. – 2016.

115 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2016.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

Coorientador: Dr. Carlos Alberto Severo Felipe.

1. Adsorção 2. Leite de jorro 3. Quitosana 4. Recobrimento  
I. Pinto, Carlos Luiz Antonio de Almeida II. Felipe, Carlos Alberto Severo  
III. Título.

CDU 544.723.2

---

## APROVAÇÃO

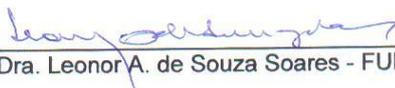
Tese defendida por Pablo Daniel Freitas Bueno e aprovada em 23 de março de 2016, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto - UFSM



Profa. Dra. Leonor A. de Souza Soares - FURG



Prof. Dr. Paulo Henrique Beck – FURG



Prof. Dr. Tito Roberto S. Cadaval Junior – FURG



Prof. Dr. Carlos Alberto S. Felipe – FURG

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre almejaram meus estudos.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais,

Por sempre me apoiarem nos estudos e na vida. À minha mãe, por não medir esforços para ver seus filhos formados na faculdade e ao meu pai, pelo seu apoio incondicional para cumprir esta jornada.

Aos meus irmãos,

Pelos momentos de descontração e pelo apoio ao longo desta jornada.

A minha madrinha Jane

Por sempre demonstrar orgulho por cada conquista, mesmo que de maneira comedida.

A minha noiva Adriana,

Pela mulher incrível que és e sempre fostes ao meu lado. Mulher de garra e batalhadora e que sempre me motivou a terminar esta pós-graduação e, também, pelo apoio em todas as esferas da minha vida.

Ao meu cunhado Rogério,

Sempre com uma palavra amiga e de motivação.

A minha afilhada Laura e meu sobrinho Bruno,

Mesmo não sabendo a importância de tal etapa na minha vida, o olhar de vocês sempre me motivou a seguir em frente.

Aos amigos de trabalho no IFRS, em especial ao Fabiano, Carlos Júnior e Carlos Eduardo

Sempre dispostos a ajudar em qualquer situação, vocês foram especiais nesta jornada.

Ao Orientador Professor Pinto,

Por todo aprendizado e companheirismo neste período de pós e como professor na graduação. Sempre amparando e orientando quando eu não via mais solução para resolver os problemas.

Ao Coorientador Carlos Alberto,

Primeiramente pelo amigo que és e pela orientação em um terreno nebuloso que nunca havia pisado. Com certeza, fostes peça fundamental para o desenvolvimento do trabalho, pelo aporte financeiro dos projetos aprovados e também pelo conhecimento adquirido nas nossas longas conversas de corredor.

Aos colegas de Laboratório,

Pela ajuda para o desenvolvimento do trabalho, ensinamentos, parcerias de trabalho e momentos de descontração. Gostaria de agradecer especialmente a Mery Vieira pelos conhecimentos e pela ajuda para o desenvolvimento de parte do trabalho. Não poderia deixar de agradecer também a Vanessa Esquerdo e Alisson Câmara que foram essenciais também para a realização deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica

Pela ajuda nas etapas iniciais na obtenção de quitina e primeiros levantamentos fluidodinâmicos do que estávamos traçando para o projeto.

Ao Técnico de Laboratório Jacques Rizzi (*in memoriam*)

Pela ajuda, pelo aprendizado e pela amizade ao longo da pós-graduação. Com certeza deixasses saudade em todos que continuaram trabalhando no laboratório.

Aos Professores do PPGECA,

Pelo conhecimento compartilhado sempre almejando manter a excelência em termos de qualidade de ensino.

A Universidade Federal do Rio Grande,

Pela minha formação e pela minha pós-graduação nível de doutorado sempre prezando pelo ensino e pesquisa de qualidade.

A CAPES, ao CNPq e a FAPERGS,

Pelo auxílio financeiro.

**O impossível existe até que alguém duvide dele e prove o contrário.**

**Albert Einstein**

## RESUMO

O leito de jorro é reconhecido como uma das mais versáteis formas de contato gás-sólido, principalmente, em razão da eficiente mistura proporcionada que garante ao processo altas taxas de transferências de calor e massa, ao mesmo tempo em que são requeridas baixas quedas de pressão. O recobrimento de partículas em leitos móveis é utilizado na indústria de alimentos em uma vasta variedade de ingredientes e aditivos encapsulados, devido às características físicas das barreiras formadas no recobrimento apresentarem várias aplicações. A quitosana é um biopolímero, hidrofílico e não tóxico obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina de resíduos de camarão. É extenso o potencial de aplicação da quitosana na alimentação e nutrição, biotecnologia, ciência dos materiais, produtos farmacêuticos, agrícolas e no tratamento de efluentes (p.ex. a adsorção de corantes). As partículas de vidro recobertas com quitosana conferem ao sistema de adsorção em leito fixo características desejáveis, pois diminui as limitações hidrodinâmicas causadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó. Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo do recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro, e sua posterior aplicação na adsorção em leito fixo de corantes em solução aquosa. Os sólidos empregados foram esferas de vidro com granulometria de 1 e 3 mm. A formulação utilizada no recobrimento constou de suspensões poliméricas aquosas com diferentes concentrações de quitosana, 0% (padrão), 0,3%, 0,5% e 0,7% (m/v), utilizando como base os ingredientes hidroxietilcelulose, polietilenoglicol e estearato de magnésio, dissolvidos em uma solução 3% v/v de ácido acético. Os parâmetros envolvidos no processo de recobrimento no leito de jorro foram determinados, em ensaios preliminares: vazão da suspensão de recobrimento de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , pressão de atomização de 1 atm, carga de partículas de 200 g, tempo de operação de 40 min e temperaturas do ar de entrada no leito de  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ . As esferas recobertas nas melhores condições foram utilizadas na adsorção dos corantes amarelo tartrazina e preto reativo 5 em leito fixo, sendo a concentração de corante de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , a vazão de alimentação de corante de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , os valores de pH de 3 e 6 e a massa de esferas recobertas de 100 g. Os resultados dos ensaios fluidodinâmicos demonstraram que as esferas de vidro de 1 mm não apresentaram condição de jorro estável para o recobrimento, então foram desconsideradas do estudo. Os melhores resultados do processo de recobrimento das esferas de 3 mm foram para a temperatura do ar de entrada de  $80^\circ\text{C}$ , para as concentrações de 0,5% e 0,7% (m/v) de quitosana. Estes resultados foram definidos em termos de qualidade da película de recobrimento formada (analisada por microscopia eletrônica de varredura) e pelos valores de eficiência do processo próximos ou superiores a 65% (valor considerado satisfatório para aplicações industriais). Os melhores resultados em termos de eficiência de adsorção da coluna, foram com as esferas de vidro recobertas com quitosana em concentração 0,7% (m/v) para o corante amarelo tartrazina em pH 3, seguido do reativo preto 5 em pH 6.

**Palavras-chave:** Adsorção. Leito de jorro. Quitosana. Recobrimento.

## ABSTRACT

The spouted bed is recognized as one of the most versatile forms of gas-solid contact, mainly, because provide an efficient mixture, ensuring high rates of heat and mass transfer, at the same time that are required low pressure drops . The coating of particles in moving bed is used in the food industry to a wide range of ingredients and additives encapsulated, due to the physical barriers present in the coating. Chitosan is a biopolymer, hydrophilic and non-toxic obtained from the alkaline deacetylation of chitin, which extracted from shrimp waste. It is large the potential application of chitosan in food and nutrition, biotechnology, materials science, pharmaceutical, agricultural and wastewater treatment (eg, dyes adsorption). The glass particles coated with chitosan confers to the adsorption system in fixed bed desirable characteristics, since it reduces the hydrodynamic limitations caused by the use of chitosan flake or powder. The aim of this work was the coating study of glass particles with chitosan in spouted bed, and its subsequent application in dyes adsorption in aqueous solution, in a fixed bed. The solids were glass spheres with particle sizes of 1 and 3 mm. The formulation used in the coating consisted of an aqueous polymer suspensions with different concentrations of chitosan, 0% (standard), 0.3%, 0.5% and 0.7% (w/v), using as a base the ingredients, hydroxyethylcellulose, polyethyleneglycol and magnesium stearate, dissolved in a solution of 3% (v/v) acetic acid. The parameters involved in the coating process in the spouted bed have been determined, in preliminary tests: flow rate of coating slurry of  $5 \text{ ml min}^{-1}$ , atomization pressure of 1 atm, particle load of 200 g, running time 40 min and inlet air temperatures in the bed of  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$  and  $90^{\circ}\text{C}$ . The coated beads, under optimum conditions, were used in the adsorption of the yellow dye tartrazine and reactive black 5 in a fixed bed, with the dye concentration of  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , dye flow rate of  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , the values of pH 3 and 6, and the mass of coated beads 100 g. The results of fluid dynamic tests showed that glass beads of 1 mm showed no stable jet condition for coating, then, they were excluded from the study. The best results to the coating process for pellets of 3 mm were the inlet air temperature of  $80^{\circ}\text{C}$ , at concentrations of 0.5% and 0.7% (w/v) chitosan. These results were defined by quality of the formed coating film (analyzed by scanning electron microscopy), and by the process efficiency values close to or higher than 65% (value considered satisfactory for industrial applications). The best results in terms of adsorption column efficiency, have been glass beads coated with chitosan concentration 0.7% (w/v) for the tartrazine yellow dye at pH 3, followed by reactive black 5 at pH 6.

**Keywords:** Adsorption. Spouted bed. Chitosan. Coating.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação entre os processos de quimissorção e fisissorção.....	41
<b>Tabela 2</b> – Composição das suspensões de recobrimento.....	56
<b>Tabela 3</b> – Caracterização da quitosana .....	65
<b>Tabela 4</b> – Quantificação das camadas recobertas para as condições estudadas .....	69
<b>Tabela 5</b> – Eficiência do processo de recobrimento para as concentrações de 0,5% e 0,7% (m/v) de quitosana para as temperaturas do ar de entrada no jorro de 70°C, 80°C e 90°C .	84
<b>Tabela 6</b> – Valores da massa específica das suspensões de recobrimento.....	85
<b>Tabela 7</b> – Parâmetros para a determinação da constante de permeabilidade do leito .....	86
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros de ajuste da correlação de Forcheimer para a coluna.....	87
<b>Tabela 9</b> – Características de operação para a adsorção dos corantes por esferas recobertas com quitosana em concentração 0,5% e 0,7% (m/v) em coluna de leito fixo. ....	88
<b>Tabela 10</b> – Características de operação para a adsorção do corante reativo preto 5 por esferas recobertas com quitosana em concentração 0,5% e 0,7% (m/v) em coluna de leito fixo....	95

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Mecanismo de recobrimento em película .....	29
<b>Figura 2</b> – Comportamento da iberação do princípio ativo.....	30
<b>Figura 3</b> – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas .....	31
<b>Figura 4</b> – O leito de jorro com suas regiões características.....	34
<b>Figura 5</b> – O leito de jorro e acessórios necessários para o recobrimento. ....	35
<b>Figura 6</b> – Isotermas de adsorção em fase líquida.....	42
<b>Figura 7</b> – Estruturas químicas da quitina e quitosana. ....	45
<b>Figura 8</b> – Fluxograma representativo de extração da quitina .....	50
<b>Figura 9</b> – Fluxograma representativo de obtenção da quitosana. ....	51
<b>Figura 10</b> – Esquema de unidade experimental de recobrimento de partículas .....	58
<b>Figura 11</b> – Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas de vidro recobertas com quitosana.....	63
<b>Figura 12</b> – Curva do branco para pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.....	66
<b>Figura 13</b> – Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 1 mm de diâmetro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C. ....	67
<b>Figura 14</b> – Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C. ....	68
<b>Figura 15</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro, com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada (×30); (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500) .....	72
<b>Figura 16</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada (×30); (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500). ....	76
<b>Figura 17</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro com temperatura do ar de entrada de 90°C: (a) esfera isolada (×30); (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500). ....	80
<b>Figura 18</b> – Variação da pressão ( $\Delta P/L$ ) <i>versus</i> velocidade (v). ....	86

<b>Figura 19</b> – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite e diferentes condições de pH estudadas. ....	88
<b>Figura 20</b> – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina na condição de pH 6 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite. ....	89
<b>Figura 21</b> – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina na condição de pH 3 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite. ....	89
<b>Figura 22</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leite de jorro adsorvidas pelo corante amarelo tartrazina em pH 6: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 10$ , $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$ , $\times 250$ , $\times 500$ ) .....	90
<b>Figura 23</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leite de jorro adsorvidas pelo corante amarelo tartrazina em pH 3: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 10$ , $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$ , $\times 250$ , $\times 500$ ) .....	92
<b>Figura 24</b> – Curvas de ruptura para o corante reativo preto 5 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite e diferentes condições de pH.....	95
<b>Figura 25</b> – Curvas de ruptura para o corante preto reativo 5 na condição de pH 6 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite. ....	96
<b>Figura 26</b> – Curvas de ruptura para o corante reativo preto 5 na condição de pH 3 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite. ....	96
<b>Figura 27</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leite de jorro adsorvidas pelo corante preto reativo 5 em pH 6: (a) esfera isolada ( $\times 30$ ); (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$ , $\times 250$ , $\times 500$ ).....	98
<b>Figura 28</b> – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leite de jorro adsorvidas pelo corante preto reativo 5 em pH 3: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 10$ , $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$ , $\times 250$ , $\times 500$ ) .....	100

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> – Principais aplicações para quitosana.....	46
<b>Quadro 2</b> – Estrutura química e especificações relativas ao corante amarelo tartrazina. ....	49
<b>Quadro 3</b> – Estrutura química e especificações relativas ao corante Reativo Preto 5 .....	49

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
$C_x$	Concentração de corante	$\text{mg L}^{-1}$
$C_o$	Concentração inicial na fase líquida	$\text{mg L}^{-1}$
$C_e$	Concentração de equilíbrio na fase líquida	$\text{mg L}^{-1}$
$C_t$	Concentração no tempo t	$\text{mg L}^{-1}$
$C_{ad}$	Concentração de corante adsorvido	$\text{mg L}^{-1}$
$c$	Fator relacionado com a geometria da matriz porosa	adimensional
D	Diâmetro interno do leito	m
$D_p$	Diâmetro de partícula	m
$E$	Eficiência de eluição	%
$EMR$	Erro médio relativo	%
$GD$	Grau de desacetilação	%
$h$	Altura da coluna de leito fixo	cm
$H^+$	Concentração de íons $H^+$	$\text{mol L}^{-1}$
k	Permeabilidade do meio	$\text{m}^2$
$K_1$	Constante de BET	$\text{L mg}^{-1}$
$K_2$	Constante de BET	$\text{L mg}^{-1}$
$K_{BDST}$	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	$\text{L mg}^{-1}$
$K_L$	Constante de Langmuir	$\text{L mg}^{-1}$
$K_{MHS}$	Constante de Mark-Houwink-Sakurada	$\text{mL g}^{-1}$
$K_S$	Constante de Sips	$\text{L mg}^{-1}$
$K_{Th}$	Constante de Thomas	$\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$

$K_{YN}$	Constante de Yoon- Nelson	$\text{min}^{-1}$
$L$	Altura total do leite	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	$\text{mg L}^{-1}$
$NA$	Concentração molar de HCl	$\text{mol L}^{-1}$
$N_B$	Concentração molar da solução de NaOH	$\text{mol L}^{-1}$
$OH$	Concentração de íons $\text{OH}^-$	$\text{mol L}^{-1}$
$Q$	Vazão de alimentação	$\text{mL min}^{-1}$
$q_{BET}$	Capacidade máxima de adsorção BET	$\text{mg g}^{-1}$
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio	$\text{mg g}^{-1}$
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção	$\text{mg g}^{-1}$
$q_t$	Capacidade de adsorção no tempo t	$\text{mg g}^{-1}$
$q_x$	Quantidade de corante adsorvida	$\text{mg g}^{-1}$
$q_{total}$	Quantidade de corante adsorvido na coluna	mg
$q_{eq}$	Capacidade máxima de adsorção da coluna	$\text{mg g}^{-1}$
$q_{t,exp}$	Valores experimentais da capacidade de adsorção	$\text{mg g}^{-1}$
$q_{t,pre}$	Valores teóricos da capacidade de adsorção	$\text{mg g}^{-1}$
$R_L$	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 <sup>-1</sup>
$v_m$	Velocidade superficial do fluido	m s <sup>-1</sup>
$V$	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	-
$x_j$	Coefficientes codificados das variáveis	-
$y$	Resposta considerada predita pelo modelo estatístico	-
$ZTM$	Zona de transferência de massa	cm
$\varepsilon$	Porosidade	adimensional
$\varepsilon_a$	Erro aleatório	adimensional
$\eta$	Viscosidade intrínseca	mL g <sup>-1</sup>
$\mu$	Viscosidade do fluido	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\mu_{\text{água}}$	Viscosidade da água	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho$	Massa específica do fluido	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{\text{água}}$	Massa específica da água	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{\text{ar}}$	Massa específica do ar	kg m <sup>-3</sup>

$\tau$	Tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato	min
$\Delta$	Crescimento	-
Q	Vazão volumétrica	$L^3 t^{-1}$
Cs	Concentração de sólidos	-
$M_0$	Massa inicial	Kg
H	Eficiência do processo	%

## SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE QUADROS.....	15
NOMENCLATURA.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
2.1. OBJETIVO GERAL.....	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS.....	25
3.1.1. Classificação do recobrimento:.....	29
3.1.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento.....	30
3.2. LEITOS MÓVEIS.....	31
3.3. LEITO DE JORRO: PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	33
3.4. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO LEITO DE JORRO.....	34
3.5. TÉCNICA DE RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS <i>DIP COATING</i> .....	39
3.6. ADSORÇÃO.....	39
3.6.1. Isotermas de adsorção.....	41
3.7. QUITOSANA.....	44
3.7.1. Aplicação de quitosana como adsorvente.....	47
3.8. CORANTES.....	47
3.8.1. Amarelo Tartrazina.....	48
3.8.2. Reativo Preto 5.....	49
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	50
4.1. PRODUÇÃO DE QUITOSANA.....	50
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	52
4.2.1. Composição química.....	52
4.2.2. Massa molar.....	52
4.2.3. Grau de desacetilação.....	53
4.3. MATERIAL A SER RECOBERTO.....	54

4.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO .....	55
4.5.	SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO .....	56
4.6.	UNIDADE EXPERIMENTAL DE RECOBRIMENTO .....	57
4.7.	ESTUDO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE RECOBRIMENTO EM LEITO DE JORRO.....	58
4.8.	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO .....	60
4.8.1.	Determinação da eficiência do processo de recobrimento .....	61
4.9.	MASSA ESPECÍFICA DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO .....	61
4.10.	ADSORVATO .....	61
4.11.	CARACTERIZAÇÃO DO LEITO FIXO .....	62
4.12.	ENSAIOS DINÂMICOS DE ADSORÇÃO .....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	65
5.2.	CURVAS FLUIDODINÂMICAS.....	65
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO .....	69
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO RECOBERTAS .....	69
5.4.1.	Determinação da Eficiência do Processo de Recobrimento .....	84
5.5.	MASSA ESPECÍFICA DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO .....	85
5.6.	CARACTERIZAÇÃO DA COLUNA DE LEITO FIXO .....	85
5.7.	ENSAIOS DINÂMICOS DE ADSORÇÃO .....	87
5.7.1.	Efeito do Tipo de Corante e do pH.....	87
6.	CONCLUSÕES.....	104
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106



## 1. INTRODUÇÃO

O recobrimento de partículas em leitos móveis tem sido utilizado na indústria de alimentos em uma grande variedade de ingredientes e aditivos encapsulados. Entretanto, comparado com a indústria farmacêutica, a indústria de alimentos é obrigada a diminuir custos de produção e, com isso, poderia adotar uma estratégia diferenciada para privilegiar essa tecnologia, uma vez que o recobrimento de partículas de ingredientes alimentícios demonstra ser mais eficiente quando comparado com outros métodos. Além disso, as características das barreiras formadas no recobrimento servem na maioria das aplicações alimentícias. Nos tempos modernos, a tecnologia do recobrimento tem importância significativa em diversas áreas, além da farmacêutica, como: química, de alimentos e agrícola. Comprimidos, cosméticos, essências, enzimas, proteínas, vegetais, sementes, fertilizantes, doces e confeitos são exemplos de produtos que podem ser modificados pela aplicação de recobrimento em sua superfície. (LIU; LISTER, 1993; MATHUR; EPSTEIN, 1974; ROCHA, 1992; TAYLOR et al., 1998; TENOU; PONCELET, 2002)

A técnica do leito de jorro que, inicialmente, foi desenvolvida como um método alternativo para a secagem de trigo vem sendo empregada em uma grande variedade de operações com partículas grossas, ou com diâmetro de partícula ( $dp$ ) maior que 1 mm, o que as tornam de difícil fluidização. Dentre os processos realizados nesta configuração de leito móvel destacam-se a secagem, o recobrimento e a granulação de partículas, além de ser um potencial reator químico (XU et al., 2004).

Em todas as aplicações e processos realizados em leitos de jorro, o bom desempenho do equipamento proporciona melhores rendimentos, com a obtenção de um produto mais homogêneo e de melhor qualidade. Por bom desempenho entende-se como a garantia da estabilidade do regime de contato adotado, escolhido de acordo com as exigências do processo em particular, dentre elas as taxas de transferência de calor e de massa, conversão dos reagentes no(s) produto(s) buscado(s), integridade física dos sólidos, e relação custo/benefício oferecida pelo equipamento (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

No recobrimento em leito de jorro, as propriedades do produto final são influenciadas por vários parâmetros do equipamento, do processo, da formulação do material recobridor e do material a ser revestido. Pode-se citar, como parâmetros do equipamento, a distribuição do ar, a geometria do leito, tipo e localização do *spray*; como parâmetros do processo, a carga de partículas, a vazão e a temperatura do ar de circulação, assim como, a vazão de ar de atomização juntamente com a vazão de material recobridor; como parâmetros

de formulação, o material formador do filme, a concentração, a temperatura, o solvente utilizado, a tensão superficial; finalmente, como parâmetros do material a ser recoberto, pode-se citar, as propriedades físicas como forma, tamanho, coesividade, estática, energia de superfície e molhabilidade, que é diretamente dependente das características da superfície do sólido e da tensão superficial do líquido, através do ângulo de contato. (DEWETTINCK; HUYGHEBAERT, 1999; KADAM, 1991; KLEINBACH; RIEDE, 1995; SHELUKAR et al., 2000)

A aplicação do recobrimento de partículas utilizando o leito de jorro é justificada por várias vantagens que o sistema oferece, tais como: a adesão de partículas úmidas é evitada pelo pequeno tempo de contato com o material molhado com as paredes do leito; o movimento cíclico dos sólidos garante homogeneidade do produto, devido à intensa mistura no leito; o íntimo contato fluido-sólido proporciona altas taxas de transferência de massa e de calor; possibilita a automação do processo e a reutilização do equipamento para outras aplicações, como granulação, secagem e recobrimento de outros produtos. Porém, para que não ocorra o colapso do jorro, é necessário o controle das variáveis do processo, que são: a temperatura da entrada do ar, a vazão mássica da suspensão, a carga de partículas adicionada ao leito e a pressão de ar de atomização (OLIVEIRA et al., 1997)

As indústrias de alimentos geram um grande volume de efluentes líquidos, contendo corantes, e a cor, é o primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais, mesmo em pequenas concentrações em relação ao montante do efluente, e é visível e indesejável. Sabe-se que efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas recalcitrantes (particularmente os azocorantes), resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes. Outra dificuldade é o tratamento de águas residuais contendo baixas concentrações de moléculas de corantes. Neste caso, os métodos convencionais para remover corantes são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados. Assim, o processo de adsorção surge como alternativa para remoção de corantes destas águas (DOTTO et al., 2011).

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina. Quimicamente é constituída por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina. O potencial de aplicação da quitosana é multidimensional, como, por exemplo, na alimentação e nutrição, biotecnologia, ciência dos materiais, medicamentos e produtos farmacêuticos, agricultura e proteção ambiental. Uma das aplicações relevantes deste biopolímero é o tratamento de efluentes, onde

pode atuar como coagulante, floculante e adsorvente (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO et al., 2011).

Entre as aplicações de quitosana, está a remoção de corantes de efluentes pela operação de adsorção. Este uso vem sendo investigado nos últimos anos, entretanto, ainda, não é aplicado em escala industrial, fato que mostra que faltam muitos estudos sobre este tema. O uso de quitosana como adsorvente de corantes é justificado por diversos fatores, sendo que os principais são: sua matéria-prima é de baixo custo e renovável, e sua utilização é satisfatória em relação ao custo benefício; o montante de adsorvente utilizado é reduzido em relação a adsorventes convencionais, uma vez que é mais eficiente; possui alta capacidade de adsorção tanto em soluções diluídas como concentradas, e alta afinidade com muitas variedades de corantes; possui versatilidade, podendo ser utilizada de diversas formas, como por exemplo, filmes, membranas, nanopartículas, fibras, esponjas, géis, esferas ou apoiados em suportes inertes (DOTTO; PINTO, 2011).

As partículas de vidro recobertas com quitosana conferem ao sistema de adsorção em leito fixo características desejáveis, pois diminuem as limitações hidrodinâmicas causadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó. Assim, a obtenção de partículas de vidro recobertas com quitosana em leito de jorro, e a sua utilização como adsorvente de corantes é uma alternativa para a aplicação deste biopolímero em coluna e futuro aumento de escala.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi o recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito de jorro, e sua posterior aplicação na operação de adsorção de corantes em leito fixo.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair quitina de resíduos de camarão, e produzir quitosana em pó.
- Realizar o estudo fluidodinâmico do leito de jorro com esfera de vidro, para a determinação experimental dos parâmetros fluidodinâmicos;
- Avaliar o recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito de jorro.
- Aplicar as esferas recobertas com quitosana obtidas em leito de jorro na adsorção de corantes de diferentes características em solução aquosa.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O recobrimento consiste em uma técnica efetiva para modificação das propriedades de superfície das partículas. É uma operação unitária amplamente utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia e agrícola para o processamento de comprimidos, cosméticos, doces e confeitos, enzimas, proteínas, vegetais, microencapsulamento de bactérias e ingredientes alimentícios; sementes e fertilizantes (HEMATI et al., 2003).

O processo de recobrimento de partículas consiste na aspersão de uma solução/suspensão sobre partículas em circulação através do ar de movimentação, em uma temperatura que promove a secagem do filme sobre as partículas. Na definição do processo de recobrimento, deve-se analisar as interações entre a partícula e os componentes da formulação do recobrimento (HALL, 1990). A finalidade deste processo é revestir totalmente a superfície, através da aspersão de uma solução sobre as partículas em movimento num leito, sendo geralmente uma suspensão polimérica o agente de recobrimento (TENOU; PONCELET, 2002).

As razões de se recobrir partículas estão relacionadas com o objetivo específico almejado para cada produto, dentre estas podendo-se destacar segundo Rocha (1992):

- Proteção: o recobrimento protege o produto de agentes ambientais, em particular, contra a umidade, luminosidade e calor excessivo;
- Manipulação: reduz a possibilidade de contaminação do produto e aumenta a sua resistência mecânica;
- Palatabilidade: mascara sabores e odores desagradáveis;
- Dissolução: reduz e/ou controla a taxa de dissolução de substâncias ativas.

As características e os objetivos desejados determinam qual é o melhor processo para cada situação específica. Dentre as razões existentes pode-se listar (ROCHA, 1992):

- Aparência: esta característica do produto é importante, principalmente na área alimentícia e farmacêutica. A utilização de revestimentos coloridos favorece a estética e a aceitação do produto, facilitando também a identificação de diferentes materiais quando armazenados em área comum.

- Proteção: muitos bioprodutos possuem estabilidade limitada, assim o recobrimento oferece uma barreira para o produto da ação de agentes ambientais, como umidade, luminosidade e calor excessivo.

- Manipulação: o revestimento oferece facilidades na manipulação de produtos, reduzindo riscos de contaminação e aumentando a resistência mecânica do produto, evitando perdas por fraturas.

- Dissolução: determinados revestimentos proporcionam a liberação controlada de substâncias ativas em taxas desejadas.

- Estabilidade do produto: os produtos biológicos e farmacêuticos podem ser degradados por calor excessivo ou umidade, ou contaminados com solventes no processo de recobrimento. Assim, o processo deve ser conduzido de forma a garantir a estabilidade do grânulo, após ser recoberto, através do controle das condições operacionais e formulações aquosas nos casos de contaminação.

- Dosagem: se necessário, distribuir doses efetivas de materiais biológicos e químicos, a formulação e o processo devem ser conduzidos para produção de uma estrutura porosa que ofereça a liberação desejada.

- Tamanho da partícula: a distribuição do tamanho das partículas é importante, pois determina o equipamento a ser utilizado no processo. A faixa ampla de tamanho dificulta o estabelecimento de condições operacionais, como a taxa de ar aplicada para que todas as partículas possuam a mesma circulação no leito, prejudicando a uniformidade do produto final.

- Características da partícula: as características do grânulo ou partícula a ser recoberta são determinantes no processo de recobrimento. Partículas porosas, com alta área de superficial, dificultam a obtenção de um recobrimento homogêneo. As propriedades do material da partícula atuam no mecanismo de adesão do recobrimento, influenciando na qualidade e na eficiência do processo.

- Filme: a cobertura ou recobrimento é o maior problema técnico do processo. A formulação de um material de recobrimento que ofereça um filme com características desejadas é dificultada pela combinação de propriedades, além do compromisso com a legislação. Conflitos de componentes que apresentem propriedades de baixa ou alta permeabilidade, ou limitação de temperatura são comuns, dificultando o processo na etapa de secagem do recobrimento. O recobrimento selecionado deve ter as propriedades de liberação e barreira desejadas, ser aplicado com um solvente adequado, ser compatível com a partícula e ter custos efetivamente dentro de níveis requeridos. O recobrimento em multicamadas é

aplicado para a obtenção de um produto final completamente recoberto, livre de falhas e com as propriedades desejadas. A primeira camada pode simplesmente fornecer proteção temporária ao grânulo. Além disso, um revestimento externo pode ser necessário para proteger, durante o manuseio do produto, a camada responsável pela barreira. Não é usual utilizar apenas um material para reformular o recobrimento. As propriedades do material formador do filme são modificadas pela adição de um plastificante que também altera propriedades de barreira. Os polímeros são frequentemente disponíveis em várias massas molares que tem um efeito na viscosidade da solução/suspensão e na resistência do filme final. Outros aditivos incluem corantes, plastificantes, estabilizantes, agentes antiaglutinantes, lubrificantes e agentes antiestéticos (surfactantes).

- Solventes: a utilização do solvente tem por finalidade minimizar a viscosidade da formulação e facilitar a aplicação.

- Níveis de recobrimento: a quantidade de recobrimento requerido varia grandemente em função do desempenho e das propriedades do grânulo e dos materiais de revestimento. A demanda de aplicações é função da solubilidade do material formador do filme, da porosidade da superfície do grânulo e do tamanho da partícula.

- Uniformidade do recobrimento: em geral, é desejável que o recobrimento seja uniforme. Um recobrimento uniforme minimiza a quantidade de recobrimento aplicada. A uniformidade é de grande importância para revestimentos de função de liberação sustentada (controlada).

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvidos e aplicados para o processo de recobrimento. Basicamente, os equipamentos utilizados são: processo em panela rotatória, betoneiras, drageadeiras, máquinas de tratamento de sementes (Syngenta e Bandeirante) e, mais recentemente, processo em leitos móveis (leito fluidizado e leito de jorro).

Segundo Freire e Oliveira (1992), os principais tipos de recobrimento dividem-se em três grupos: recobrimento com suspensões à base de açúcar, recobrimento por película e recobrimento por solidificação de material fundido.

**Recobrimento com Suspensões Aquosas à base de Açúcar:** A aplicação do recobrimento em comprimidos com soluções de açúcar realiza-se em várias etapas, que fazem com que o processo completo, em equipamento convencional, dure de horas a dias para cada carga de comprimidos. O processo comum, utilizando esse tipo de solução, ocorre da seguinte forma: aplicação de uma cera sobre o comprimido (etapa de selamento); um pré-recobrimento com um xarope menos viscoso; o recobrimento propriamente dito com a solução, e um

polimento final. Devido a estas várias etapas, o produto final tem o tamanho bastante aumentado e o volume do comprimido chega a ser 50% superior ao original. Como consequência, o recobrimento protege eficientemente a droga das condições externas e mascara o sabor e/ou odor indesejável. É uma técnica também utilizada para o recobrimento de balas e confeitos. (EPSTEIN; GRACE, 2001).

**Recobrimento à base da Solidificação de Materiais Fundidos:** As principais diferenças referentes aos procedimentos utilizados neste tipo de recobrimento são: o material é atomizado sobre as partículas no estado fundido; geralmente não se utiliza solventes. O recobrimento é obtido por resfriamento do leito, provocando a solidificação do material de cobertura sobre as partículas. Um exemplo de aplicação desta técnica é o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

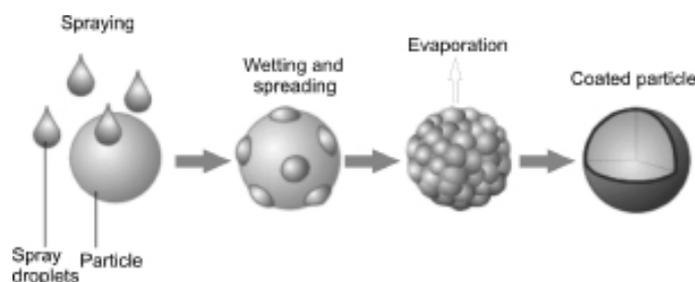
**Recobrimento por Película:** Esta operação consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas, conforme Figura 1. Na operação de recobrimento por película, o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material.

Os componentes principais de uma composição para o recobrimento por película são um polímero base, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente, sendo os principais polímeros utilizados os derivados de celulose e solúveis em água ou em solventes de base orgânica.

A incorporação de um plastificante na formulação tem a finalidade de dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. Já os solventes têm a função de facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato. As principais vantagens desse processo são:

- pequena variação de peso, tamanho e forma do produto final;
- curto tempo de processamento;
- maior eficiência e rendimento do processo;
- flexibilidade das formulações;
- maior resistência da cobertura.

**Figura 1** – Mecanismo de recobrimento em película



Fonte: EPSTEIN; GRACE (2001)

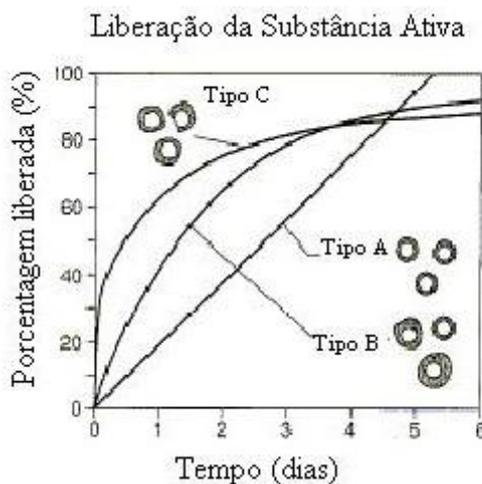
### 3.1.1. Classificação do recobrimento:

De acordo com Kleinbach e Riede (1995), cada produto recoberto possui diferentes requisitos de qualidade. Porém, muitas aplicações, como a coloração de alimentos e a geração de produtos com efeito retardado, exigem um recobrimento uniforme e de mesma espessura em toda sua superfície. Sendo assim, pode-se classificar o processo de recobrimento nos seguintes tipos, conforme a Figura 2:

- **Tipo A (recobrimento ideal):** tipo de recobrimento que se apresenta intacto, tendo como principais características, espessura uniforme em toda a superfície e liberação da substância ativa de maneira gradual. A relação entre a liberação da substância ativa e o tempo apresenta-se como uma função linear.

- **Tipo B:** apresenta recobrimento sempre intacto, podendo variar a espessura e o tamanho do núcleo da partícula, além da própria camada de recobrimento. Assim, a liberação do princípio ativo é uma função não linear, ou seja, as partículas com menor espessura de recobrimento liberam a substância ativa mais rapidamente enquanto que as partículas com maior espessura possuem liberação mais lenta.

- **Tipo C:** a diferença básica em relação ao tipo B encontra-se no fato das partículas apresentarem buracos em sua estrutura. Essas partículas perdem seus ingredientes ativos quase que imediatamente, resultando em uma curva descontínua, no princípio do processo. Após isso, a atividade da substância segue as características do tipo B.

**Figura 2** – Comportamento da liberação do princípio ativo

Fonte: KLEINBACH; RIEDE (1995)

### 3.1.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento

O desempenho do processo de recobrimento depende das características inerentes aos materiais de recobrimento e do sólido, conseqüentemente da fluidodinâmica e também da adesão recobrimento-partícula. Após o contato inicial entre a gota e a superfície da partícula, a interação entre ambas determina a captura ou não da gota.

No processo de recobrimento, a gota é capturada pelo sólido e seca, formando o filme aderido, enquanto na secagem a gota é capturada pelo sólido, seca e desprende-se, pois não existe força suficiente para mantê-la aderida.

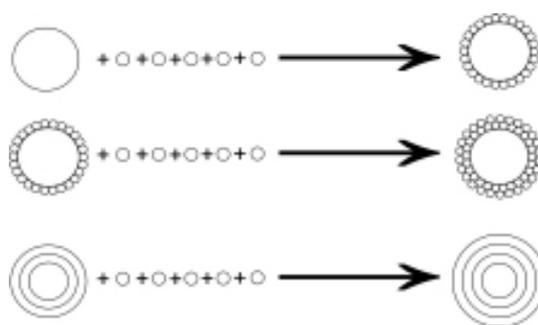
O mecanismo de crescimento das partículas em um leito é governado por dois princípios (HEMATI et al, 2003):

**Aglomeramento:** resulta da aderência de pequenas partículas pela formação de pontes líquidas e sólidas entre elas. Este mecanismo promove a formação de partículas maiores com pelo menos duas vezes seu tamanho inicial, chamadas de aglomerados.

**Formação de camadas:** corresponde à deposição de um ingrediente sobre toda a superfície da partícula.

No processo de recobrimento estuda-se o mecanismo de formação de camadas, em que as gotas da suspensão são aderidas ao sólido e forma um filme sobre a partícula, com a formação da camada inicial. Conseqüentemente, com a deposição de suspensão sobre a camada formada, têm-se a formação de diversas camadas, conforme a Figura 3.

**Figura 3** – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas



Fonte: HEMATI et al, (2003)

A adesão das gotas do material de revestimento na partícula envolve a característica da molhabilidade e espalhamento sobre o sólido. A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser quantificada pelo ângulo de contato entre as três fases presentes: sólido-líquido-gás.

### 3.2. LEITOS MÓVEIS

A forma singular de contato entre as fases envolvidas (sólido e gás e/ou líquido) faz do leito fluidizado uma das configurações de leitos de partículas móveis mais eficazes e custo relativamente baixo dentre as existentes, sobretudo, em razão da eficiente mistura proporcionada, que garante ao processo altas taxas de transferências de calor e de massa, ao mesmo tempo em que são requeridas, em contrapartida, baixas quedas de pressão (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Em suas diferentes configurações, tais como leitos fluidizados convencionais, vibro-fluidizados, pulso-rotativos, jorro-fluidizados e circulantes, os leitos fluidizados são amplamente adotados em inúmeros processos químicos (sínteses e reações catalíticas, fermentações, combustão e gaseificação de carvão, regeneração catalítica, ativação de diferentes compostos e no craqueamento de petróleo) e físicos (adsorção, aquecimento e resfriamento de sólidos ou fluidos, em processos de aglomeração e granulação de partículas, filtração, na secagem de diferentes materiais, e no recobrimento de partículas) (DAVIDSON et al, 1985; KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Por sua vez, desde a sua concepção, o leito de jorro é reconhecido como uma das mais versáteis formas de contato gás-sólido (EPSTEIN; GRACE, 2001). Esta variedade de leito móvel tem sido estudada visando diversas aplicações, como por exemplo: reações

catalíticas gás-sólido, secagem de pastas e grãos, mistura e granulação de partículas e recobrimento de sementes e comprimidos (AYUB et al., 2001).

Em estágios anteriores do desenvolvimento da tecnologia do leito fluidizado, o entendimento sobre os processos realizados no equipamento era, sobretudo, intuitivo ou empírico. Gradualmente, em razão do aumento na demanda por informações mais confiáveis, juntamente com o desenvolvimento de novas ferramentas analíticas (fluidodinâmica computacional) e instrumentais (sensores de pressão e temperatura, sondas óticas, etc.) progressos foram alcançados não apenas no campo das previsões básicas, mas também na caracterização detalhada do fluxo bifásico em leitos fluidizados. Uma descrição abrangente requer informações sobre: a fluidodinâmica (regimes de contato entre as fases), a transferência de calor, as reações químicas envolvidas, a termodinâmica dos processos, bem como as relações entre estes fenômenos. No entanto, é geralmente aceito que predominantemente a fluidodinâmica governa os processos envolvidos e, portanto, ela deve ser bem compreendida em primeiro lugar (SASIC et al, 2007).

Os modos de contato entre as fases, conhecidos como regimes fluidodinâmicos, são caracterizados pelo estado de fluidização do leito, e possuem características típicas próprias, quais sejam: expansão do leito, formação de bolhas e de *slugs*, porosidade, arraste de partículas, etc.; e, em se tratando de leitos fluidizados, existem diferentes regimes de contato que dependem de certos fatores, sendo os seguintes os parâmetros mais importantes: velocidade do fluido, características físicas do sólido (densidade aparente e diâmetro médio da partícula), altura do leito fixo e a geometria da coluna (WORMSBECKER et al., 2009). Para o caso de leitos de jorro os fatores que determinam a qualidade do modo de contato são: altura do leito fixo, velocidade do fluido, características físicas do sólido e das partículas, ângulo do cone e o diâmetro (ou largura) do orifício de entrada (EPSTEIN; GRACE, 2001).

A existência de diferentes regimes de fluxo em leitos de jorro gás-sólido é conhecida a algum tempo, e a plena compreensão e distinção destes é de grande importância para o projeto, a operação, o controle e propostas de ampliação de escala. A determinação do momento da transição de leito fixo para o regime de jorro é muito importante para a operação do leito de jorro. A investigação acurada desta transição é necessária para se calcular quantidade de fluido mínima e para se determinar a queda de pressão máxima no leito. Um leito de jorro estável é observado quando as partículas no leito movimentam-se homogeneamente e não são arrastadas pelo gás (PISKOVA; MORL, 2008).

Em geral, os leitos fluidizados gás-sólido podem ser operados em sete diferentes formas de contato fluido-partícula: fluidização particulada (apenas com sólidos A da

classificação de Geldart), canais preferenciais (partículas do tipo C), fluidização borbulhante, *slugging*, turbulenta, fluidização violenta/rápida e transporte pneumático (FELIPE; ROCHA, 2007). Os leitos de jorro apresentam os seguintes regimes fluidodinâmicos: leito fixo, jato interno, jorro convencional, jorro diluído, jorro incoerente e *slugging* (DOGAN et al, 2000).

Em todas as aplicações e processos realizados em leitos fluidizado e de jorro, o bom desempenho do equipamento proporciona melhores rendimentos, com a obtenção de um produto mais homogêneo e de melhor qualidade. Por bom desempenho, entende-se como a garantia da estabilidade do regime de contato adotado, escolhido de acordo com as exigências do processo em particular, dentre elas as taxas de transferência de calor e de massa, conversão dos reagentes no(s) produto(s), integridade física dos sólidos, e relação custo/benefício oferecida pelo equipamento (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

### 3.3. LEITO DE JORRO: PRINCÍPIOS BÁSICOS

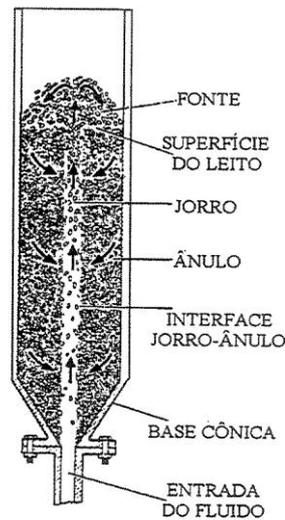
A configuração de leito móvel denominada leito de jorro teve sua origem como uma concepção modificada do leito fluidizado, objetivando o tratamento de partículas maiores (diâmetro de partícula  $> 1$  mm) para as quais não se obtinha um regime de operação adequado no leito fluidizado. Trata-se de um modelo de leito móvel que se caracteriza pelo intenso contato entre as partículas e o gás (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

O leito de jorro foi concebido por Mathur e Gishler (1955) visando inicialmente a secagem do trigo, mas em pouco tempo mostrou-se uma das mais versáteis formas de contato gás-sólido. Desde então, tem sido estudado objetivando as mais diversas aplicações em processos químicos e físicos, como, por exemplo, reações catalíticas gás-sólido, secagem de pastas e sementes, mistura de partículas e recobrimento e granulação de diferentes materiais (CONCEIÇÃO FILHO, 1997).

O leito de jorro é formado como o resultado da interação entre um agente que gera o jorro (fluido gasoso) e partículas sólidas que formam o leito (Figura 4). Considerando um recipiente aberto na sua parte superior e preenchido com partículas sólidas relativamente grossas (diâmetro médio superior a 1 mm). Supondo que um fluido seja injetado vertical e ascendentemente através de uma pequena abertura localizada no centro da base do leito. Se a taxa de injeção do fluido for grande o suficiente, o jato de alta velocidade resultante faz com que um fluxo de partículas eleve-se rapidamente por um canal central dentro do leito de partículas. Estas partículas, após alcançarem a região imediatamente acima da superfície do leito (fonte), caem na região anular entre o centro do leito e as paredes da coluna, onde

descem lentamente, até que cheguem no fundo (base cônica) e sejam novamente impelidas pelo fluxo ascendente da região central. (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

**Figura 4** – O leito de jorro com suas regiões características

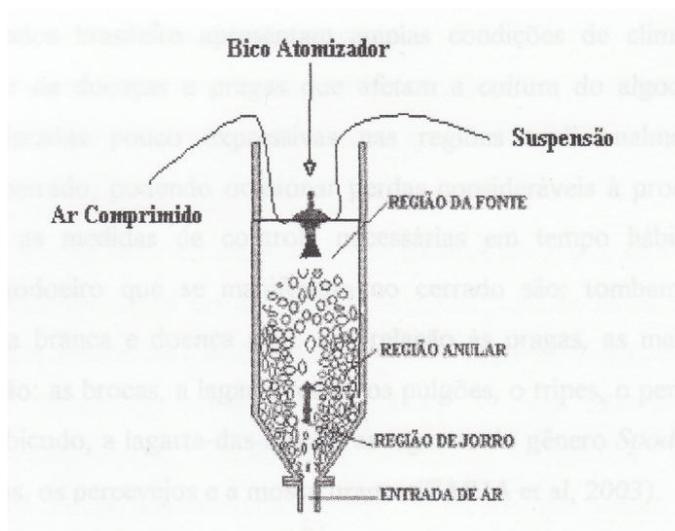


Fonte: MATHUR; EPSTEIN (1974)

#### 3.4. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO LEITO DE JORRO

Quando um leito de jorro é empregado com o propósito de realizar o processo de recobrimento, são necessários alguns acessórios para a injeção da substância recobridora. Na Figura 5 temos uma representação esquemática simplificada destes acessórios e da forma característica de instalação dos mesmos. A injeção da substância que pretende-se aderir à superfície do material é realizada por um acessório denominado bico atomizador. Este possui duas entradas, sendo uma de ar comprimido, e a outra do material suspenso na forma líquida. O encontro destas duas correntes, uma líquida e outra gasosa, se dá dentro do bico atomizador, o qual permite que a mistura seja aspergida na região de fonte (Figura 5) na forma de pequenas gotículas, possibilitando a injeção homogênea e controlada do material. Com o conjunto das três regiões, um movimento sistemático e cíclico dos sólidos é estabelecido, ocasionando um sistema fluidodinâmico único, que caracteriza o leito de jorro (DONIDA, 2000).

**Figura 5** - O leito de jorro e acessórios necessários para o recobrimento



Fonte: DONIDA (2000)

O recobrimento de partículas em leito de jorro consiste na injeção de ar aquecido no leito, para estabelecer o sistema fluidodinâmico, e atomização da solução/suspensão de revestimento sobre as partículas do leito. A vazão da solução/suspensão de revestimento é regulada de tal forma que não interfira na estabilidade do sistema e não provoque aderência excessiva entre as partículas e nas paredes do leito. O material de revestimento é depositado e seco sobre a superfície das partículas. Desta forma, o solvente de revestimento evapora, devido ao calor suprido pelo gás ou solidifica formando a camada delgada e homogênea sobre a partícula. Cada vez que passa pela zona de aspersão, a partícula adquire uma camada adicional do material de revestimento. Repetidas passagens pela zona de aspersão aumentam a espessura do revestimento e reduz as imperfeições do filme, devido às sucessivas deposições na superfície. A formação contínua de camadas, ou seja, do revestimento segue um ciclo molha-seca que ocorre simultaneamente durante o processo de recobrimento (MATHUR; EPSTEIN, 1974; ROCHA, 1992; TENOU; PONCELET, 2002).

No que tange ao equipamento, as proporções geométricas relacionadas com o diâmetro da coluna e altura estática de sólidos são tais que as partículas passam periodicamente pela região de atomização, usualmente localizada sobre o leito de partículas (KAGE et al, 2000).

De acordo com Queiroz Filho (1997), nos processos de recobrimento em leito de jorro, a escolha da posição do atomizador em relação ao leito de sólidos assume um papel

importante. As principais posições em que o bico atomizador pode ser instalado são: no topo, na base e na parede do leito.

Como características da atomização no topo do leito, pode-se citar:

- acesso fácil ao bico de atomização, o que facilita a manutenção após o processo de recobrimento;

- o fato de ser indicado para operar com grande carga de sólidos;

- o ajuste da altura do atomizador em relação ao leito de partículas. Para evitar problemas de arraste das gotículas pulverizadas, aproxima-se o atomizador para perto das partículas, porém, cabe salientar que a aproximação em demasia do bico de atomização do leito de partículas pode acarretar em um contato excessivo das partículas com o atomizador, provocando alterações na fluidodinâmica do jorro e entupimento do bico.

As características de atomização na base do leito são:

- a faixa operacional de vazão de suspensão é menor que para a localização no topo do leito, aumentando o tempo de processo para um mesmo crescimento;

- o jateamento que pode levar ao encharcamento e aglomeração das partículas, caso a vazão da solução ou movimento do jorro não sejam adequados;

- o fato de ser indicado para operar com cargas moderadas de partículas;

- a boa uniformidade do produto e excelente reprodutibilidade das características do filme;

- a montagem lenta e mais complicada que no topo;

- o difícil acesso ao bico atomizador;

- a hidrodinâmica desfavorável para partículas pequenas.

As características da atomização na parede do leito são:

- montagem simples;

- fácil acesso ao bico atomizador;

- excelente para recobrimento por película;

- recobrimento localizado em apenas uma região do equipamento;

- a baixa homogeneidade do produto final;

- a submissão do produto a elevadas tensões mecânicas.

O estudo de recobrimento de partículas em leito de jorro vem sendo desenvolvido por diversos pesquisadores (ALMEIDA; ROCHA, 2002; CONCEIÇÃO FILHO et al, 1998; DEWETTINCK; HUYGHEBAERT, 1999; DONIDA; ROCHA, 2000; KUCHARSKI; KMIÉC, 1989; MEISEN; MATHUR, 1978; OLIVEIRA, 1992; OLIVEIRA et al, 2002;

TARANTO et al, 1997). Sua aplicação nesta tecnologia é justificada por suas características fluidodinâmicas, como: o movimento cíclico dos sólidos que garante a homogeneidade do produto e o íntimo contato fluido-sólido que oferece altas taxas de transferência de massa e de calor; pela possibilidade de automação do processo e reutilização do equipamento para outras aplicações como granulação, secagem e recobrimento de outros produtos.

Schneider e Bridgwater (1993) verificaram que os leitos de esferas de vidro, que são partículas mais densas, poderiam ser operados com um volume de líquido de 1,5 a 2 vezes maior que os leitos de esferas de acrílico, apresentando o mesmo comportamento quando comparado com o leito de esferas de ABS<sup>®</sup> (vazão até 70% maiores para as partículas de vidro sem apresentar instabilidade).

Ayub (1997) recobriu ureia com enxofre fundido utilizando leito de jorro bidimensional, com ângulo de base de 60°. Utilizou, no referido estudo, temperaturas de insuflamento de ar no leito de jorro numa faixa que variava de 69 a 82,5°C com vazões de enxofre na faixa de 26,8 a 33,9 g min<sup>-1</sup>, atingindo melhor qualidade do produto em níveis mais elevados de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e ar de atomização. A eficiência do processo de recobrimento ficou compreendida entre 80,34 e 88,93%, porém evidenciou a presença de crateras nas partículas recobertas.

Oliveira (1997) estudou o recobrimento de partículas de alumina porosa em leito de jorro cônico-cilíndrico, com ângulo de base de 60, 140 mm de diâmetro e 400 mm de altura. O diâmetro de abertura da entrada de ar era de 0,394 cm. Neste estudo, foram variadas a temperatura do ar de entrada na faixa de 67 a 83°C e razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar ( $W_s/W_g$ ) na faixa de  $2,65 \times 10^{-3}$  a  $4,71 \times 10^{-3}$ , utilizando razões da vazão de ar de jorro pela vazão volumétrica da condição de jorro mínimo ( $Q/Q_{jm}$ ) de 1,5 a 1,7. Observou que o aumento da razão da vazão mássica da suspensão pela vazão mássica total de ar influenciou diretamente a taxa de crescimento e eficiência do processo de recobrimento, aumentando ambos. Também observou que o aumento da razão da vazão do ar de jorro pela vazão volumétrica de jorro mínimo influenciou negativamente os referidos parâmetros e que a temperatura de entrada de ar de jorro não apresentou nenhuma influência nestes parâmetros.

Queiroz Filho (1997) estudou o recobrimento de comprimidos com filme polimérico em leito de jorro bidimensional. Observou que posições distintas da atomização da suspensão (topo, base e parede do leito) não apresentou diferença significativa na qualidade do produto obtido.

Donida (2000) verificou a melhoria da qualidade do recobrimento com a temperatura de aproximadamente 80°C e que, acima desta temperatura, houve a queda deste parâmetro. Esta qualidade melhorou também com o aumento da taxa de alimentação da suspensão de recobrimento e piorou com o aumento do escoamento do ar de atomização.

Oliveira (2003) estudou o comportamento e a viabilidade de aplicar revestimento gastro-resistente em cápsulas gelatinosas moles investigando as seguintes variáveis: ângulo da base cônica,  $W_s/W_g$  (razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar),  $Q/Q_{jm}$  (razão da vazão de ar de jorro pela vazão volumétrica da condição de jorro mínimo), massa inicial de cápsulas no leito e tamanho das cápsulas. O jorro apresentava as seguintes características: diâmetro de coluna de 20 cm, ângulo da base cônica de 40°, temperatura do ar de jorro constante em 55°C e tempo de operação fixo em 45 min. Observou que os melhores resultados foram obtidos para uma carga de partículas de 300g e que a eficiência do processo de recobrimento aumentou com o aumento da razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar,

Adeodato (2003) estudou a fluidodinâmica do processo de recobrimento em leito de jorro cônico-cilíndrico. Observou, neste estudo, que em leitos com elevado grau de saturação, as partículas tornam-se mais pesadas e ocorre o decréscimo da velocidade nas partículas no ânulo.

Donida (2004) observou em seu estudo que valores de queda de pressão estável e velocidade de jorro mínimo no processo de recobrimento em leito de jorro não foram influenciados pela pressão do ar de atomização (10, 20 e 30 psig). No referido estudo, utilizou vazões volumétricas da suspensão de recobrimento de até 12 mL min<sup>-1</sup> com atomização na base do leito, e observou que vazões maiores que 6,0 mL min<sup>-1</sup> ocasionaram o encharcamento do leito com conseqüente colapso do jorro após poucos minutos.

Marques (2007) estudou a influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base. No referido estudo, utilizou tempo de recobrimento fixo em 30 min, altura de leito fixo para as diferentes partículas utilizadas de 15,5 cm, velocidade do ar de jorro de 15% acima da velocidade de jorro mínimo, temperatura do ar de jorro de 60°C, vazão volumétrica da suspensão de recobrimento de 6,0 mL min<sup>-1</sup> e pressão de atomização de 20 psig. Observou que são necessários aumentos da vazão de ar no jorro para manter a dinâmica do leito. O referido autor também observou que a massa de suspensão aderida à superfície das partículas após 30 min de processo com atomização na base é equivalente a quantidade de suspensão aderida à partícula durante 10 min de processo com o bico atomizador posicionado no topo do leito.

### 3.5. TÉCNICA DE RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS *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). 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).

Registra-se que estudos têm sido desenvolvidos utilizando a técnica de *dip coating* em aplicações de partículas recobertas com quitosana para utilização na operação de adsorção. Vieira et. al. (2014) destacam a utilização dessa técnica de recobrimento de partículas de vidro para posterior utilização em adsorção de corantes alimentícios.

### 3.6. ADSORÇÃO

Existem várias tecnologias disponíveis para a remoção de corantes de efluentes industriais como: coagulação e floculação (SHI et al., 2007), osmose reversa (AL-BASTAKI, 2004), lodo ativado (JUNIOR et al., 2005), ação bacteriológica (TONY et al., 2009), ozonização (WANG et al., 2003), filtração por membrana (AKBARI et al., 2002), técnicas eletroquímicas (RAGHU; BASHA, 2007) e adsorção (GUPTA; SUHAS, 2009). A adsorção se consolida como um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes de águas

residuais. Um sistema de adsorção projetado corretamente produzirá um efluente tratado de alta qualidade (CRINI, 2006). As principais vantagens deste processo são a simplicidade de operação, baixo custo em relação aos outros processos de separação e a não formação de lodo (SHEN et al., 2011)

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

O número de moléculas que podem acumular sobre a superfície depende de vários fatores. Uma vez que, em geral, o processo é reversível, uma baixa concentração no fluido cobrirá a superfície do adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida é igual à que reina no fluido. Assegurada uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até se terem acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas, talvez cinco ou seis. Se a superfície existir em poros estreitos, nesse caso o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro (COULSON et al, 1982).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente.

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas de forças de Van de Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. (RUTHVEN, 1984)

A adsorção química (quimissorção) corresponde a uma interação do tipo químico, na qual elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam rearranjo e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos, pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível. (DROGUETT, 1983; MASEL, 1996)

A Tabela 1 apresenta as diferenças entre os processos de quimissorção e fisissorção.

**Tabela 1** – Comparação entre os processos de quimissorção e fisissorção.

<b>Quimissorção</b>	<b>Fisissorção</b>
-Forças comparáveis a ligações químicas	-Forças de Van der Walls
-Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol	-Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol
-A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente	-A espécie adsorvida conserva sua natureza
-A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente	-A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente
-Especificidade elevada	-Especificidade baixa
-Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas	-Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato
-Energia de ativação elevada	-Energia de ativação baixa
-Adsorção somente em monocamadas	-Adsorção pode acontecer em multicamadas

Fonte: BRUCH (1997); DO (1998); ISRAELACHVILI (1991); MASEL (1996).

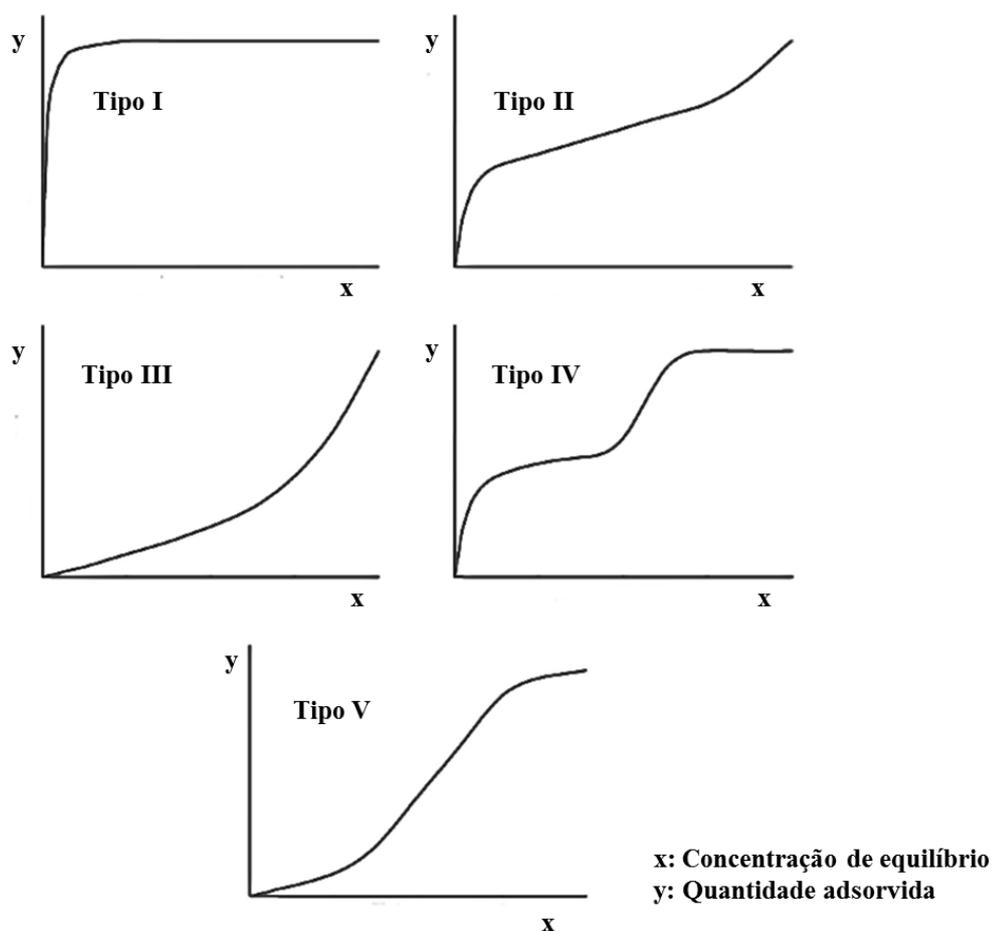
Os processos de adsorção em sistemas descontínuos são geralmente estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI; BADOT, 2008).

### **3.6.1. Isotermas de adsorção**

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, à temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (BOHN et al., 1979).

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 6.

**Figura 6** – 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).

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).

O modelo de Langmuir é baseado nas seguintes considerações: (a) as moléculas são adsorvidas em um número fixo e bem definido de sítios; (b) cada sítio só pode ter uma molécula; (c) todos os sítios são energeticamente equivalentes e (d) não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas. (RUTHVEN, 1984) Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) pode ser representada pela Equação 1 (WONG et al, 2004):

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

onde  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ), e  $q_e$  e  $C_e$  são a capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e a concentrações de equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ), respectivamente.

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação, além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido (SPOSITO, 1982).

Outra equação utilizada para descrever fenômenos de adsorção é a de Freundlich, a qual é utilizada para dados de adsorção de soluções muito diluídas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (BOHN et al., 1979).

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistema heterogêneo, onde a heterogeneidade é caracterizado pelo fator  $1/n$  (Equação 2) (ANNADURAI et al, 2007; WONG et al, 2004):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $L g^{-1}$ ) e  $n_f$  o fator de heterogeneidade.

### 3.7. QUITOSANA

Quitosana é um derivado desacetilado da quitina, embora sua desacetilação quase nunca é completa. A quitina é um polímero natural extraído de exoesqueleto de crustáceos, composto pelas unidades monoméricas de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)- 2-amino-2-desoxi-D-glicose e  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. A imunogenicidade da quitina é extremamente baixa, apesar da presença de nitrogênio, e é altamente insolúvel em água, como a celulose, e de baixa reatividade química. A quitina é branca, dura, inelástica, polissacarídeo nitrogenado e uma das maiores fontes de poluição superficial em áreas costeiras.

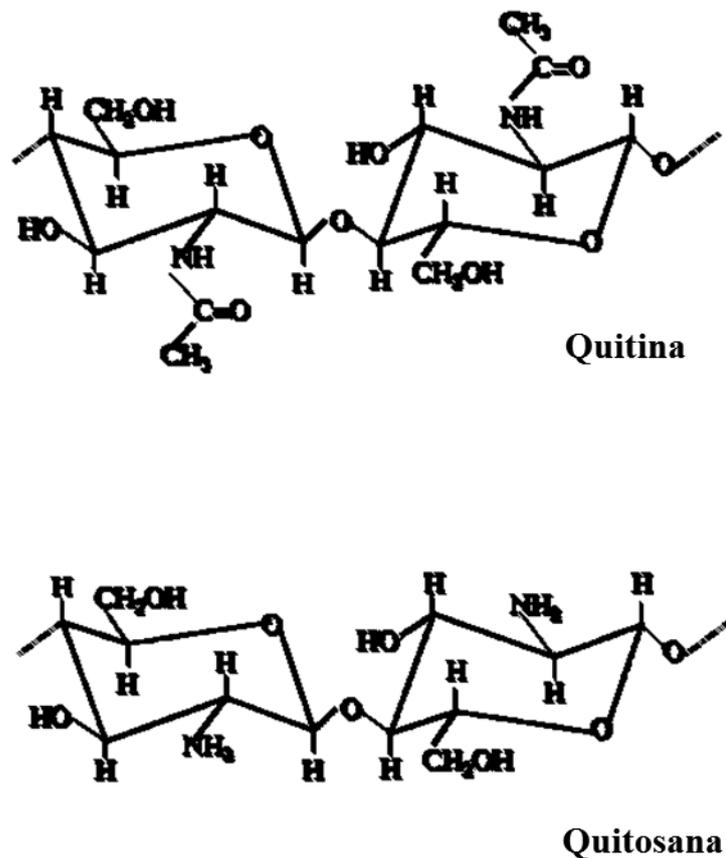
A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado. Durante o curso da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amínico livre, aumentando a solubilidade o polímero em meios aquosos (BERGER et al, 2005; HARISH PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

Uma nomenclatura mais específica para o grau de desacetilação não foi definida entre quitina e quitosana. 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).

Quitina e quitosana são recomendadas como materiais sustentáveis naturais, porque estes polímeros naturais possuem excelentes propriedades como biocompatibilidade, biodegradação, não-toxicidade, propriedades adsorptivas, etc.

O grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica da quitosana é o responsável pela alta hidrofiliicidade 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 7 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

**Figura 7** – Estruturas químicas da quitina e quitosana.



Fonte: Adaptado de GUIBAL (2004).

O Quadro 1 mostra as principais aplicações da quitosana.

**Quadro 1** – Principais aplicações para quitosana

Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Mecanismo defensivo em plantas;</li> <li>-Estimulante no crescimento de plantas;</li> <li>-Revestimento de sementes, proteção contra geadas;</li> <li>-Liberação controlada de fertilizantes e nutrientes no solo.</li> </ul>
Tratamento de água e efluentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Floculante para clarificação da água (água potável, piscinas);</li> <li>-Remoção de íons metálicos;</li> <li>-Polímero ecológico (eliminação de polímeros sintéticos);</li> <li>-Redução de odores.</li> </ul>
Alimentos e bebidas	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Não-digerível pelos humanos (fibra alimentar);</li> <li>-Ligação com lipídios (reduz colesterol);</li> <li>-Conservante;</li> <li>-Espessante e estabilizante para molhos;</li> <li>-Película de proteção antifúngica e antimicrobiana para frutas.</li> </ul>
Cosméticos e artigos de higiene pessoal	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Manter a umidade da pele;</li> <li>-Tratar a acne;</li> <li>-Melhorar a elasticidade dos cabelos;</li> <li>-Reduzir a eletricidade estática no cabelo;</li> <li>-Tom de pele;</li> <li>-Higiene bucal (creme dental, goma de mascar).</li> </ul>
Biofarmacêuticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Imunológico, antitumoral;</li> <li>-Hemostático e anticoagulante;</li> <li>-Bacteriostático.</li> </ul>

Fonte: RINAUDO (2006)

### 3.7.1. Aplicação de quitosana como adsorvente

A quitosana mostra-se adequada para ser aplicada em processos de tratamentos de águas residuais como adsorvente devido à alta taxa de adsorção e afinidade elevada com muitas variedades de corantes (CRINI; BADOT, 2008). Tal polímero introduz fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema, como perda de carga e obstrução da coluna quando utilizada na forma de flocos ou pó, devido às características das partículas (densidade, formato e tamanho) e por isso tem sido mais utilizada na remoção de corantes em processos de adsorção descontínuos (GUIBAL, 2004; GUPTA; SUHAS, 2009).

Segundo Crini e Badot (2008), os fatores que influenciam a adsorção de corantes por quitosana em sistemas descontínuos estão divididos em: influência das características da quitosana que está diretamente relacionada à origem (camarão, caranguejo ou lagosta), à natureza física e à estrutura molecular; influência das condições de ativação; influência das variáveis do processo; influência da química do corante e efeito das condições da solução.

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 (CESTARI et al., 2004; CHANG; JUANG, 2004; VIJAYA et al., 2008; WAN et al. 2010).

## 3.8. CORANTES

Os corantes são utilizados em diversos setores industriais, como na indústria têxtil, de cosméticos, de papel, de processamento de alimentícios e de fármacos (CRINI; BADOT, 2008).

De acordo com a classificação no Color Index existem mais de dez mil variedades de corantes sintetizados e disponíveis a estas indústrias (MOUSSAVI et al., 2009). Devido à baixa taxa de fixação destes corantes é gerada elevada quantidade de efluentes líquidos (DOTTO et al., 2011).

Algumas tecnologias utilizadas para tratamento de efluentes como, por exemplo, floculação combinada com flotação, filtração por membranas, destruição eletroquímica e irradiação, apresentam baixas taxas de remoção, além do custo elevado (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Entretanto, a adsorção vem se mostrando bastante eficiente para

o tratamento destes efluentes (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO et al., 2011; VIEIRA et al., 2014).

A indústria têxtil possui a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (KUNZ et al., 2002)

Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente pelo sistema de lodos ativados (KUNZ et al., 2002). Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico, o que necessariamente implica na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos. Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade da utilização de novas tecnologias de tratamento tornam-se importantes (NAM; RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; ZANONI; CARNEIRO, 2001).

### **3.8.1. Amarelo Tartrazina**

O corante amarelo tartrazina é um corante sintético que apresenta estrutura distinta das substâncias corantes encontradas na natureza. Este corante é comumente adicionado aos alimentos, proporcionando coloração intensa e estável ao produto industrializado. Assim como para muitos outros aditivos alimentares, o controle analítico dos corantes sintéticos é de grande importância na indústria alimentícia, devido ao potencial tóxico e carcinogênico que apresentam (ALTINÖZ; TOPTAN, 2003; MACHINSKI, 1998).

Furtado (2003) relata que o referido corante tem causado reações alérgicas em pessoas sensíveis a aspirina e asmáticos. Recentemente, tem-se sugerido que, o corante amarelo tartrazina em preparados de frutas, causa insônia em crianças. Há relatos de casos de afecção da flora gastrointestinal.

A estrutura química e as especificações relativas ao corante amarelo tartrazina são apresentadas no Quadro 2.

**Quadro 2** – Estrutura química e especificações relativas ao corante amarelo tartrazina.

Estrutura Química	
Índice de Cor (C.I.)	19140
Tamanho Molecular (A)	18,0
Classe Química	Azocorante
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	534,4
Comprimento de Onda Máximo (nm)	425

Fonte: DOTTO et al. (2011)

### 3.8.2. Reativo Preto 5

O corante Reativo Preto 5 (IC 20505) é um corante sintético, sua estrutura molecular é C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>, trata-se de um azo corante reativo aniônico muito utilizado na indústria têxtil (CUNICO et al., 2009).

A estrutura química e as especificações relativas ao corante Reativo Preto 5 estão apresentadas no Quadro 3.

**Quadro 3** – Estrutura química e especificações relativas ao corante Reativo Preto 5

Estrutura Química	
Índice de Cor (C.I.)	20505
Classe Química	Azocorante
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	991,8
Comprimento de Onda Máximo (nm)	597-599

FONTE: CUNICO et al. (2009)

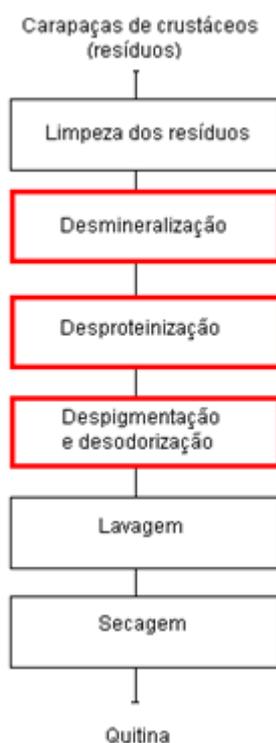
## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. PRODUÇÃO DE QUITOSANA

Todas as etapas de produção de quitosana foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

A quitina foi isolada a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) através de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos. Para tal, foram utilizadas as etapas de desmineralização, desproteíntização e despigmentação/desodorização (SOARES et al, 2003). As etapas para isolar a quitina dos rejeitos foram realizadas com soluções diluídas, à temperatura ambiente, e curtos períodos de reação para que fosse evitado qualquer tipo de degradação das propriedades, ligadas ao caráter macromolecular da quitina e hidrólise dos grupos acetamida durante o processo de isolamento. A Figura 8 apresenta as etapas de obtenção da quitina.

**Figura 8** - Fluxograma representativo de extração da quitina.



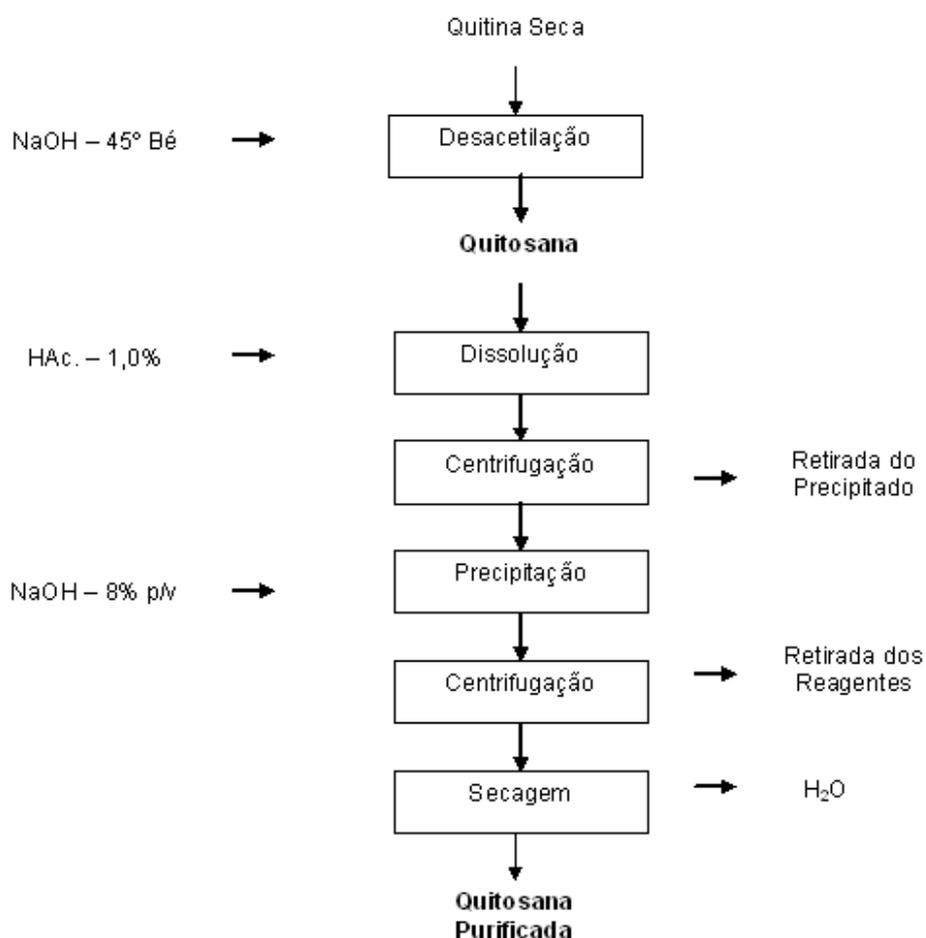
Fonte: MOURA (2008)

A desacetilação da quitina foi realizada em escala piloto, utilizando-se NaOH (42,1% m/v) à temperatura de 130°C por 1,5 h, sob agitação mecânica constante em um reator projetado no laboratório (WESKA et al, 2007). Após a desacetilação, o biopolímero já é considerado quitosana.

A quitosana produzida foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético diluído com o objetivo de diminuir o conteúdo de cinzas e, conseqüentemente, concentrar a quitosana (WESKA et al, 2007). As soluções foram, então, centrifugadas (model Sigma 6-15, D-37520, ALEMANHA) a  $6650 \times g$  por 30 min, para retirada do material não dissolvido. Após, foi realizada a precipitação total da quitosana por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo posteriormente neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante.

O processo de obtenção da quitosana a partir da quitina é apresentado na Figura 9.

**Figura 9** - Fluxograma representativo de obtenção da quitosana.



Fonte: MOURA (2011)

A última etapa da obtenção da quitosana purificada seria a secagem. Entretanto, como neste trabalho, a quitosana seria novamente dissolvida em suspensão para ser aplicada no processo de recobrimento em leito de jorro, utilizou-se a quitosana purificada na forma de pasta, com alto teor de umidade.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

### 4.2.1. Composição química

A quitosana foi caracterizada quanto à umidade e cinzas, segundo as normas da AOAC (1995).

### 4.2.2. Massa molar

Para a determinação da massa molar viscosimétrica, a quitosana foi dissolvida em um sistema solvente constituído de ácido acético (0,1M), cloreto de sódio (0,2M) e água. A viscosidade da amostra foi medida em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske (Schott Gerate, GMBH – D65719, Alemanha), em cinco diferentes concentrações (0,001 a 0,012 g mL<sup>-1</sup>), em tréplicas, na temperatura de 25°C.

Foram medidos os tempos em que as amostras passavam através do capilar. Os tempos das soluções e do solvente, e a constante do capilar foram utilizados para calcular a viscosidade cinemática. A relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica é mostrada na Equação 3:

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (3)$$

sendo ( $v$ ) a viscosidade cinemática em Stokes, ( $\eta$ ) a viscosidade dinâmica em Poise, e ( $\rho$ ) a massa específica em g mL<sup>-1</sup>. As viscosidades das soluções e do solvente foram utilizadas para calcular a viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) utilizando a Equação 4.

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_{solução} - \eta_{solvente})}{\eta_{solvente}} \quad (4)$$

A equação de Huggins (Equação 5) foi utilizada para a estimativa da viscosidade intrínseca, segundo Simal (2002).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (5)$$

sendo  $(\eta_{sp}/c)$  a viscosidade reduzida em mL g<sup>-1</sup>, (c) a concentração das soluções em g mL<sup>-1</sup>, (k) uma constante válida para cada polímero em g mL<sup>-1</sup> e  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca, em mL g<sup>-1</sup>.

Um gráfico de  $(\eta_{sp}/c)$  em função da concentração (c) das soluções das amostras forneceu a viscosidade intrínseca da solução, por extrapolação da reta obtida por regressão linear para  $c = 0$ , conforme apresentado por Alsarra et al (2002).

A massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) da quitosana, ou grau de polimerização, pode ser determinada a partir da equação empírica de Mark-Houwink-Sakurada, citada em Roberts e Domszy (1982), que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molar do polímero, da forma apresentada na Equação 6.

$$[\eta] = KM_v^{\alpha_m} \quad (6)$$

sendo,  $\alpha_m$ , e  $K$  constantes que dependem do sistema solvente-polímero.

#### 4.2.3. Grau de desacetilação

O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo método de titulação potenciométrica linear (TPL) utilizando-se solução de NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) como titulante. Primeiramente, adicionaram-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) 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 7.

$$f(x) = \left( \frac{V_0 + V_{NaOH}}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (7)$$

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 8 e 9 (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

$$GD (\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (8)$$

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (9)$$

#### 4.3. MATERIAL A SER RECOBERTO

Os sólidos empregados neste trabalho foram esferas de vidro com granulometria de 1 mm e 3 mm. A utilização de partículas de vidro como inerte se justificou por apresentarem uma forte adesão da suspensão de recobrimento às referidas partículas, de acordo com estudos desenvolvidos por Marques (2007). O autor comparou a utilização de diferentes inertes no processo de recobrimento de partículas com suspensões de recobrimento de características semelhantes ao que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Em relação à molhabilidade, estudos desenvolvidos por Vieira et. al. (2004) e Donida (2004), demonstraram que a variação na molhabilidade (ângulos de contato) do vidro para diferentes suspensões de recobrimento foi pequena, e que o efeito da alta energia superficial do material foi preponderante na obtenção da boa molhabilidade (ângulos de contato baixos) desse material. Sistemas com ângulos de contato superiores a 80°, não proporcionaram o recobrimento das partículas, pois não ocorreu a molhabilidade e adesão suficiente do filme polimérico.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

A picnometria tem por objetivo a determinação da massa específica de líquidos e, de forma indireta, a determinação do diâmetro e massa específica de partículas. A técnica consiste na imersão de uma quantidade conhecida de partículas em um recipiente de volume conhecido (picnômetro), que é posteriormente preenchido por um líquido, usualmente água; o volume de líquido deslocado corresponde ao volume ocupado pelas partículas no picnômetro (CREMASCO, 2012). Para o sólido inerte utilizado nesse estudo (vidro), a água foi o fluido empregado na determinação da massa específica por picnometria.

A esfericidade,  $\varphi$ , é o índice que indica o quanto a forma de uma partícula se aproxima à de uma esfera. Sua definição é dada pela razão entre o diâmetro de uma esfera de igual volume ao volume da partícula e o diâmetro da menor esfera circunscrita à área projetada da partícula em repouso (CREMASCO, 2012).

Neste trabalho, a esfericidade das partículas foi determinada pelo quociente entre o diâmetro inscrito e o diâmetro circunscrito da projeção da sombra das partículas, conforme técnica citada por Cremasco (2012). Foram projetadas as áreas de uma amostragem de oitenta partículas de vidro, das quais se obtiveram os diâmetros médios inscritos e circunscritos e finalmente, o valor da esfericidade.

O ensaio de proveta consiste na obtenção da massa específica aparente de um conjunto de partículas. O método consiste em pesar uma proveta graduada seca e posteriormente pesá-la com um volume conhecido de amostra, obtendo a relação massa/volume ocupada pelos sólidos (CREMASCO, 2012). De forma indireta, pode-se determinar a porosidade do leito através da relação entre a massa específica aparente e a massa específica real de partículas (Equação 10):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{pA}}{\rho_{pR}} \quad (10)$$

onde  $\rho_{pA}$  é a massa específica aparente da partícula,  $\rho_{pR}$  é a massa específica real da partícula e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

#### 4.5. SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO

A formulação utilizada no recobrimento constou de uma suspensão aquosa de quitosana, a qual viabilizou uma superfície de recobrimento uniforme, solúvel em ácido acético, não favorecendo a absorção de umidade do ar. Além deste fator, foi levado em consideração a espalhabilidade da suspensão na superfície das partículas e a boa atomização, com o propósito de evitar o entupimento do bico atomizador.

Adeodato (2003), Donida, Rocha e Bartholomeu (2004) e Marques (2007) prepararam e utilizaram suspensões de recobrimento a partir do polímero de hidroxietilcelulose, utilizando polietilenoglicol como agente plastificante e estearato de magnésio para reduzir de tensão superficial da suspensão. Considerando os estudos dos referidos autores, foram realizados testes preliminares em que foram mantidas as proporções dos constituintes citados conforme os estudos realizados pelos referidos autores, realizando diversas diluições, buscando uma suspensão que apresentasse uma boa atomização e espalhabilidade. Com isso, definiu-se a suspensão de recobrimento com as seguintes proporções dos ingredientes: 3,5 g de hidroxietilcelulose, 0,75 g de polietilenoglicol e 1,00 g de estearato de magnésio, para 1000 mL de suspensão com base em água. Foram utilizadas as concentrações de 0,3%, 0,5% e 0,7% (m/v) de quitosana para as suspensões de recobrimento. Registra-se que, para tais suspensões de quitosana, foram preparadas em solução 3% (v/v) de ácido acético, uma vez que o citado biopolímero é insolúvel em água. Dessa maneira, a Tabela 2 apresenta as formulações das suspensões de recobrimento utilizadas neste trabalho, assim como a concentração de sólidos de cada uma das referidas suspensões.

**Tabela 2** – Composição das suspensões de recobrimento.

Reagentes	Massa do constituinte			
	PADRÃO	0,3% (m/v) quitosana	0,5%(m/v) quitosana	0,7% (m/v) quitosana
Hidroxietilcelulose (g)	3,5	3,5	3,5	3,5
Polietilenoglicol (g)	0,75	0,75	0,75	0,75
Estearato de magnésio (g)	1,00	1,00	1,00	1,00
Quitosana (g)	-	3	5	7
Solução 3% (v/v) ácido acético (mL)	1000	1000	1000	1000
Concentração de Sólidos (%)	0,525	0,825	0,1025	0,1225

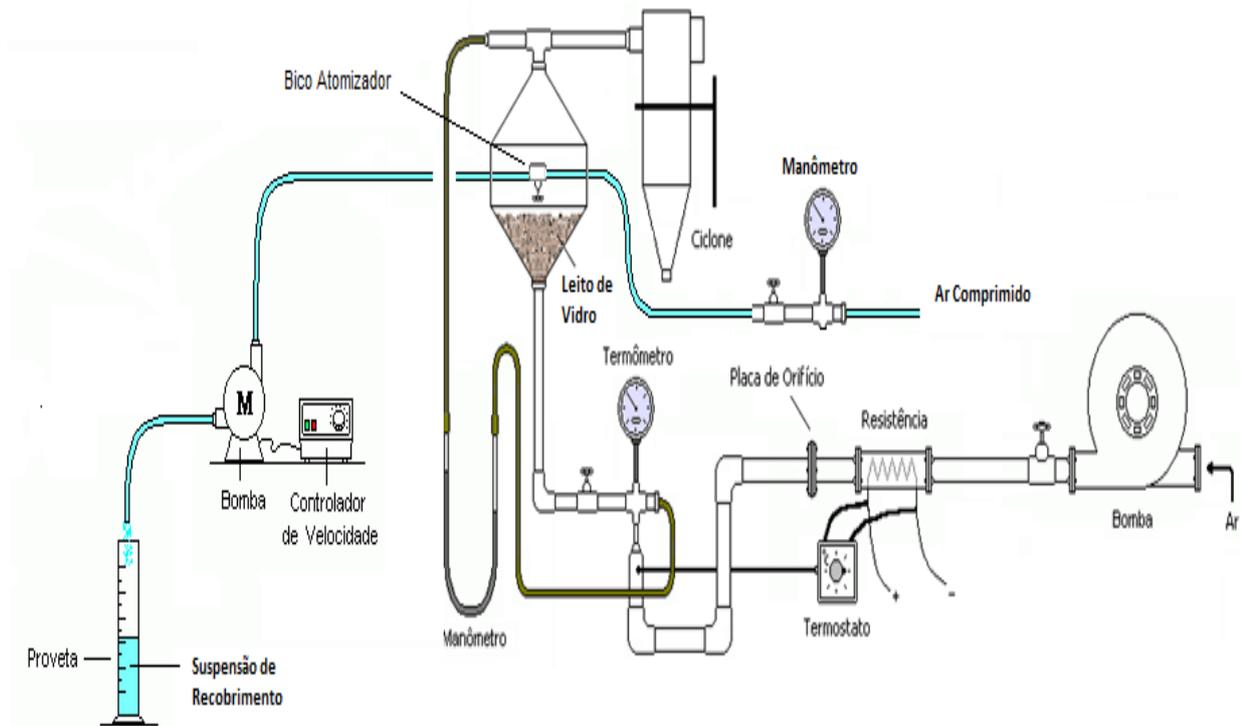
As suspensões foram preparadas em temperatura ambiente. O preparo foi dividido em duas etapas. Em um recipiente com 500 mL da solução de ácido acético 3% (v/v), foram adicionados os constituintes bases (hidroxietilcelulose, polietilenoglicol e estearato de magnésio) nas proporções indicadas na Tabela 2, sob agitação constante por 10 min. Em outro recipiente, foram adicionados os 500 mL restantes da solução de 3% (v/v) de ácido acético com a quitosana em cada uma das concentrações estudadas, também sob agitação constante pelo mesmo intervalo de tempo. Posteriormente, foram adicionados os 500 mL preparados com os constituintes bases da suspensão de recobrimento aos 500 mL que continham a quitosana, sob agitação constante pelo mesmo intervalo de tempo das demais etapas. Ao final do processo, as amostras foram acondicionadas em ambiente refrigerado até sua utilização no processo de recobrimento das partículas de vidro em leito de jorro.

#### 4.6. UNIDADE EXPERIMENTAL DE RECOBRIMENTO

A unidade de leito de jorro empregada para a realização deste trabalho encontra-se instalada no Laboratório de Operações Unitárias (LOU) da Escola de Química e de Alimentos da FURG.

O leito utilizado no processo de recobrimento foi do tipo cônico com ângulo de base de 60° do tipo CSB (*Conventional Spouted Bed*) construído em vidro transparente, para possibilitar a visualização dos fenômenos durante o referido processo. O diâmetro interno do leito foi de 0,175 m, diâmetro de entrada do fluido foi de 1 pol (0,0254 m). O bico atomizador, do tipo duplo fluido, foi instalado na parte superior do leito. A alimentação do atomizador foi feita por linha de ar comprimido e pelo bombeamento da suspensão de recobrimento. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 10.

**Figura 10** - Esquema de unidade experimental de recobrimento de partículas.



#### 4.7. ESTUDO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE RECOBRIMENTO EM LEITO DE JORRO

Neste trabalho foram realizados testes preliminares para serem definidas as condições operacionais do leito de jorro, para posterior utilização no processo de recobrimento das partículas de vidro. Em um primeiro momento, foram realizados testes para determinar a carga de esferas de vidro. Após realizar estes testes, ficou determinado que a carga seria fixa em 200 g de esferas de vidro, para posterior comparação ao processo tradicional de recobrimento (*dip coating*).

Para a escolha das condições operacionais do leito de jorro, foram analisadas a temperatura do ar de entrada no leito, a pressão de atomização e a vazão da alimentação da suspensão de recobrimento. Para a definição destas condições, foram realizadas pesquisas em trabalhos de diferentes autores para recobrimento de diferentes partículas em leitos móveis.

De acordo com Ayub (1997), Oliveira (1997), Donida (2000) e Adeodato (2003), as temperaturas do ar de entrada ficavam entre valores de 67°C a 83°C. Sendo assim, procurou-se estudar as condições de recobrimento nas temperaturas de 70, 80 e 90°C, para

demonstrar o efeito da deste parâmetro no processo de recobrimento. Inclusive, utilizando temperatura próxima à secagem em leito de jorro (90°C) para a definição de sua influência neste processo.

Quanto à pressão de atomização da suspensão de recobrimento, procurou-se estabelecer uma pressão que não fosse baixa demais para que houvesse a formação de gotas maiores no bico atomizador, o que acarretaria em perdas de suspensão nas paredes do leito. Como também, pressões muito altas que influenciariam no comportamento fluidodinâmico do leito. Dessa forma, definiu-se a pressão de atomização de 1 atm (aproximadamente 15 psi) para os ensaios de recobrimento.

Por fim, foi definida a vazão de alimentação da suspensão de recobrimento. Observou-se em testes preliminares que vazões altas de alimentação poderiam ocasionar o encharcamento do leito, com conseqüente colapso do mesmo após poucos minutos. Para estabelecer uma comparação com o processo tradicional de recobrimento de esferas de vidro com quitosana (*dip coating*), foi determinado que, para 200g de esferas de vidro seriam adicionados 200 mL de suspensão de recobrimento, mantendo-se a proporção 1:1. Com isso, também foi levado em consideração, para a escolha da vazão, o tempo total de processo, pois vazões muito baixas gerariam tempos muito altos, o que poderia ocasionar a secagem da suspensão que recobriria as partículas, resultando em perda de eficiência do processo de recobrimento. Assim, trabalhou-se com um tempo total de processo fixo em 40 min, pois não houve variação da carga de inertes nos estudos realizados, variando-se apenas a concentração de quitosana na suspensão de recobrimento e a temperatura do ar de insuflamento.

Dessa forma, o processo de bombeamento da referida suspensão foi realizado com vazão constante de 5 mL min<sup>-1</sup>, por bomba peristáltica, para o bico atomizador de duplo fluido. Na outra entrada do bico atomizador, o ar de atomização foi injetado com pressão também preestabelecida (1 atm). A suspensão de recobrimento, ao se encontrar com o ar de atomização, na região interna do bico atomizador, foi pulverizada sobre as partículas no interior do leito.

A posição do bico atomizador para a realização dos ensaios de recobrimento foi escolhida com base nas características da referida posição no processo. Assim, foi escolhida a posição no topo do leito, pelas características construtivas e pela boa uniformidade do produto final (partículas recobertas).

Em ensaios preliminares também determinou-se a velocidade de ar de jorro (m s<sup>-1</sup>) para os ensaios de recobrimento, que foi de 1,4 vezes maior que a velocidade de jorro mínimo. Tal velocidade foi considerada pelo fato de diferentes concentrações de quitosana

poderem gerar condições diferentes de jorro, e assim poder causar até o colapso do leite em velocidades mais baixas, devido ao encharcamento do mesmo.

Anteriormente ao processo de recobrimento, as esferas de vidro passaram por uma etapa de limpeza, na qual, 100 g de esferas foram transferidas para recipiente de plástico, no qual foi procedida a limpeza superficial das mesmas pela adição de solução de ácido acético 3% (v/v) à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °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). Os ensaios de recobrimento das partículas de vidro para cada condição estudada foram realizados em triplicata.

#### 4.8. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO

A qualidade do processo de recobrimento das partículas com quitosana no leite de jorro foi verificada empregando-se métodos padronizados, citados a seguir:

- **Avaliação quantitativa do processo:** foi aferida a quantidade da solução de recobrimento efetivamente aproveitada no processo, ou seja, a relação entre a massa de substância que aderiu às partículas e a massa de solução adicionada durante um experimento, indicando a eficiência do processo. Para quantificar as alterações ocasionadas pelo recobrimento nas propriedades físicas das partículas e correlacioná-las com o processo, foi realizada a caracterização dos sólidos antes e após o recobrimento. Essa caracterização dos sólidos foi realizada pela diferença de massa antes e após o recobrimento das esferas de vidro com a suspensão de quitosana. Tal quantificação foi realizada pelo desprendimento da camada que recobriu as referidas partículas, o qual consistiu na dissolução desta camada formada em uma solução 3% de ácido acético sob rotação de 900 rpm por 30 min. Após, estas partículas foram filtradas para separação da suspensão dissolvida e secas em estufa a 100°C por 24 h, sendo pesadas em balança analítica após este período. Todas as análises para a quantificação do processo de recobrimento de partículas em leite de jorro foram realizados em triplicata.

- **Avaliação qualitativa do processo:** As características das películas de recobrimento formadas foram determinadas através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foram analisadas a homogeneidade das superfícies de recobrimento formadas para todas as faixas de temperatura do ar de entrada do leite de jorro estudadas.

#### 4.8.1. Determinação da eficiência do processo de recobrimento

A eficiência do processo ( $\eta$ ) de recobrimento é definida como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa de sólidos na suspensão adicionada ao leito (DONIDA, 2004; KUCHARSKI; KMIÉC, 1989; ROCHA, 1992; TARANTO et al., 1997). Para avaliar a eficiência do recobrimento ( $\eta$ ) a partir do crescimento experimental foi adotada a razão entre o crescimento obtido experimentalmente e o crescimento teórico (Equações 11 e 12), ou seja, o máximo crescimento obtido, considerando-se que toda a massa de sólido atomizada fosse aderida à da partícula, não havendo perdas por elutriação e também nas paredes do leito.

$$\delta_{teórico} = \frac{Q_{susp} * \rho_{susp} * t * C_s}{M_o} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{\delta_{exp}}{\delta_{teórico}} \quad (12)$$

#### 4.9. MASSA ESPECÍFICA DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO

As massas específicas das suspensões de recobrimento foram determinadas por meio de picnometria líquida, utilizando um picnomêtro de 10 mL, calibrado com água para que seu volume real fosse conhecido. A densidade das suspensões foram obtidas pela relação entre a massa de suspensão e o volume do picnômetro.

#### 4.10. ADSORVATO

Foram utilizados como adsorvato dois corantes de naturezas distintas, um alimentício e um têxtil, sendo estes, amarelo tartrazina, proveniente da empresa Duas Rodas Ind., Brasil e o Reativo Preto 5, proveniente da empresa Sigma-Aldrich (Brasil), com pureza de 90% e 95%, respectivamente. Cabe salientar que os corantes foram utilizados sem purificação adicional.

#### 4.11. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO FIXO

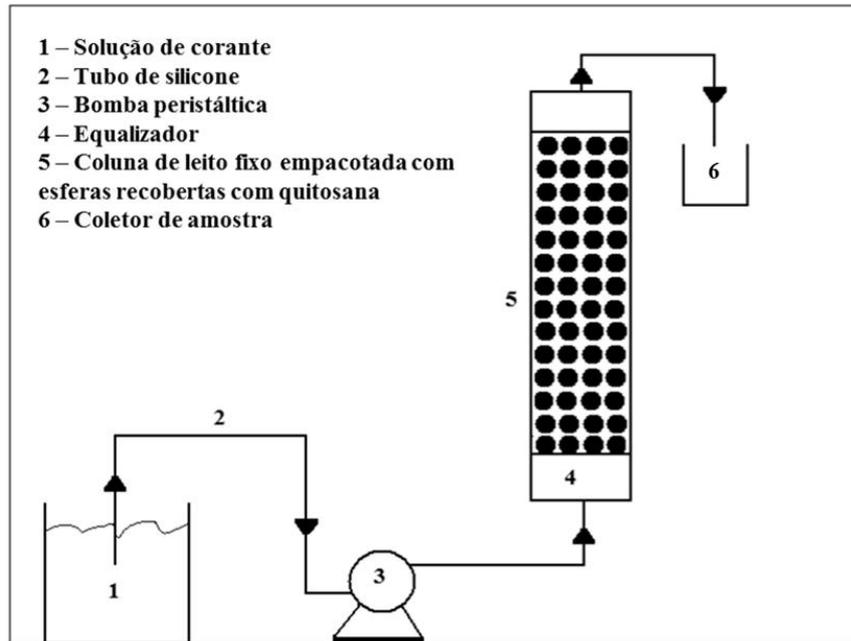
Para a determinação da permeabilidade do leito fixo empacotado com esferas de vidro, o mesmo foi alimentado com água em diferentes vazões, com o auxílio de uma bomba peristáltica (MasterFlex, 07553–75, Canadá). A perda de carga foi medida através de um manômetro de ar. A velocidade de escoamento do fluido 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 13 (MASSARANI, 1997).

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} v_m + \frac{c \rho v_m^2}{\sqrt{k}} \quad (13)$$

#### 4.12. 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 recobertas nas condições estudadas em uma massa fixa de, aproximadamente, 100 g de esferas, que correspondeu a uma altura de 8 cm do leito fixo, e sendo completado o leito com esferas não recobertas até a altura de 30 cm. As soluções de corantes ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram bombeadas em fluxo ascendente na vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , pH 3 a 6 e temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Foram retiradas amostras na altura de 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. Destaca-se a faixa de pH estudada, tendo relação direta com diversos estudos realizados de adsorção de corantes por quitosana em leito fixo, os quais utilizam pH 6 por ser a faixa dos efluentes industriais de tais corantes, e o pH 3 por favorecer e melhorar o rendimento da adsorção de corantes pela quitosana presente nos leitos, conforme relatou Vieira et al. (2014). O esquema de adsorção na coluna de leito fixo é mostrado na Figura 11.

**Figura 11** – Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas de vidro recobertas com quitosana.



Fonte: VIEIRA et al. (2014)

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 14 (CHEN et al., 2012).

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (14)$$

A quantidade total de corante ( $q_{total}$ ) na coluna foi calculada a partir da área abaixo da curva de ruptura conforme a Equação 15 (AHMAD; HAMEED, 2010).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (15)$$

A capacidade de adsorção do corante no equilíbrio ou a capacidade máxima da coluna,  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi obtida através da Equação 16 (HAN et al., 2009).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (16)$$

A massa total de corante alimentada ( $m_{total}$ ) foi calculada pela Equação 17 e o percentual de remoção ( $R(\%)$ ) pela Equação 17 (HAN et al., 2009).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (17)$$

$$R(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (18)$$

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 19 (RUTHVEN, 1984).

$$ZTM = h \left( 1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (19)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A pasta de quitosana obtida foi caracterizada quanto à umidade, cinzas, grau de desacetilação e massa molar, conforme mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Caracterização da quitosana.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Umidade (%)*	93,2 ± 0,6
Cinzas (%)*	0,04 ± 0,01
Grau de desacetilação (%)*	85,0 ± 1,0
Massa molar (kDa)*	146,0 ± 5,0

\*Média ± desvio padrão (n = 3)

Através da Tabela 3, pode-se observar um baixo teor de cinzas, mostrando a eficácia da etapa de desmineralização realizada. Os valores de grau de desacetilação e massa molar se assemelharam aos obtidos em estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al., (2011). Os valores obtidos para a quitosana (tempo de reação de 90 min) foram semelhantes aos da quitosana seca obtidos por Weska et al. (2007) e 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 %.

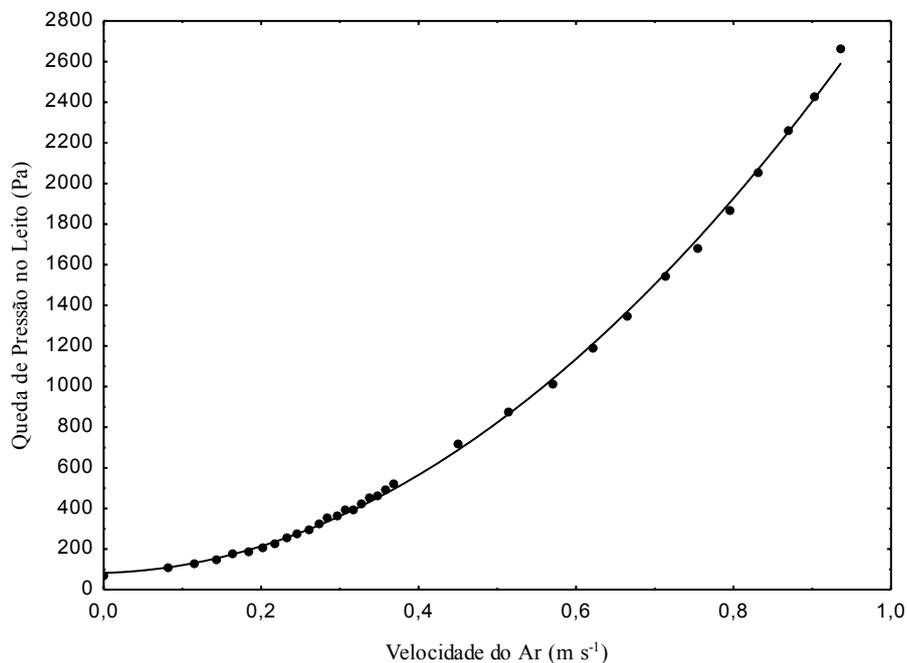
### 5.2. CURVAS FLUIDODINÂMICAS

Para a definição do regime de jorro no recobrimento das partículas de vidro, foram obtidas as curvas fluidodinâmicas destas partículas em diferentes granulometrias (1 mm e 3 mm). Este estudo teve como finalidade definir o tamanho de partícula que melhor se comportaria para a massa de leite e as condições de recobrimento definidas em ensaios preliminares.

Primeiramente, foi realizada a curva do branco no leite a ser estudado, ou seja, nas condições de estudo previamente definidas, sem carga de partículas, foi realizado o

levantamento das condições de quedas de pressão ao longo do leito de jorro com pressão de atomização de 1 atm, temperatura do ar de entrada de 80°C (cabe salientar que as demais temperaturas elencadas neste estudo, 70 e 90°C não apresentaram variações significativas nos parâmetros estudados, por isso sendo determinada a temperatura de 80°C como padrão para as curvas fluidodinâmicas a seco). A curva gerada, com a respectiva equação encontra-se exposta na Figura 12.

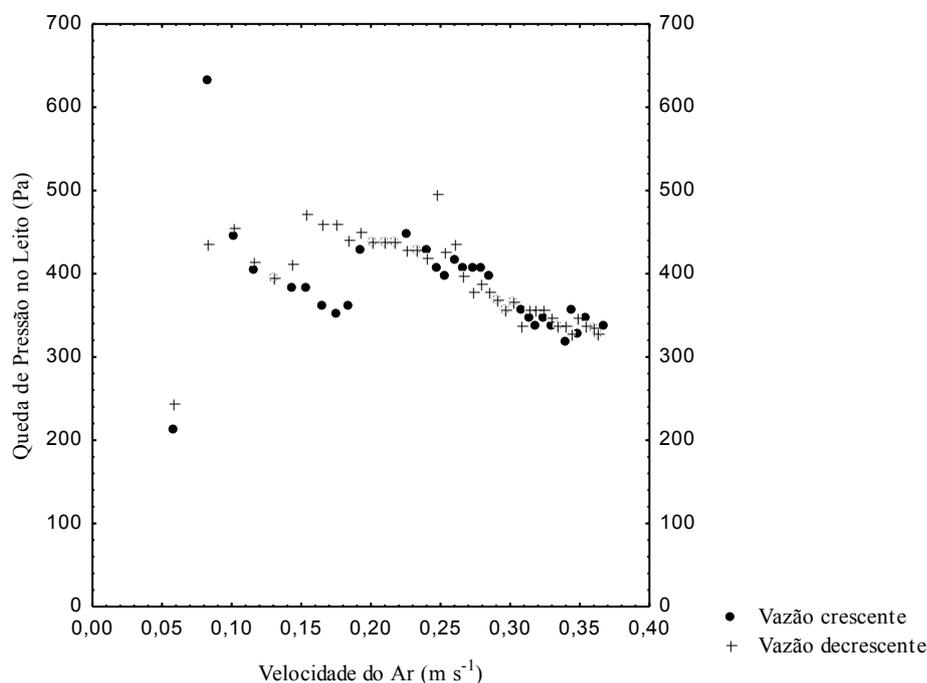
**Figura 12** – Curva fluidodinâmica do branco para pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



De posse da equação do branco ( $dP = 82,7032 + 108,0758x + 2746,3189x^2$ ,  $R = 0,9751$ ), foram determinadas as curvas fluidodinâmicas a seco das esferas de vidro de 1 mm e 3 mm de granulometria, para uma carga de partículas de 200 g para ambos os diâmetros das partículas estudados.

A Figura 13 mostra a curva fluidodinâmica a seco para as partículas de vidro com diâmetro de 1 mm, já descontado os valores da queda de pressão do branco do leito.

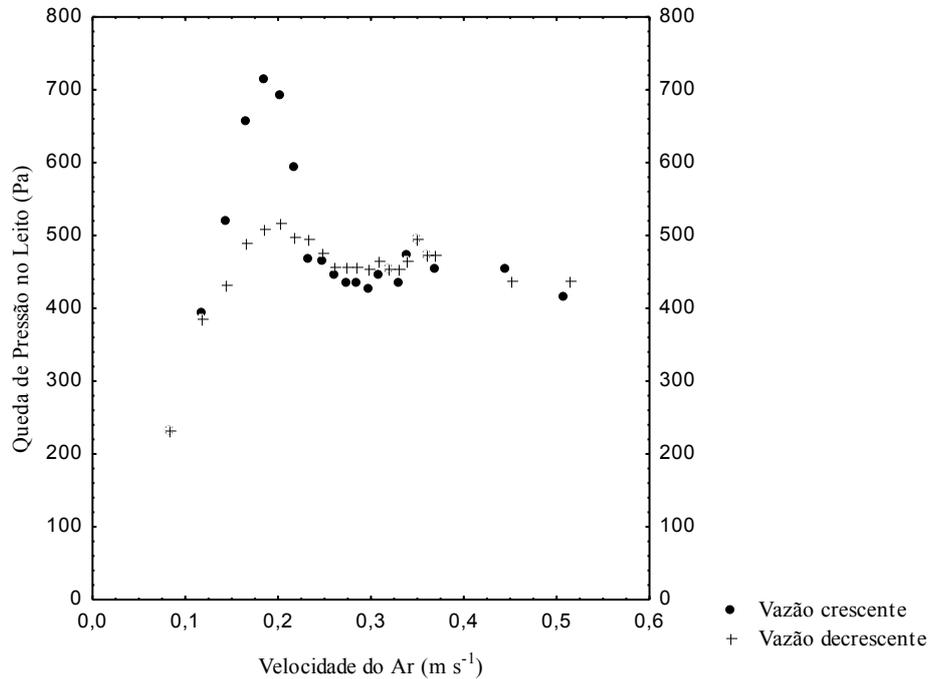
**Figura 13** – Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 1mm de diâmetro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



Observa-se na Figura 13 que, apesar de as partículas de vidro de 1 mm apresentarem uma curva fluidodinâmica característica de processos em leito de jorro, a fonte não se comportou de maneira estável. Tal fato pode ser creditado pela relação entre o diâmetro de entrada de ar no leito de jorro e o diâmetro formado no topo das partículas de 1 mm no leito. Tal relação ficou sendo de aproximadamente 1, pois a carga de partículas era muito pequena (200 g), e as partículas se posicionaram no limite mínimo para que existisse jorro, ou seja, 1 mm. Esta relação entre os diâmetros tornaram o leito de jorro, em vazões baixas de insuflamento de ar, um leito fluidizado, sendo que, inclusive, tal configuração foi observada pela característica de regime *slugging* das partículas nestas referidas vazões. Em vazões de ar mais elevadas, apesar de haver jorro, apresentaram uma fonte que se deslocava do centro ao longo do processo, e isso poderia acarretar em um recobrimento não uniforme das partículas em questão, o que prejudicaria a aplicação das referidas no processo de adsorção de corantes. Portanto, após realizar o estudo fluidodinâmico a seco das partículas de vidro de 1 mm, estas partículas foram descartadas por apresentarem características de jorro não uniforme.

Para as esferas de vidro de 3 mm de diâmetro, nas condições anteriormente citadas, foi construída a curva fluidodinâmica a seco, a qual está apresentada na Figura 14.

**Figura 14** – Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



De acordo com a Figura 14, para as condições estudadas na construção da curva fluidodinâmica a seco, a curva apresentou características próprias de leito de jorro, com fonte estável e centralizada. Tal fato se deve ao diâmetro das partículas ser superior ao mínimo para leito de jorro (1 mm), e a relação do diâmetro formado pelas partículas e o diâmetro da entrada do ar no leito apresentar maiores valores, ocupando uma altura maior no leito, aumentando esta relação e ficando mais distante da relação do leito fluidizado. Sendo assim, determinou-se através da Figura 14 o valor para velocidade mínima de jorro, que ficou compreendido entre 0,20 e 0,25 m/s, sendo valor de 0,22 m/s.

Os ensaios demonstraram que as esferas de vidro de 3 mm de granulometria, apresentaram a melhor condição para jorro, uma vez que as esferas de 1 mm, por se posicionarem no limite mínimo para o jorro, poderiam acarretar em um recobrimento não uniforme das partículas em questão, o que prejudicaria sua utilização no processo de adsorção de corantes. Portanto, as partículas de granulometria de 1 mm foram descartadas para a realização do processo de recobrimento.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

As partículas de vidro utilizadas para os experimentos recobrimento e adsorção apresentaram as seguintes características: 2,99 mm para o diâmetro da partícula, 2792 kg m<sup>-3</sup> para densidade da partícula, 0,46 para a porosidade do leito e 0,92 para esfericidade. As partículas de vidro de 1 mm de diâmetro não foram caracterizadas por terem sido descartadas nos ensaios fluidodinâmicos a seco.

### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO RECOBERTAS

A quantificação do processo de recobrimento, para as condições estudadas, foi realizada através de ensaios de desprendimento das camadas de recobrimento. Para todas as condições estudadas no processo de recobrimento, as amostras eram baseadas no mesmo padrão. Com isso, foi realizada a diferença entre a massa aderida ao final do processo de recobrimento somente do padrão (sem quitosana) e ao final com diferentes concentrações de quitosana (0,3%, 0,5% e 0,7% m/v) para fins de determinação da quantidade do biopolímero aderido. Os resultados encontram-se demonstrados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Quantificação das camadas recobertas para as condições estudadas

<b>Concentração de quitosana na suspensão de recobrimento (%m/v)</b>	<b>Temperatura do ar de insuflamento (°C)</b>	<b>Massa de quitosana (g) para 100 g de partículas de vidro<sup>a</sup></b>
0,3	70	0,3563 ± 0,1993 <sup>a</sup>
0,5	70	0,5381 ± 0,0114 <sup>a</sup>
0,7	70	0,5518 ± 0,0206 <sup>a</sup>
0,3	80	0,2114 ± 0,0232 <sup>c</sup>
0,5	80	0,5845 ± 0,0459 <sup>b</sup>
0,7	80	0,7502 ± 0,0074 <sup>a</sup>
0,3	90	0,2937 ± 0,0236 <sup>c</sup>
0,5	90	0,4929 ± 0,0011 <sup>a</sup>
0,7	90	0,3751 ± 0,0128 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa (p>0,05) para a mesma temperatura do ar de insuflamento; letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0,05) para a mesma temperatura de insuflamento de ar do leito de jorro.

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que os maiores valores para massa de quitosana, em gramas para cada 100 g de esferas de vidro, foram na temperatura de 80°C. Estes valores foram determinados pela diferença entre a massa aderida no padrão (sem quitosana) e as amostras com diferentes concentrações de quitosana na suspensão do recobrimento. Dessa forma, esta temperatura do ar de entrada no leito de jorro propiciou maiores quantidades de quitosana aderidas ao final do processo para as concentrações de 0,5 e 0,7% (m/v). Como estas concentrações apresentaram bom recobrimento e uma quantidade maior de quitosana para um leito fixo de 100 g de partículas de vidro recobertas, estas condições foram escolhidas para a realização dos ensaios dinâmicos de adsorção de corantes, uma vez que a concentração mais baixa de quitosana (0,3% m/v) não se apresentaria satisfatória para o referido processo. Pode-se observar na referida tabela que as esferas recobertas apresentaram diferença significativa para 95% de confiança para todas as concentrações de quitosana nas temperaturas do ar de entrada no leito de 80°C e 90°C. Para os tratamentos realizados com temperatura de 70°C, não houve diferença significativa para as concentrações de quitosana estudadas em termos de massa aderida de quitosana para 100 g de esferas de vidro.

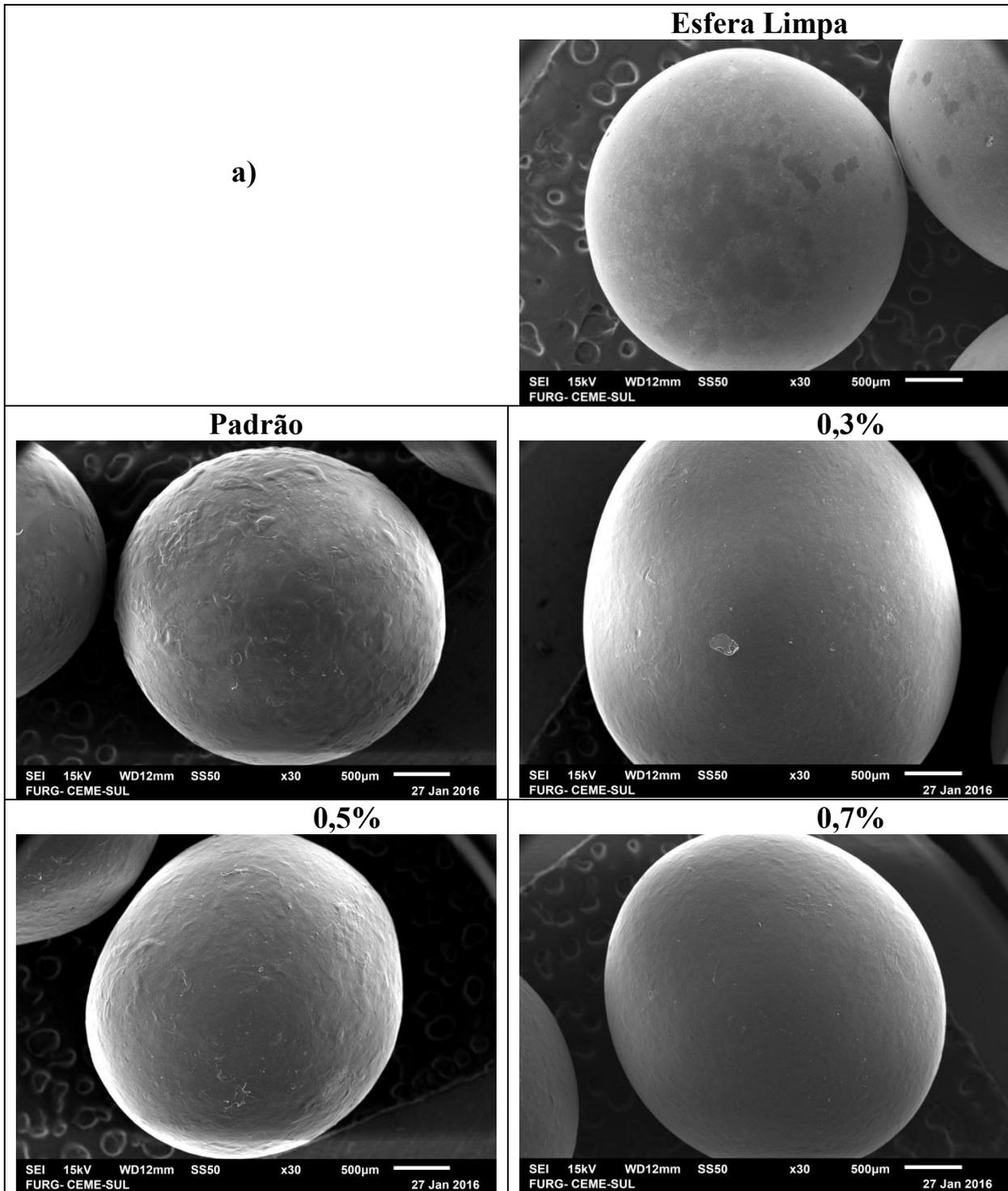
Cabe salientar que, para os ensaios de recobrimento com a temperatura de insuflamento de 70°C, foram apresentadas boas porcentagens de recobrimento, porém, as partículas ao final do processo apresentaram-se ainda molhadas pela suspensão de recobrimento e, como as amostras antes do ensaio de desprendimento das camadas de recobrimento foram colocadas em estufa por 24 h, pode ter aderido esta quantidade de suspensão de recobrimento que molhava as superfícies. Tal fato leva a conclusão que o processo à baixas temperaturas e por um tempo curto não contempla 100% de eficiência, e as partículas teriam que ser submetidas a um outro processo para melhor aderência da suspensão de recobrimento.

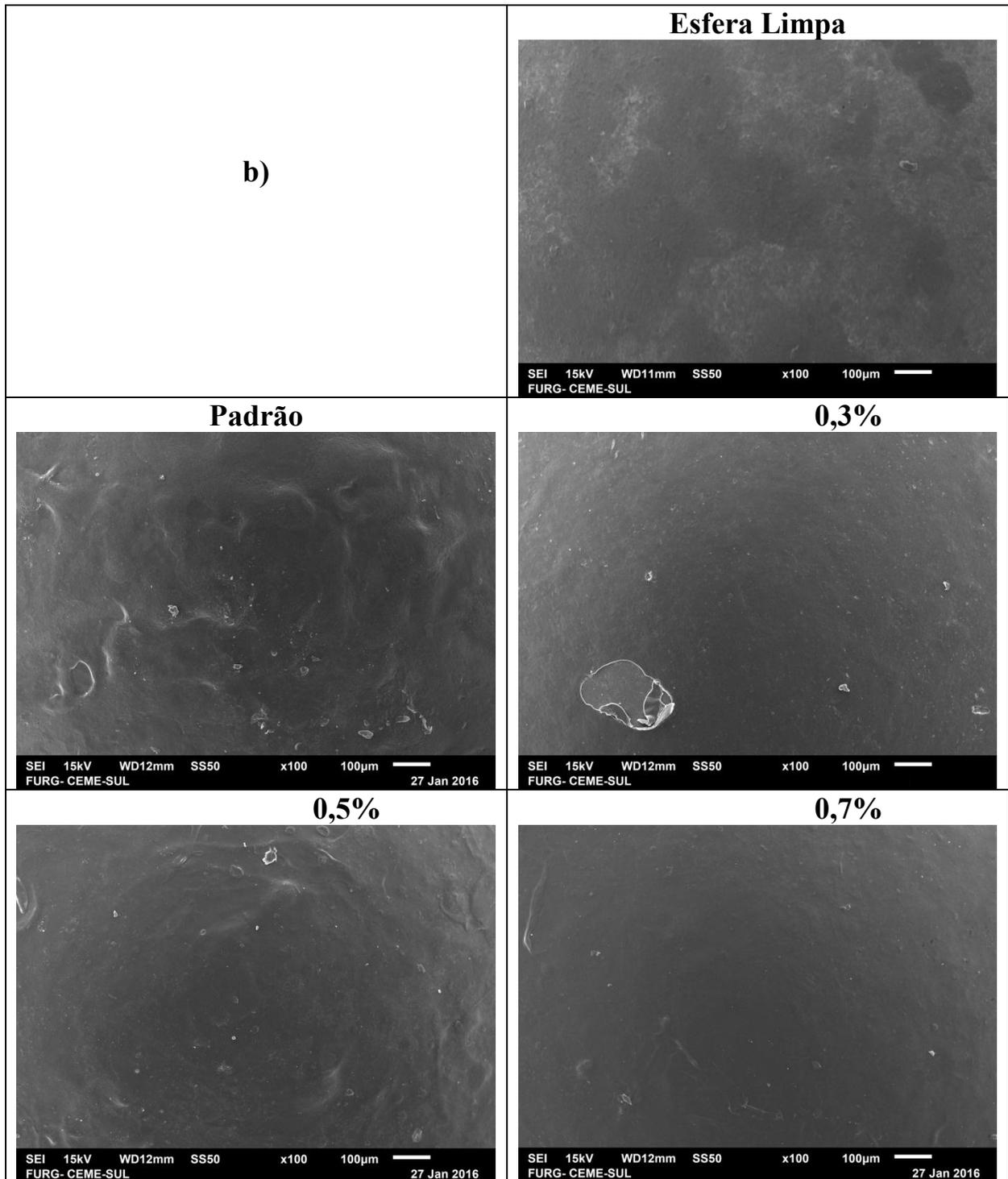
Para temperaturas de insuflamento mais altas, 90°C, o processo de recobrimento ainda apresentou resultados satisfatórios no que tange a quantificação da camada de recobrimento, porém inferiores para maiores concentrações de quitosana na suspensão de recobrimento. Pode-se creditar estes fatos à temperatura mais alta do ar de entrada, o que resultou em uma maior secagem do material de recobrimento, levando a perda da suspensão na forma de pó no leito de jorro. Além disso, temperaturas mais altas geram custos mais altos de processo, o que torna o processo mais oneroso e com rendimentos semelhantes ao anteriormente citados.

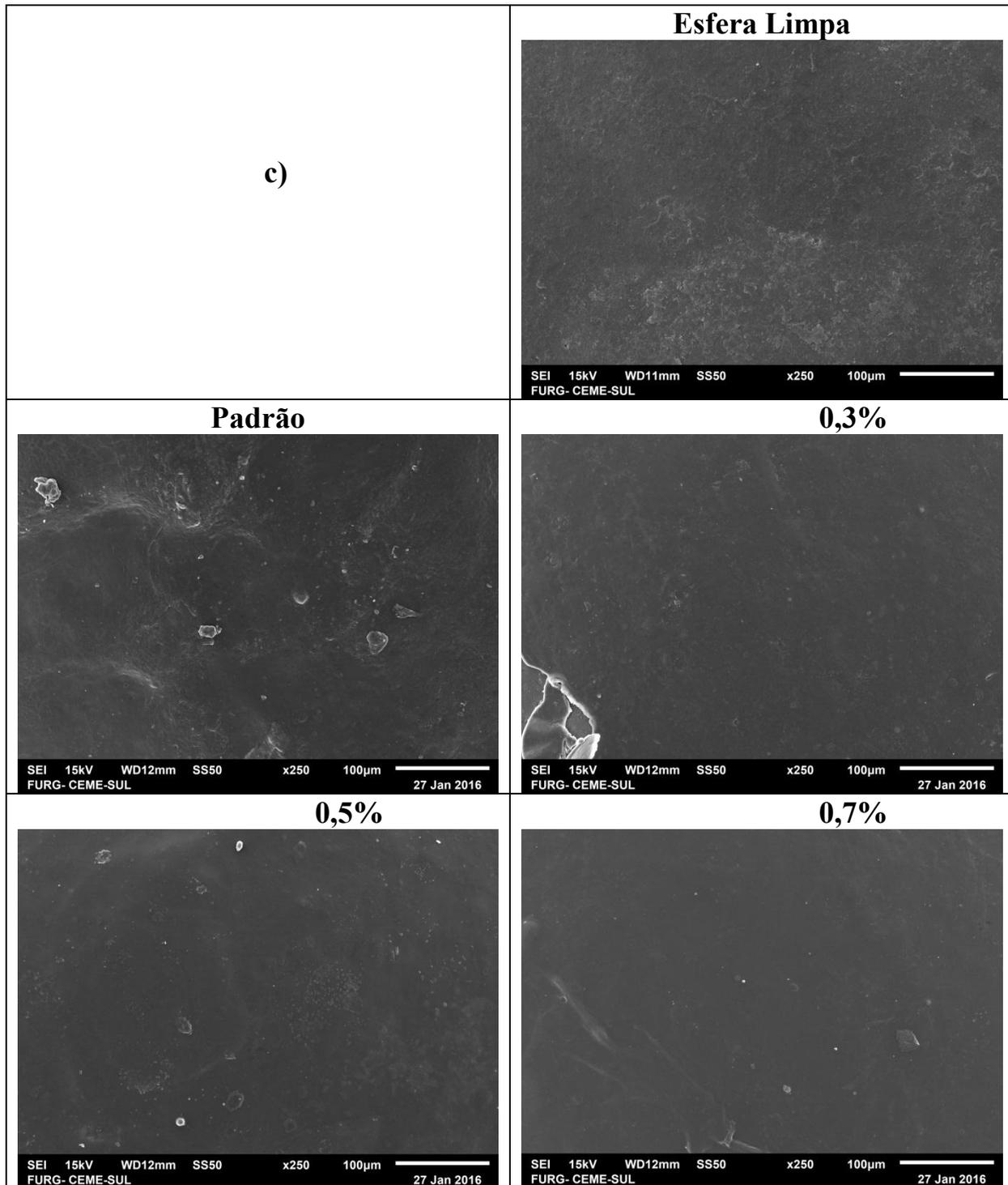
Vieira (2014) recobriu esferas de vidro com diferentes concentrações de quitosana (0,3% e 0,5% m/v) utilizando a técnica *dip coating*, encontrando valores inferiores de massa de quitosana recoberta para todos os métodos de cura utilizados (físico, químico e físico/químico), em ambas concentrações. Para todas as temperaturas do ar de entrada estudadas neste trabalho, as massas de quitosana recoberta nas esferas de vidro foram superiores pelo método de recobrimento em leito de jorro em relação ao recobrimento por *dip coating*, obtendo valores para praticamente todas as condições estudadas de, no mínimo, o dobro da referida massa de quitosana para 100 g de esferas de vidro, demonstrando a potencialidade da utilização do referido processo de recobrimento para posterior aplicação das esferas na adsorção de corantes em leito fixo.

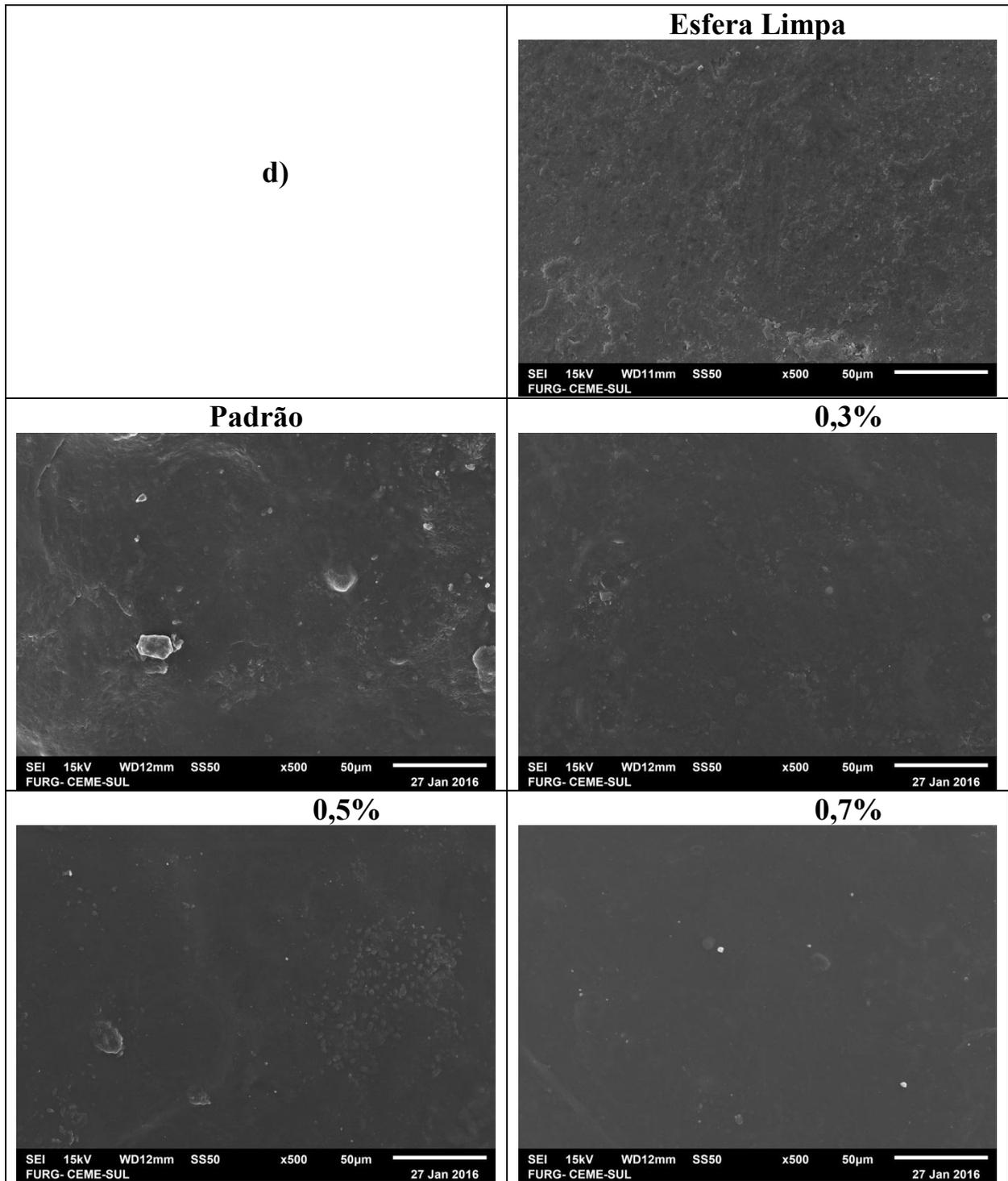
Após o processo de recobrimento, as partículas de vidro com diferentes concentrações de quitosana (Padrão = 0%, 0,3%, 0,5% e 0,7% m/v) com diferentes temperaturas do ar de entrada (70, 80 e 90°C), foram submetidas a análise qualitativa através das imagens obtidas por MEV, conforme exposto nas Figuras 15, 16 e 17.

**Figura 15** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada ( $\times 30$ ), (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ).

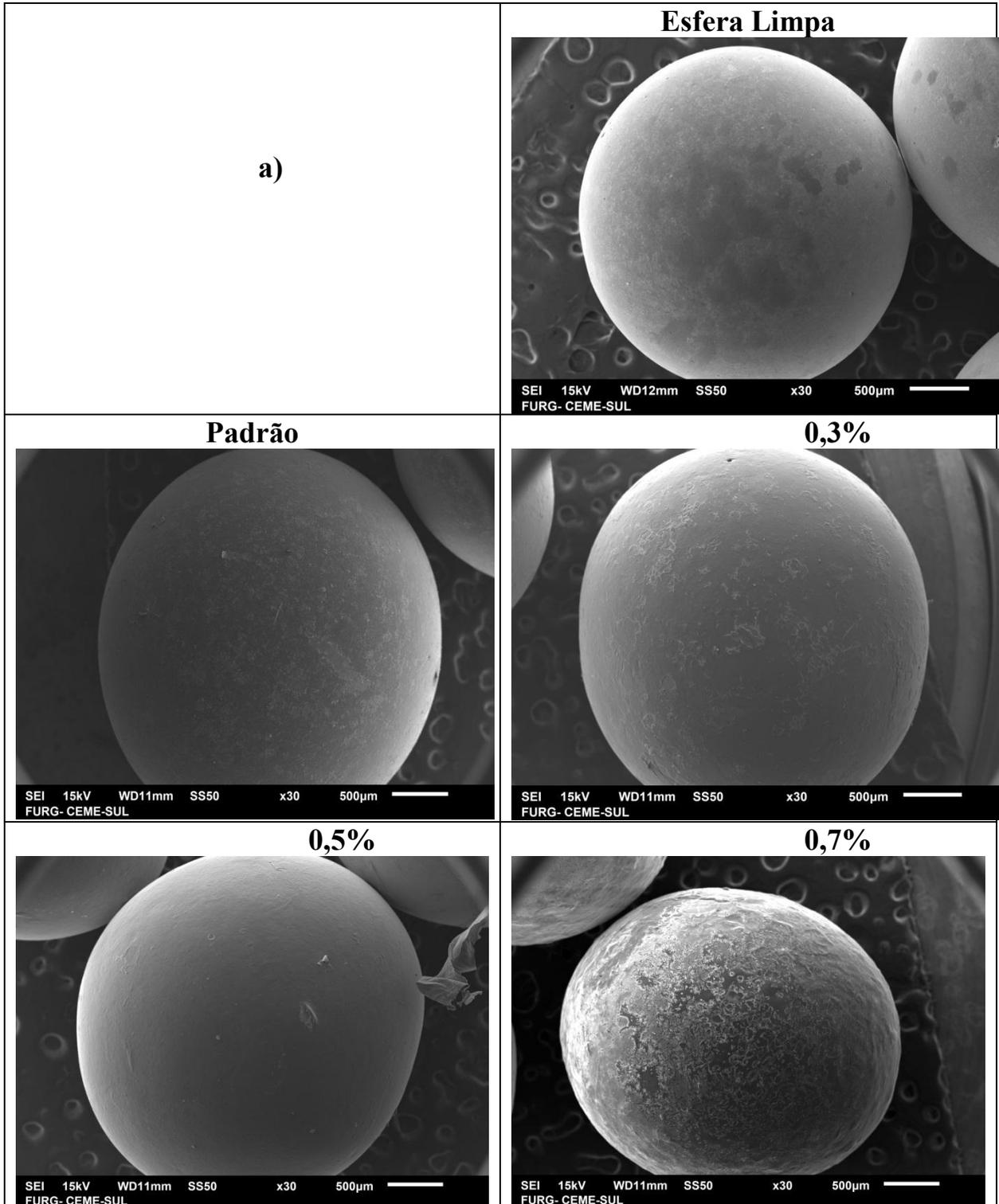


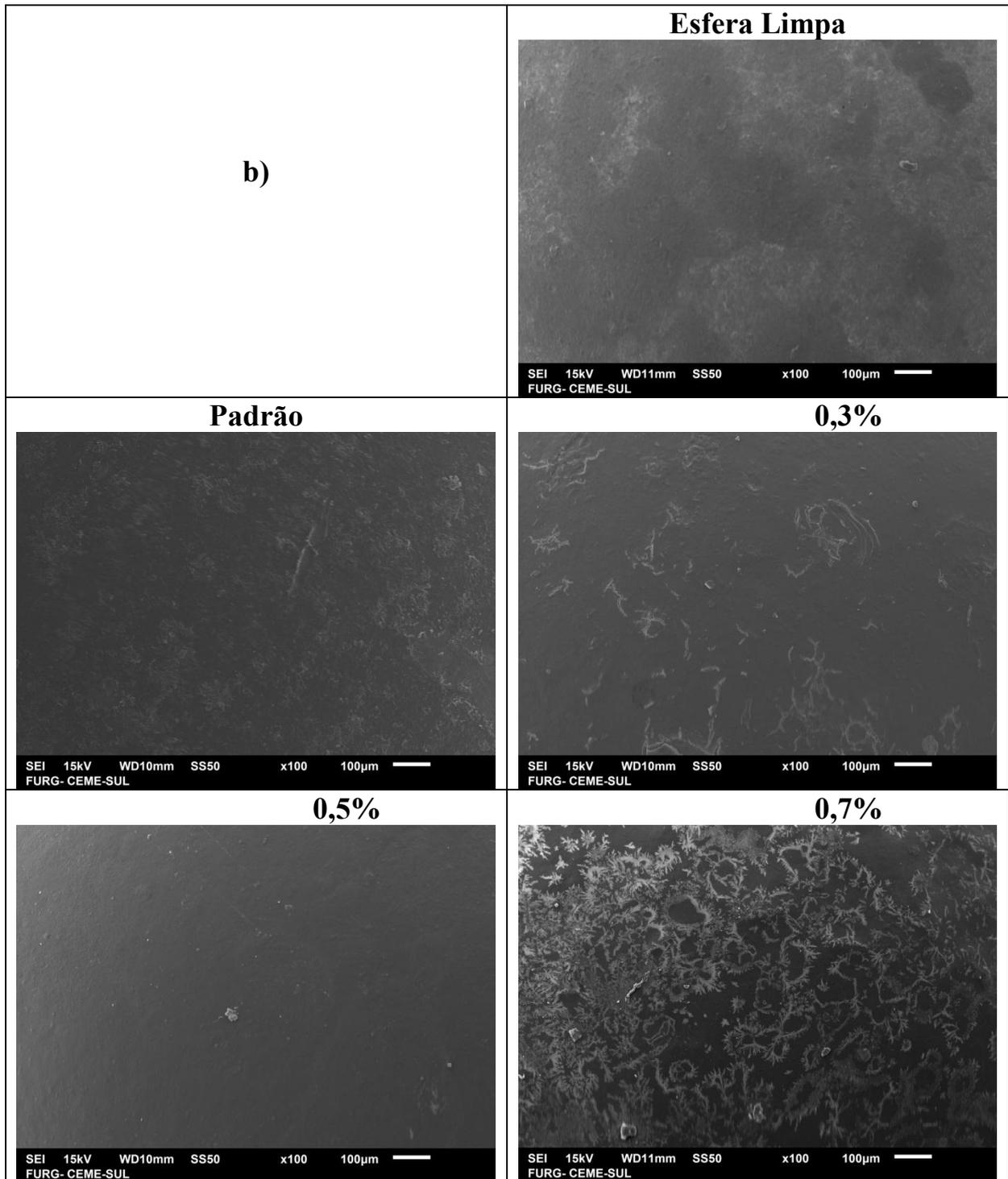


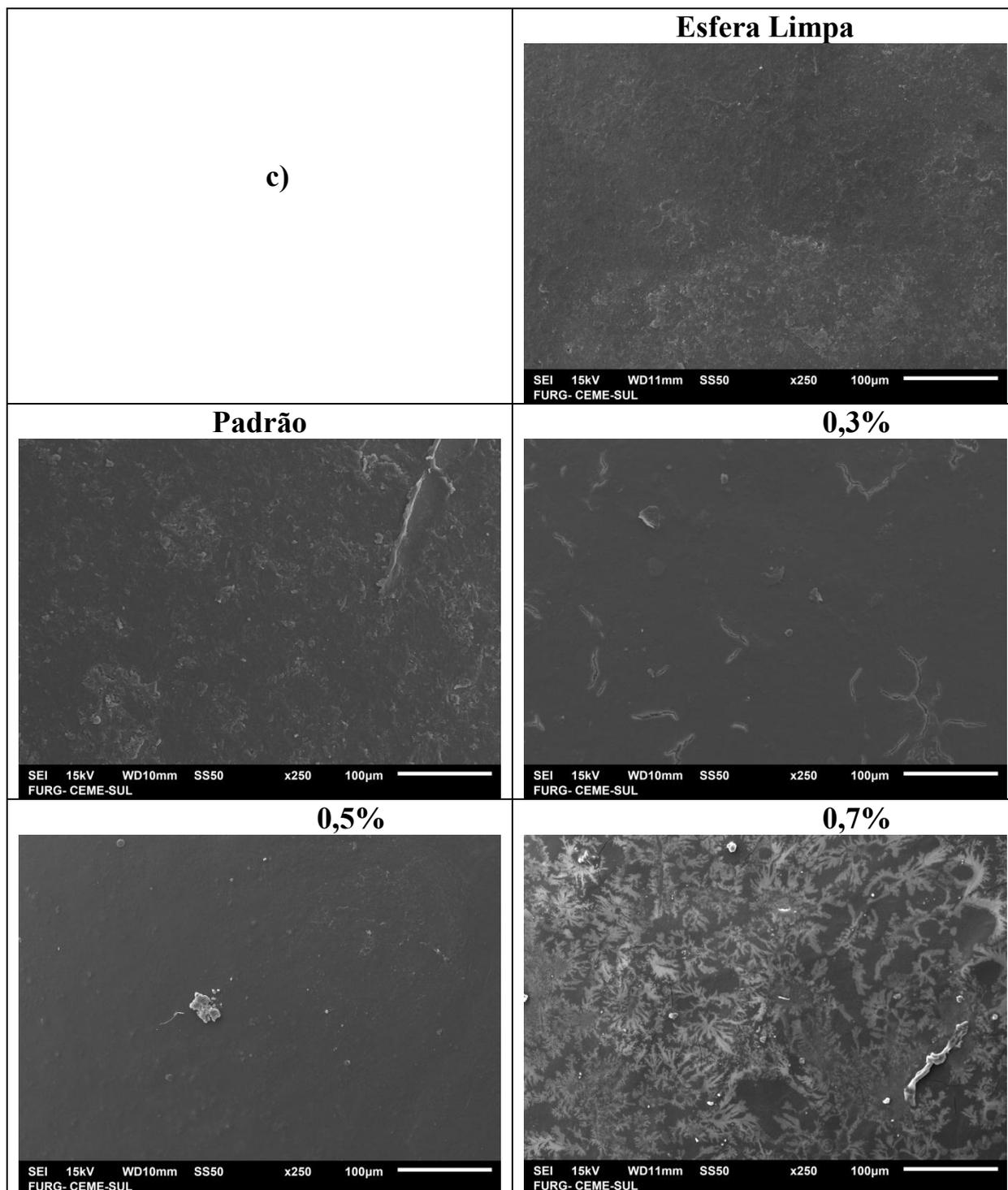


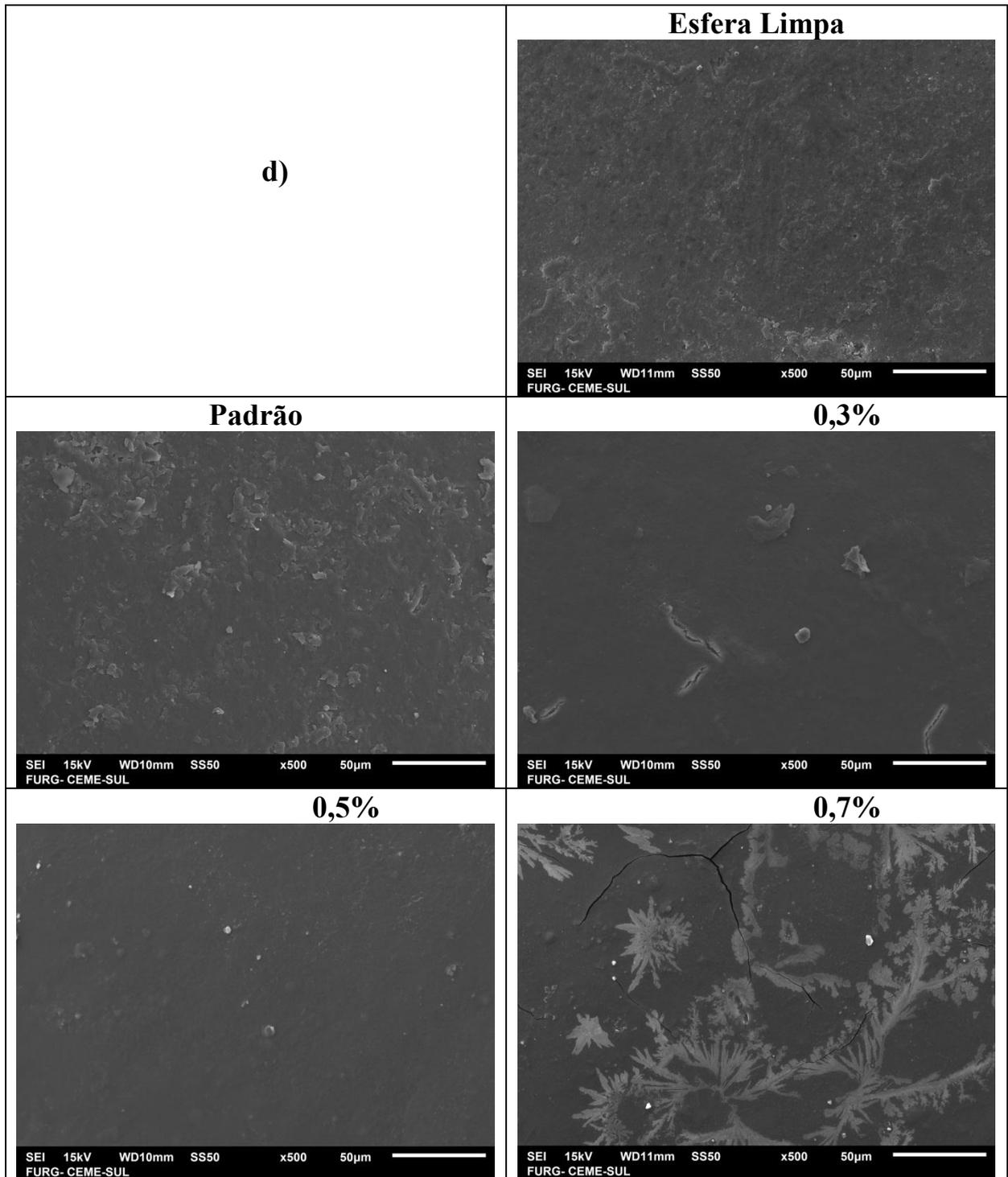


**Figura 16** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada ( $\times 30$ ), (b), (c), (d), superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ )

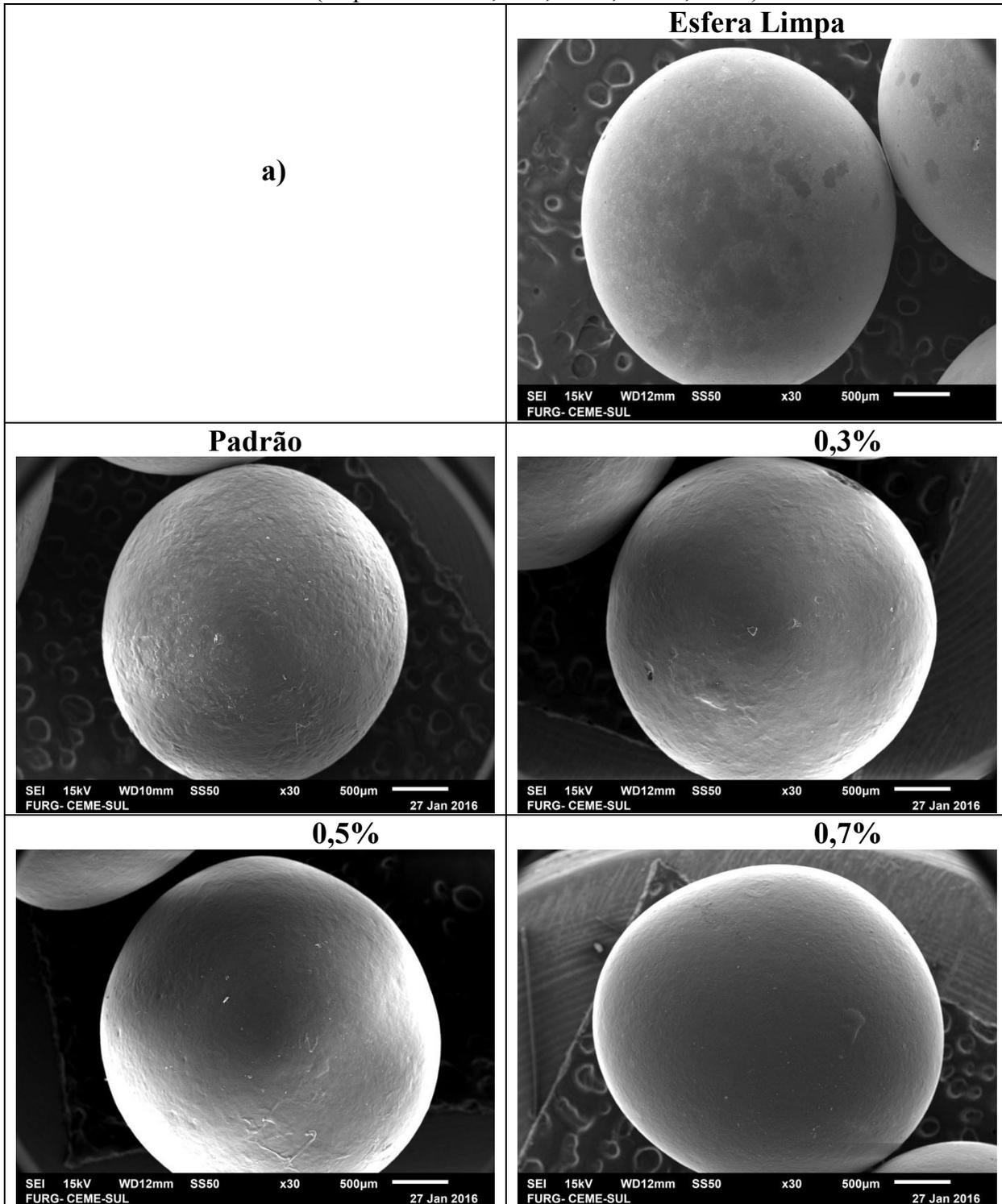


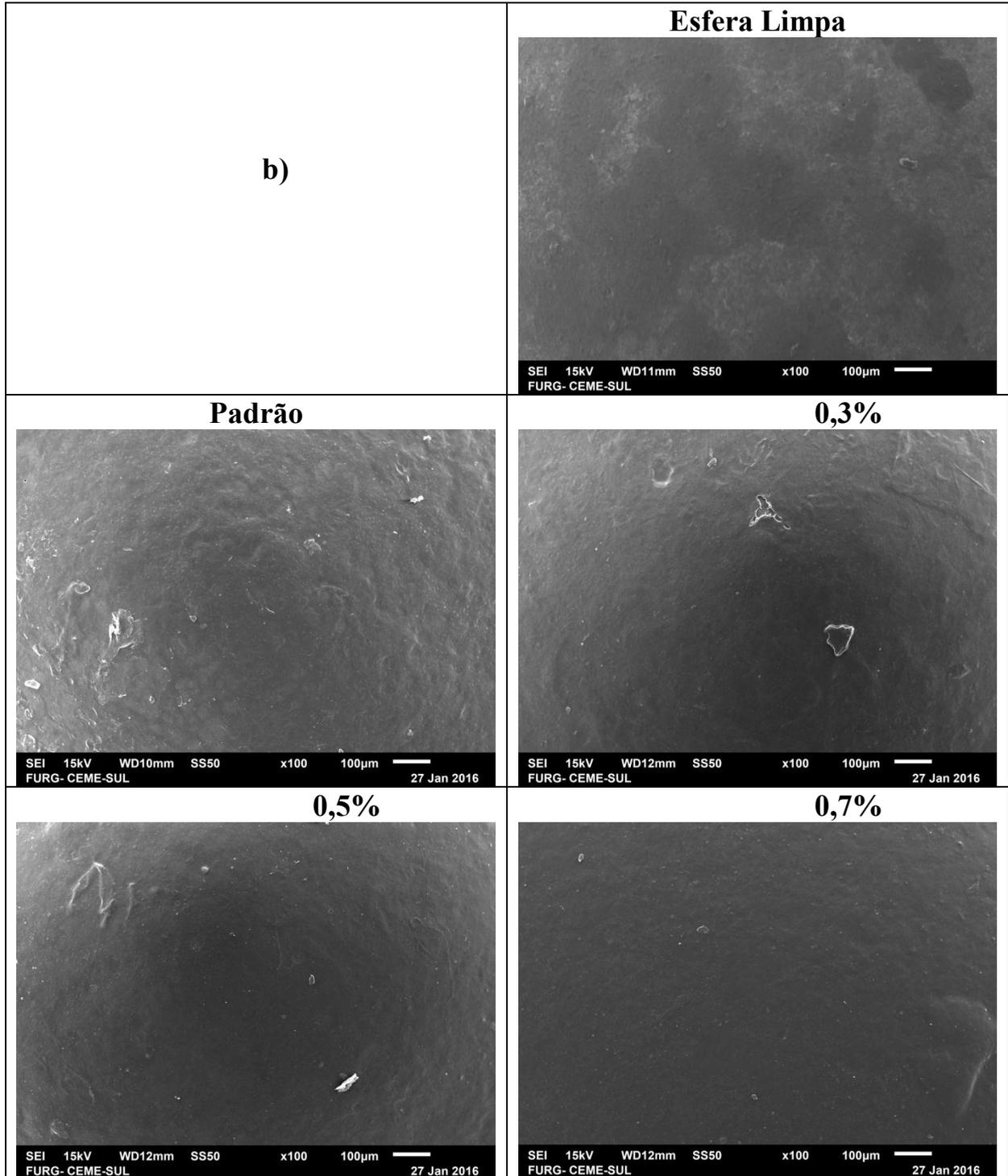


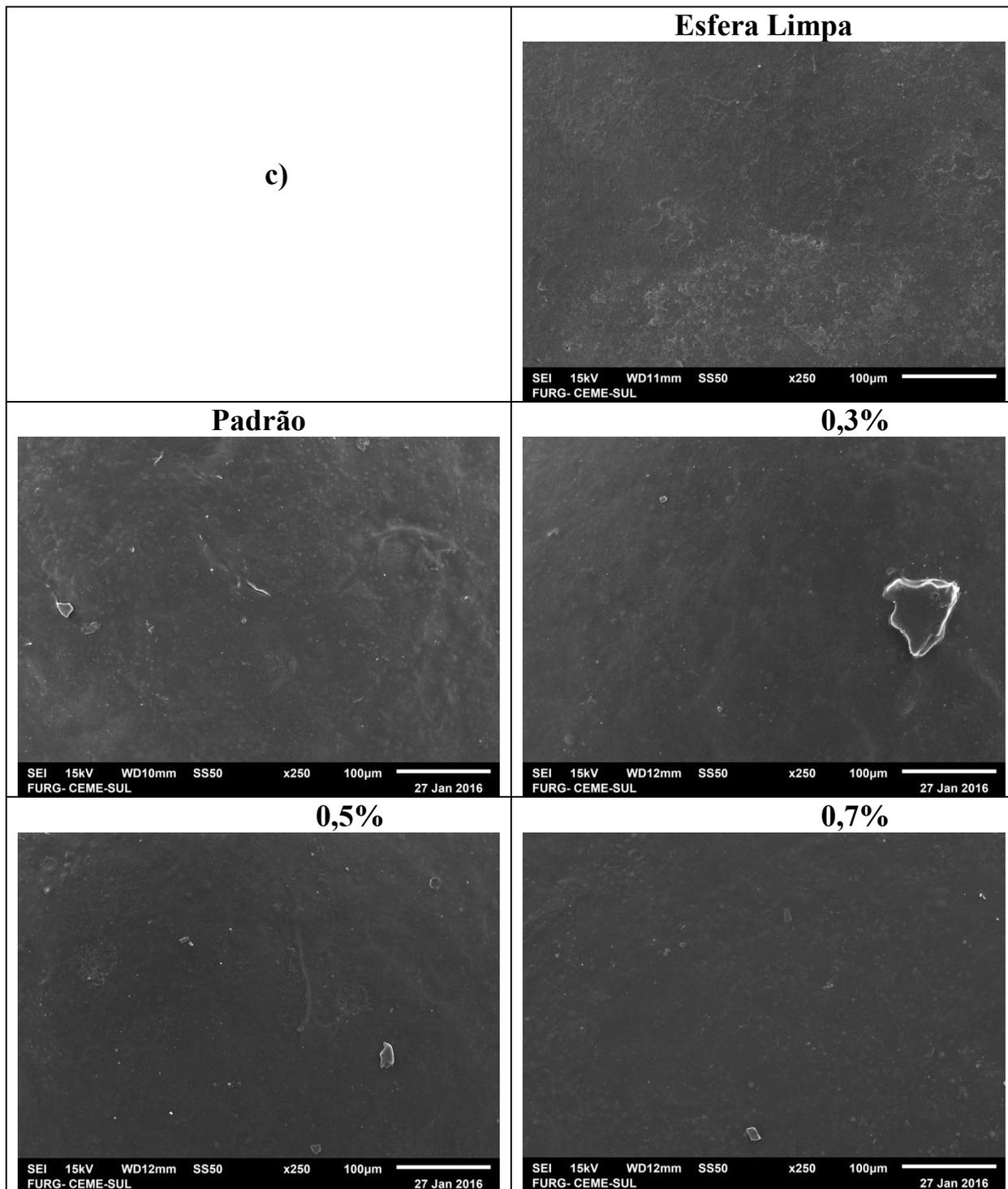


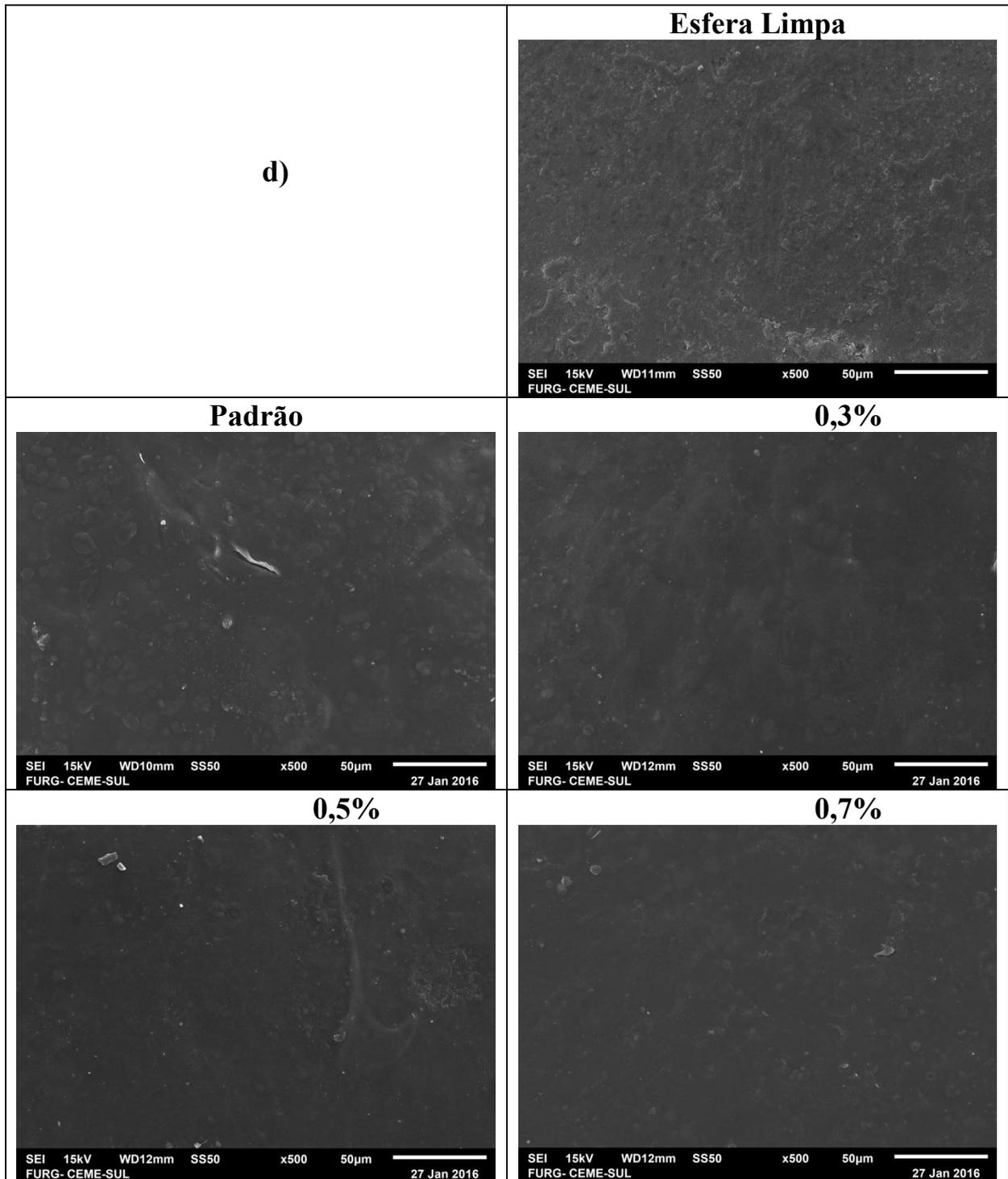


**Figura 17** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro com temperatura do ar de entrada de 90°C: (a) esfera isolada (×30), (b), (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente, ×50, ×100, ×250, ×500).









Pode-se observar nas Figuras 15, 16 e 17 que a quitosana formou uma camada homogênea sobre a superfície das esferas de vidro. Além disso, pode-se observar na Figuras 16(b), 16(c) e 16(d) que, para a maior concentração de quitosana da suspensão de recobrimento (0,7% m/v), a superfície apresenta cavidades e protuberâncias, e que para as demais temperaturas estudadas, esta característica nas esferas recobertas não foi observado.

Tais características de textura são adequadas para fins de adsorção de acordo com Dotto et al. (2012).

#### 5.4.1. Determinação da Eficiência do Processo de Recobrimento

A eficiência do recobrimento ( $\eta$ ) foi avaliada a partir da razão entre o crescimento obtido experimentalmente e o crescimento teórico. Para tanto, foram avaliadas as eficiências dos processos de recobrimento das duas suspensões com maiores concentrações de quitosana (0,5 e 0,7% m/v).

A Tabela 5 apresenta os valores de eficiência do processo de recobrimento para as concentrações de 0,5% e 0,7% m/v de quitosana para as temperaturas do ar de entrada de 70°C, 80°C e 90°C.

**Tabela 5** – Eficiência do processo de recobrimento para as concentrações de 0,5% e 0,7% (m/v) de quitosana para as temperaturas do ar de entrada no jorro de 70°C, 80°C e 90°C.

Temperatura	$\eta$ (%)	$\eta$ (%)
	(0,5% m/v quitosana)	(0,7% m/v quitosana)
70°C	56,93%	59,43%
80°C	63,40%	66,07%
90°C	54,96%	53,30%

Analisando os dados expostos na Tabela 5, pode-se observar que os valores mais altos de eficiência ficaram acima de 60%. Os maiores valores de eficiência foram observados para ambas concentrações de quitosana analisadas na temperatura do ar de entrada de 80°C. Segundo Marques (2007), a faixa considerada satisfatória na área industrial para valores de eficiência é acima de 65%, sendo que o único processo que apresentou valor acima deste foi para concentração de quitosana de 0,7% (m/v) e temperatura do ar de entrada de 80°C. Porém, para a mesma temperatura e 0,5% (m/v) de concentração de quitosana, o valor encontrado ficou muito próximo ao satisfatório para aplicações industriais.

Quando comparado com o processo de recobrimento *dip coating*, os valores de eficiência utilizando a técnica de leito de jorro foram superiores. De acordo com Vieira (2014), o rendimento máximo do recobrimento encontrado para todas as concentrações de quitosana e métodos de cura estudados foi de 47,7%. Quando comparado com os valores apresentados na Tabela 5, pode-se observar que, de acordo com a técnica de recobrimento

utilizada neste trabalho, a eficiência mínima encontrada foi de 53,3%, atingindo valores máximos acima de 65%, demonstrando que a técnica do leito de jorro é mais eficiente, no que refere-se ao recobrimento de partículas, que a técnica tradicional utilizada.

#### 5.5. MASSA ESPECÍFICA DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO

Para a determinação da massa específica das suspensões de recobrimento, foram considerados os melhores tratamentos, tanto quantitativos quanto qualitativos, pois foram as esferas que foram utilizadas no processo posterior, ou seja, na adsorção de corantes em leito fixo. Dessa forma, determinou-se as massas específicas das suspensões de recobrimento com 0,5% e 0,7% m/v de quitosana. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores da massa específica das suspensões de recobrimento

<b>Suspensão de Recobrimento</b>	<b>Massa específica (g cm<sup>-3</sup>)</b>
0,5% (m/v) de quitosana	0,8835
0,7% (m/v) de quitosana	0,8871

Pode-se observar, com os dados expostos na Tabela 6, que as suspensões de recobrimento apresentaram massas específicas muito próximas, isso se deve ao fato das soluções serem diluídas para permitir a atomização das referidas no processo de recobrimento.

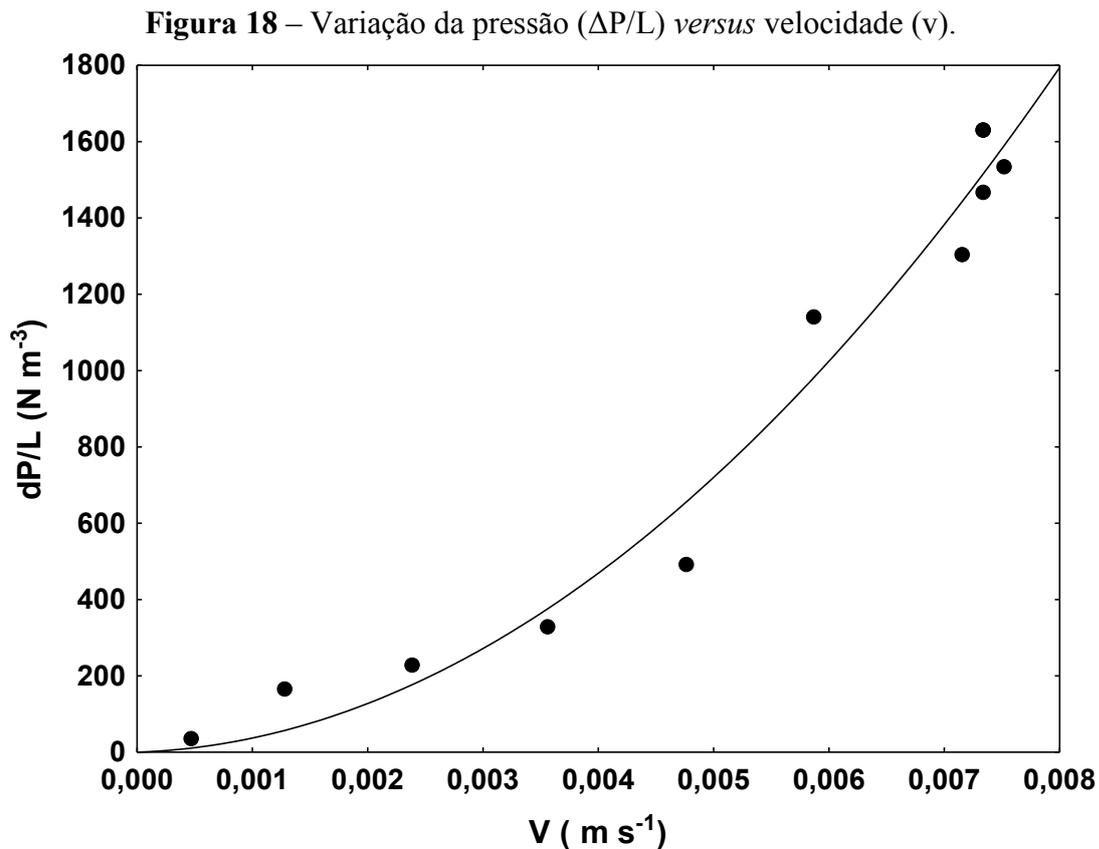
#### 5.6. CARACTERIZAÇÃO DA COLUNA DE LEITO FIXO

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 7.

**Tabela 7** – Parâmetros para a determinação da constante de permeabilidade do leito.

Propriedade	Valor
Temperatura, T (°C)	20
massa específica*, $\rho_{\text{água}}$ (kg m <sup>-3</sup> )	998,23
massa específica*, $\rho_{\text{ar}}$ (kg m <sup>-3</sup> )	1,206
viscosidade*, $\mu_{\text{água}}$ (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$1,005 \times 10^{-3}$
diâmetro do leito, D (m)	0,034
comprimento do leito, L (m)	0,30
diâmetro da partícula, Dp (m)	0,003
porosidade do leito, $\epsilon$ (adimensional)	0,378

\*Fonte: GEANKOPLIS (1993).



**Tabela 8** – Parâmetros de ajuste da correlação de Forcheimer para a coluna de leito fixo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
$\mu/k$ (Pa s m <sup>-2</sup> )	$1,03 \times 10^4$
$c/\sqrt{k}$ (m <sup>-1</sup> )	$2,7 \times 10^7$
$R^2$	0,98
$EMR$ (%)	7,6

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 11). A Figura 18 apresenta o gráfico da variação da pressão versus velocidade do fluido. Pode-se observar na Tabela 8 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 ( $k$ ) experimental do leito, a qual foi de  $9,7 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>.

## 5.7. ENSAIOS DINÂMICOS DE ADSORÇÃO

### 5.7.1. Efeito do Tipo de Corante e do pH

As partículas de vidro recobertas com quitosana nas concentrações de 0,5% e 0,7% (m/v) obtidas pelo processo de recobrimento em leito de jorro, foram utilizadas para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e reativo preto 5 em coluna de leito fixo, em diferentes condições de pH (3,0 e 6,0). O desempenho da coluna de leito fixo para cada um dos corantes foi avaliado pelas curvas de ruptura, nas quais, foram consideradas as características de operação, como o tempo total de fluxo ( $t_{total}$ ), volume de efluentes ( $V_{ef}$ ), a massa total de corante adsorvido ( $m_{ad}$ ), capacidade máxima da coluna ( $q_{eq}$ ) e a massa total de corante alimentada ( $m_{total}$ ).

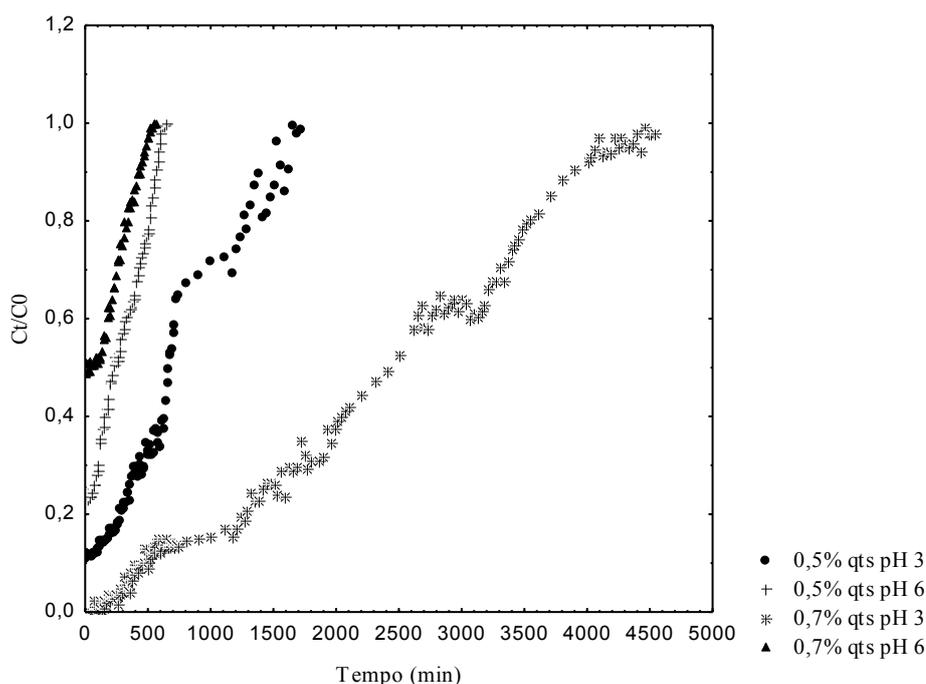
As curvas de ruptura para as diferentes quantidades de massa presentes no leito fixo para o corante amarelo tartrazina para as diferentes condições de pH estão apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21, e os efeitos quantitativos sobre os parâmetros anteriormente citados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Características de operação para a adsorção do corante amarelo tartrazina por esferas recobertas com quitosana em concentração 0,5% e 0,7% (m/v) em coluna de leito fixo.

Exp (n°)	Concentração de quitosana	$m_{qts}$ (g) **	pH	$t_{total}$ (h)	$m_{ad}$ (mg)	$q_{eq}$ (mg/g)	$m_{total}$ (mg)	R (%)	ZTM
1	0,5%	0,60	3	34,0	117,7	198,7	231,9	50,7	8,0
2	0,5%	0,60	6	6,7	18,8	31,7	49,1	38,3	8,0
3	0,7%	0,75	3	75,7	271,6	361,1	516,2	52,6	7,5
4	0,7%	0,75	6	6,8	13,6	18,1	48,1	28,2	8,0

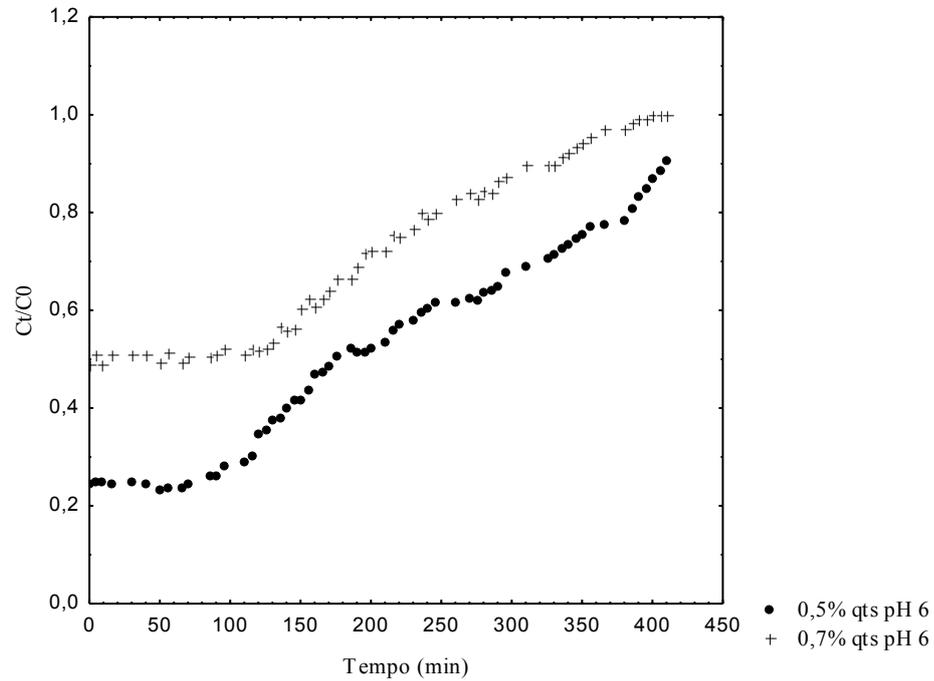
\*\*  $m_{qts}$  = massa de quitosana no leito fixo,  $t_{total}$  = tempo total de fluxo,  $m_{ad}$  = massa total de corante adsorvido,  $q_{eq}$  = capacidade máxima da coluna,  $m_{total}$  = massa total de corante alimentada.

**Figura 19** – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina para as diferentes quantidades de quitosana presente no leito e diferentes condições de pH estudadas.

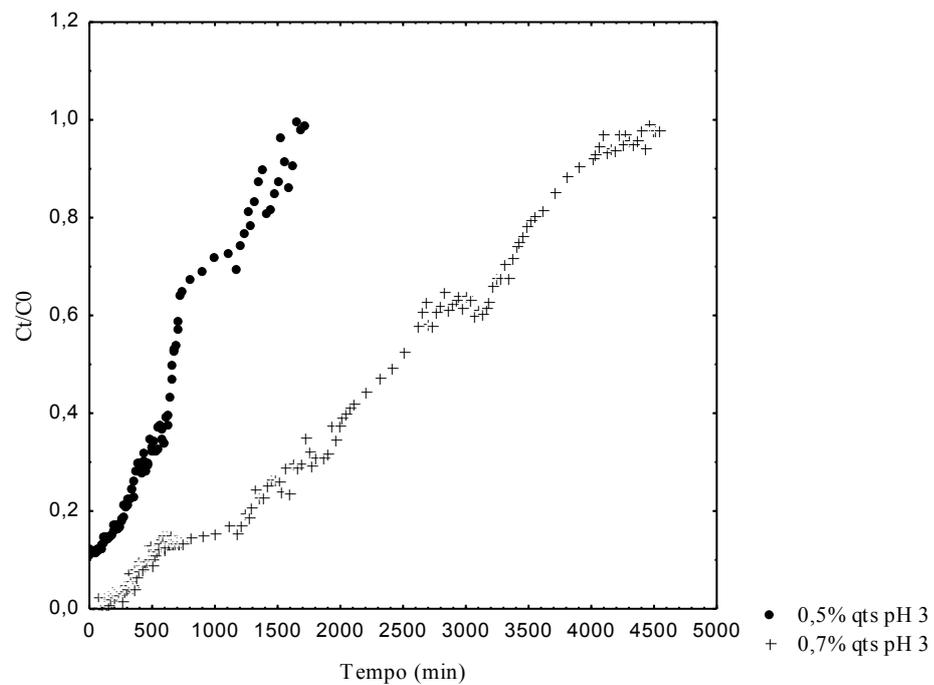


Como pode-se observar na Figura 19, para as diferentes condições de pH, houve um comportamento distinto das curvas de ruptura, ou seja, para pH 6 observou-se um comportamento semelhante para ambas quantidades de quitosana presentes no leito, assim como um comportamento diferenciado destes para o pH 3, o que já era esperado, pois na condição ácida, há a interação física e eletrostática entre a quitosana e o corante empregado. As Figuras 20 e 21 mostram as curvas de ruptura para as condições de pH 6 e de pH 3 para as diferentes quantidades de quitosana presentes no leito fixo.

**Figura 20** – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina na condição de pH 6 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite.



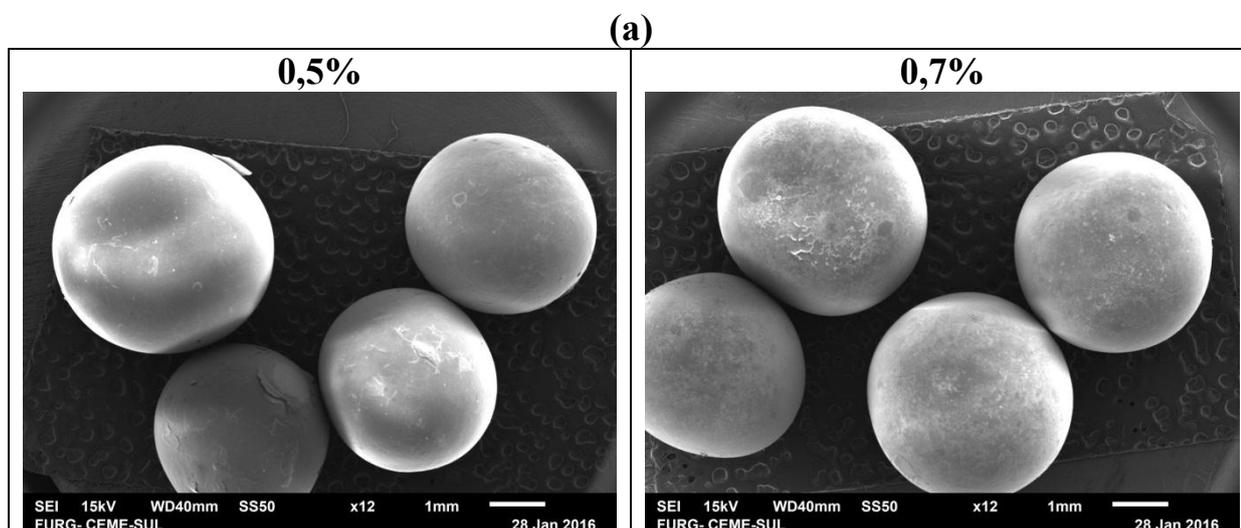
**Figura 21** – Curvas de ruptura para o corante amarelo tartrazina na condição de pH 3 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leite.



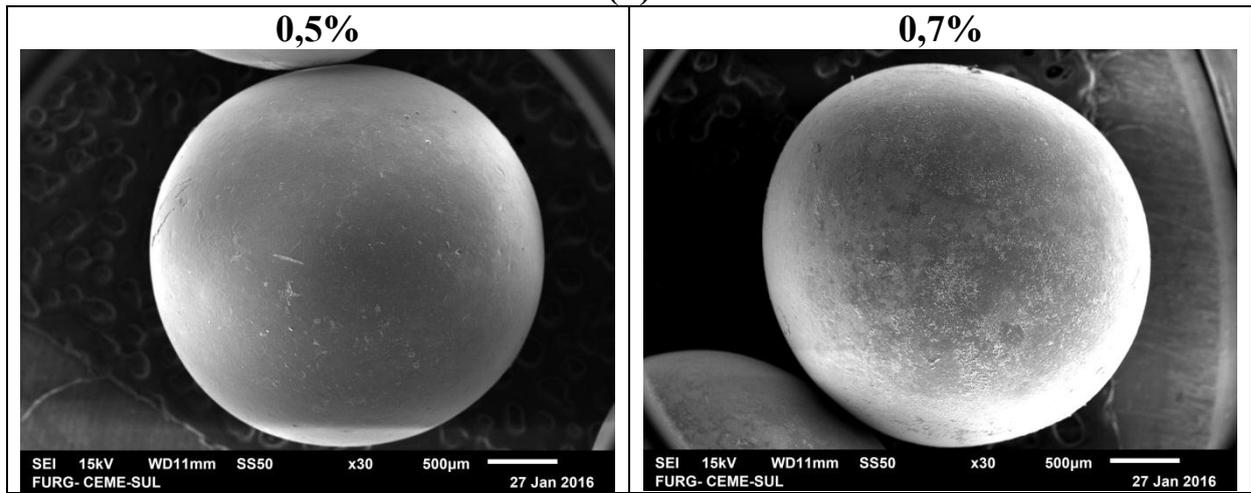
Analisando os resultados obtidos para o corante amarelo tartrazina expostos na Tabela 9, pode-se observar que ao passar o pH de 6 para 3, houve um aumento considerável em termos de capacidade máxima da coluna. Para a concentração de 0,5% (m/v) de quitosana para as esferas recobertas, houve um acréscimo de mais de 600% na capacidade máxima da coluna enquanto que, para a concentração de 0,7% de quitosana para as esferas recobertas, houve um aumento ainda maior desta capacidade, que foi de quase 2000%. Como consequência disso, o volume de efluente, a massa total de corante adsorvido foram maiores. Este comportamento pode ser explicado com base no mecanismo de interação entre o corante e a quitosana, em condições ácidas os grupos amino da quitosana estão protonados e o corante, neste caso específico, o amarelo tartrazina encontra-se negativamente carregado (DOTTO; PINTO, 2011; PICCIN et al., 2011; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Com isto, ocorre a interação eletrostática entre as cargas opostas. O corante amarelo tartrazina possui estrutura química com três sítios ativos disponíveis para interagir com grupos amino protonados da quitosana, desta forma, a sua adsorção é facilitada, levando a um melhor desempenho na coluna.

Após a realização do processo de adsorção do corante amarelo tartrazina por esferas de vidro recobertas com quitosana, realizou-se a análise qualitativa das esferas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as imagens obtidas para cada condição estudada encontram-se nas Figuras 22 e 23.

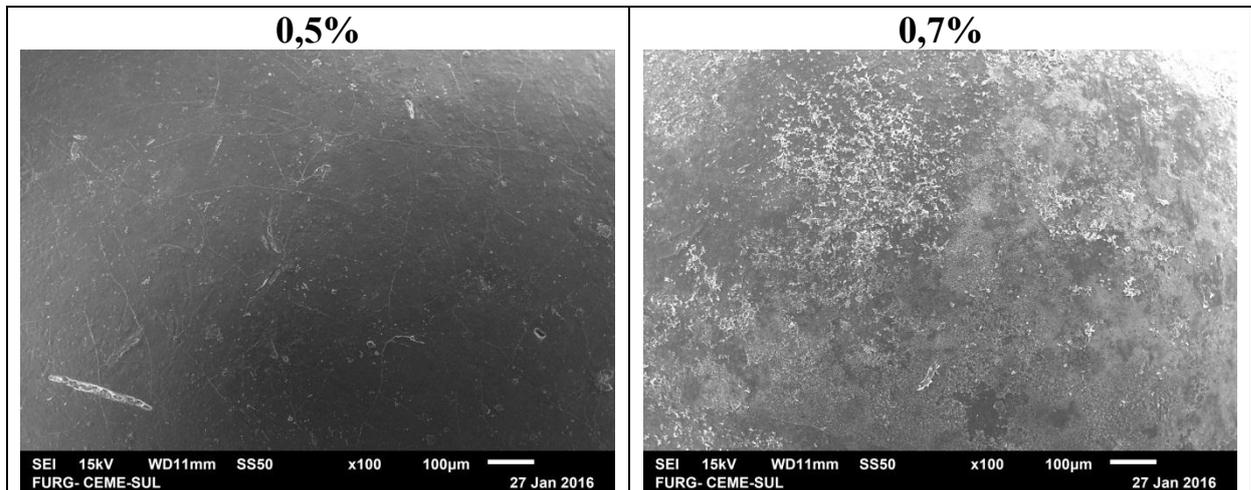
**Figura 22** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro adsorvidas pelo corante amarelo tartrazina em pH 6: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 12$ ,  $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ).



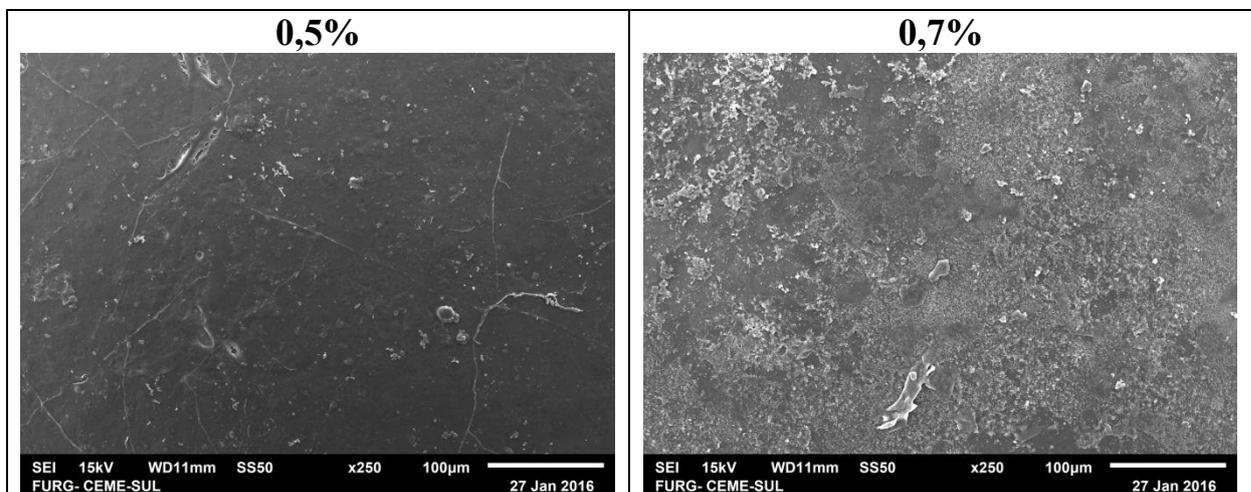
(b)



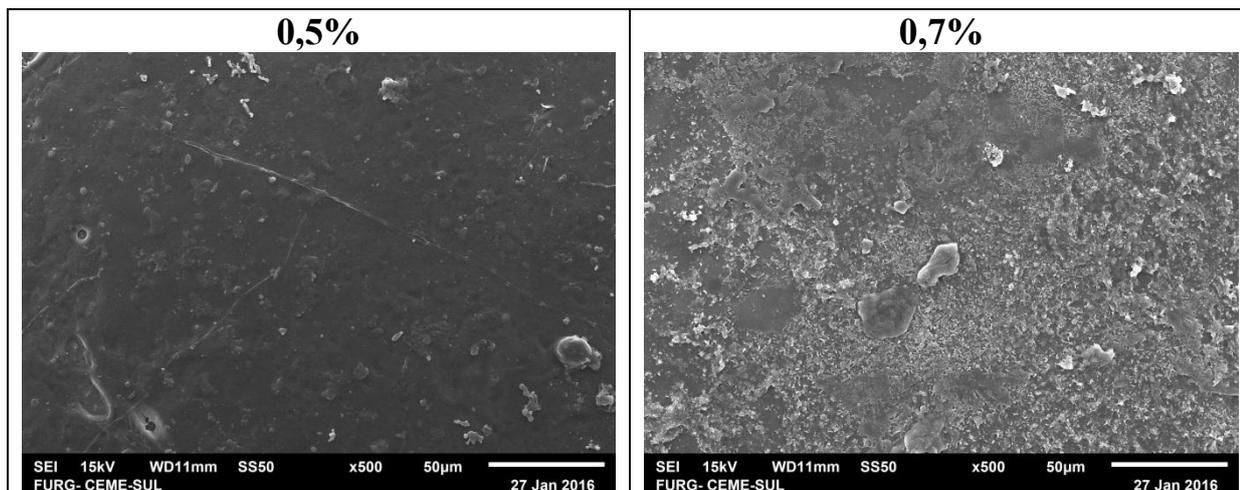
(c)



(d)

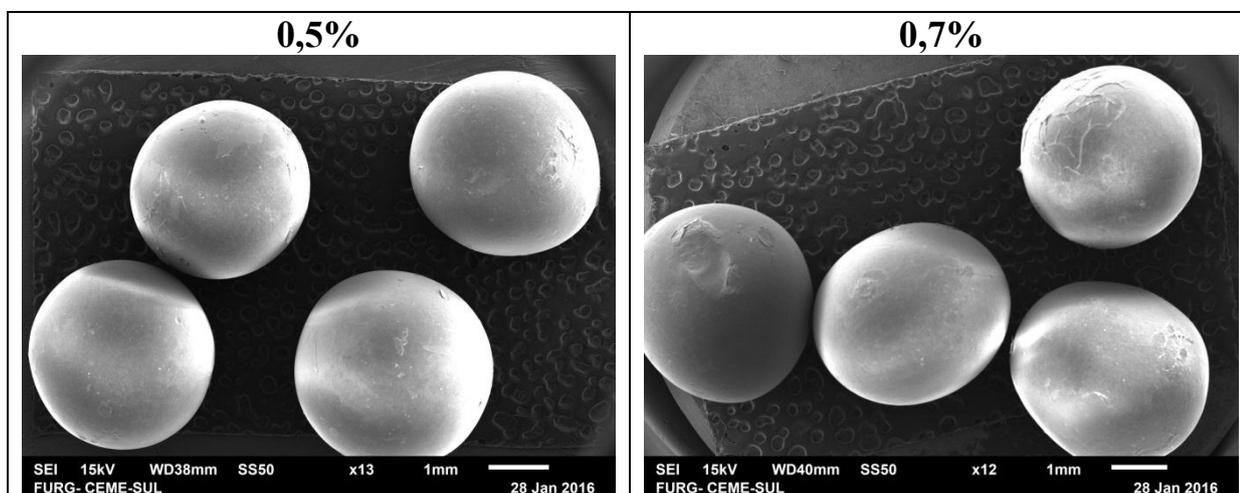


(e)

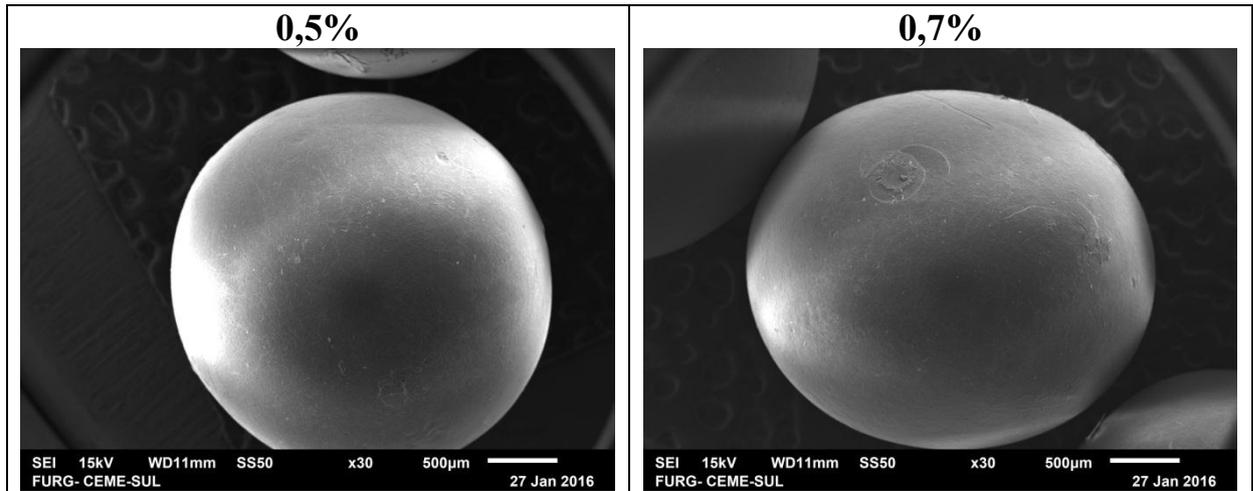


**Figura 23** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro adsorvidas pelo corante amarelo tartrazina em pH 3: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 10$ ,  $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ).

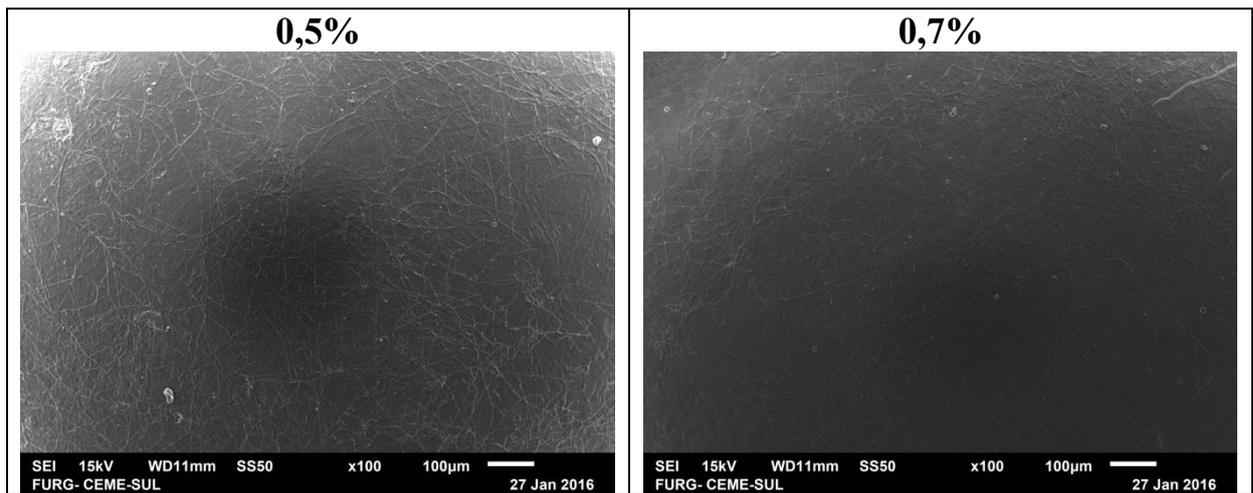
(a)



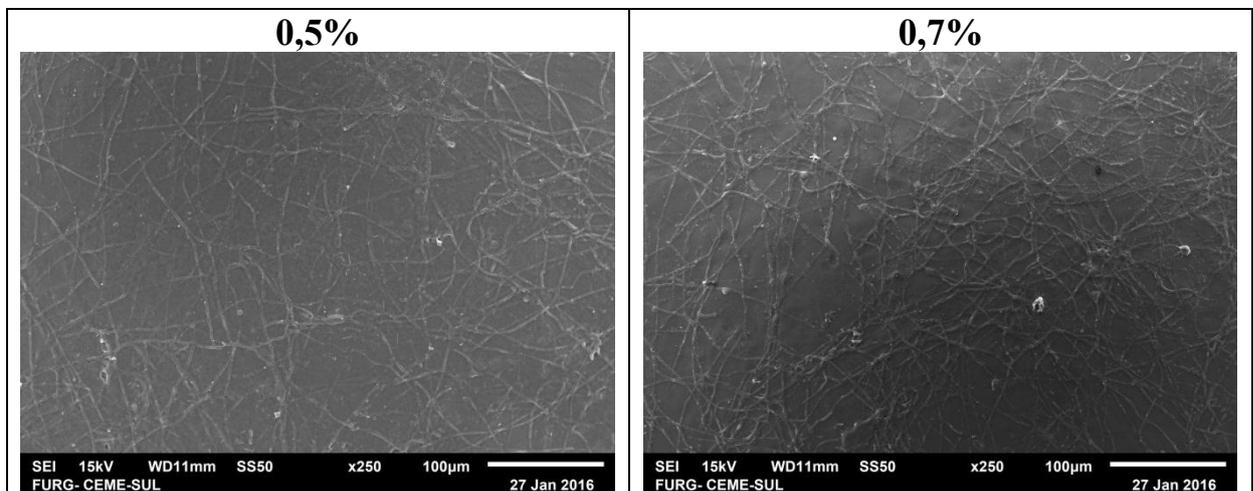
(b)



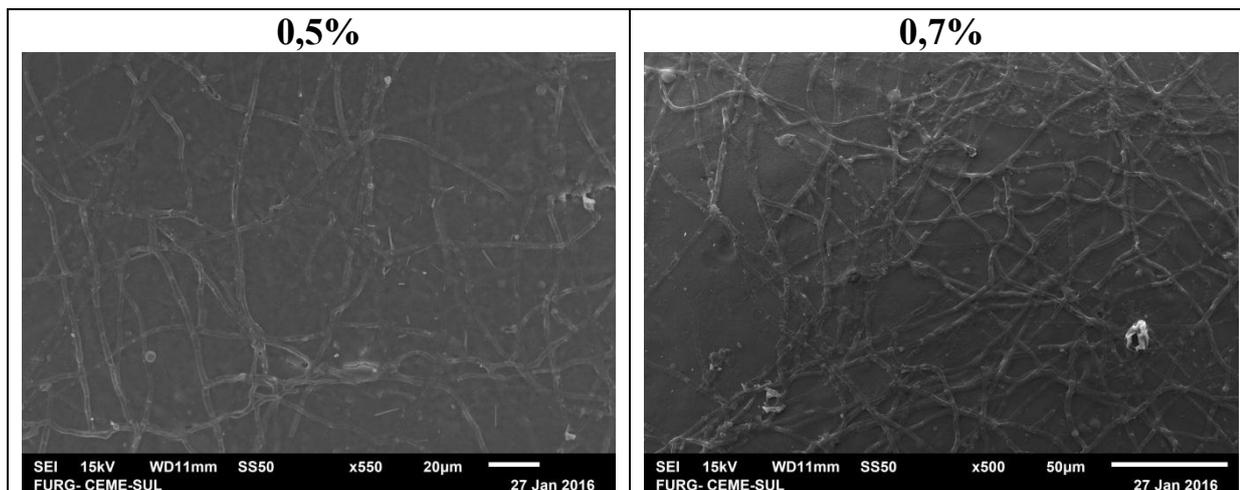
(c)



(d)



(e)



Pode-se observar nas figuras 19, 20 e 21 que, para as condições de pH estudadas para o corante amarelo tartrazina, houve a remoção do referido corante por adsorção pela quitosana presente na coluna do leito fixo. Em termos qualitativos, pode-se constatar a formação de uma rede entre a quitosana e o corante para o pH 3 (Figura 23), indicando que houve uma interação química entre eles, para ambas as concentrações de quitosana presentes nas esferas recobertas. Para a condição de pH 6 (Figura 22), tal rede não foi observada, pois nesta faixa de pH ocorre apenas a fisissorção entre o corante e a quitosana, não havendo uma interação química entre os referidos e, sendo assim, há ausência da rede formada em pH 3.

Neste estudo, utilizou-se outro corante de características distintas, no caso o reativo preto 5 para evidenciar a influência das esferas de vidro recobertas com diferentes concentrações de quitosana em leito de jorro na adsorção do referido corante. Por ser um corante descartado nos efluentes das indústrias têxtil de alto impacto ambiental, justificou-se a utilização deste.

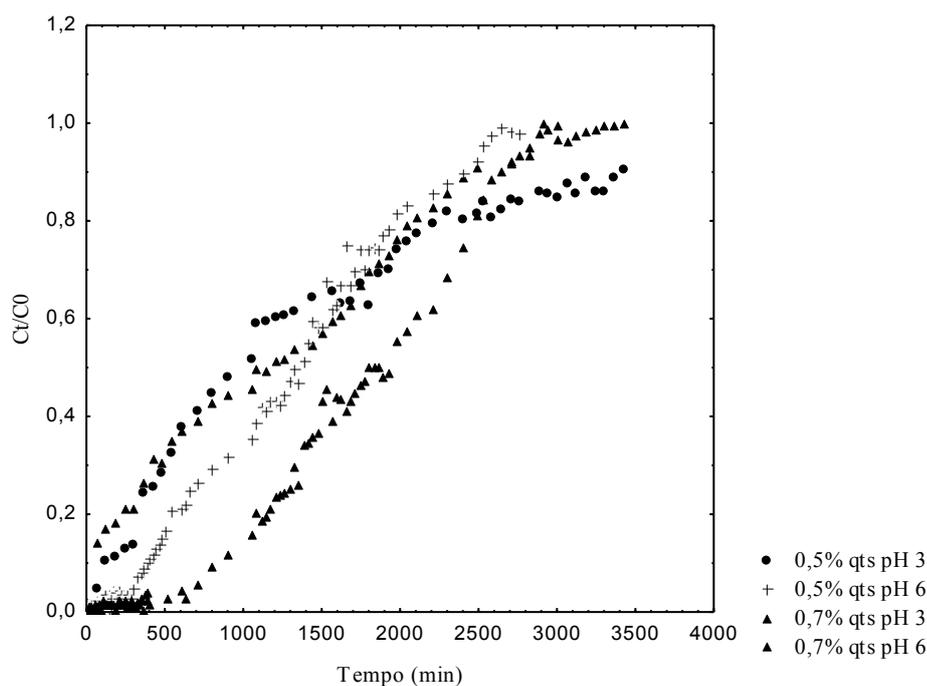
As curvas de ruptura para as esferas de vidro com diferentes concentrações de quitosana presentes no leito fixo para o corante reativo preto 5 para as diferentes condições de pH estão apresentadas nas Figuras 24, 25, 26 e os efeitos quantitativos sobre os parâmetros anteriormente citados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Características de operação para a adsorção do corante reativo preto 5 por esferas recobertas com quitosana em concentração 0,5% e 0,7% (m/v) em coluna de leito fixo.

Exp (n°)	Concentração de quitosana	$m_{qts}$ (g) **	pH	$t_{total}$ (h)	$m_{ad}$ (mg)	$q_{eq}$ (mg/g)	$m_{total}$ (mg)	R (%)	ZTM
1	0,5%	0,60	3	58,0	161,7	273,1	427,0	37,9	-
2	0,5%	0,60	6	46,0	162,0	273,6	341,1	47,5	7,0
3	0,7%	0,75	3	58,0	161,2	214,3	428,0	14,5	7,8
4	0,7%	0,75	6	50,0	218,4	290,5	370,8	58,9	6,0

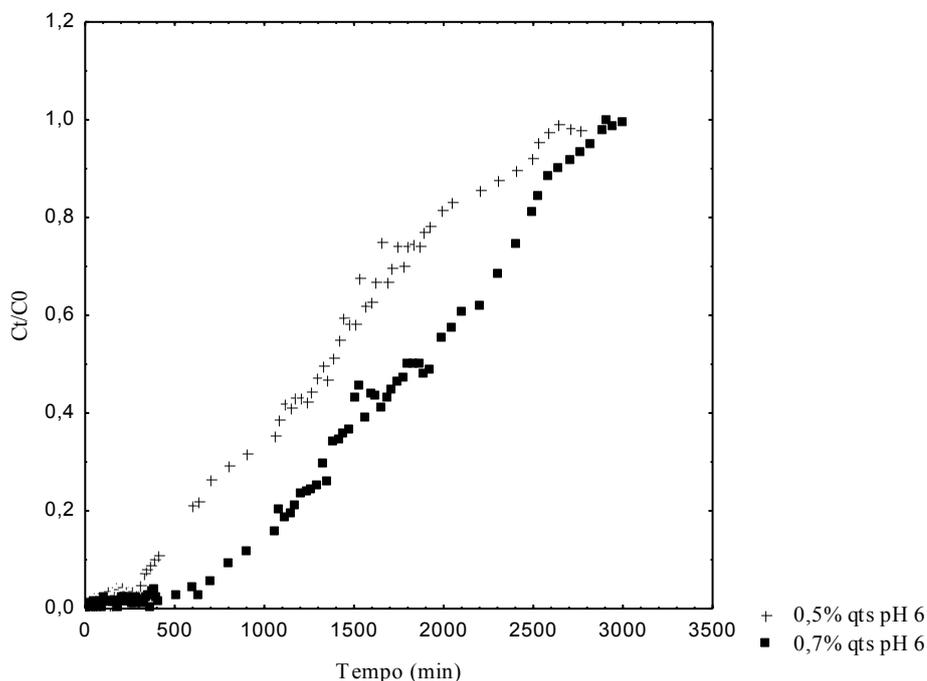
\*\*  $m_{qts}$  = massa de quitosana no leito fixo,  $t_{total}$  = tempo total de fluxo,  $m_{ad}$  = massa total de corante adsorvido,  $q_{eq}$  = capacidade máxima da coluna,  $m_{total}$  = massa total de corante alimentada.

**Figura 24** – Curvas de ruptura para o corante reativo preto 5 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leito e diferentes condições de pH estudadas.

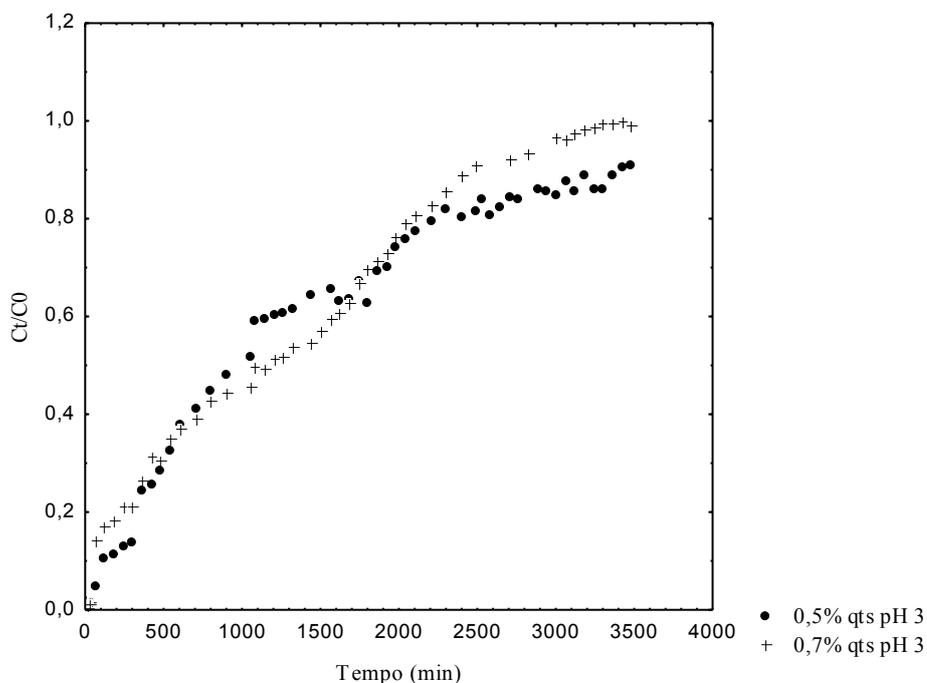


Pode-se observar, na Figura 24, que, conforme apresentado para o corante amarelo tartrazina (Figura 19), o corante reativo preto 5 também apresentou características distintas para as curvas de ruptura para as diferentes condições de pH estudadas. Para melhor visualização das curvas de ruptura para cada condição de pH, foram geradas as Figuras 25 e 26 procurando evidenciar a diferença de tais curvas para as diferentes concentrações de quitosana presentes nas esferas recobertas.

**Figura 25** – Curvas de ruptura para o corante preto reativo 5 na condição de pH 6 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leito.



**Figura 26** – Curvas de ruptura para o corante reativo preto 5 na condição de pH 3 para as diferentes quantidades de quitosana presente no leito.



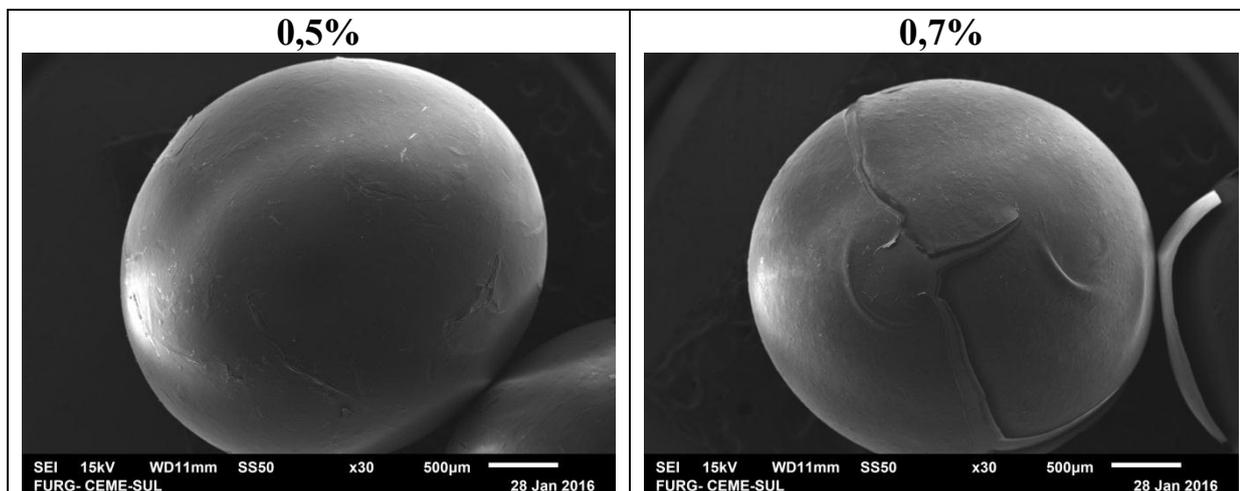
Com base nos dados apresentados na Tabela 10, pode-se observar que a alteração de pH do processo não influenciou significativamente a capacidade máxima da coluna, ao

contrário do que ocorreu com o corante amarelo tartrazina, principalmente para a concentração mais baixa de quitosana (0,5% m/v). Tal fato pode ser creditado pelo fato do corante reativo preto 5 possuir características distintas do amarelo tartrazina, principalmente no que tange ao seu tamanho molecular. Por ser de menor tamanho molecular, sua fisissorção pela quitosana é facilitada, aumentando a capacidade máxima da coluna em pH 6, fato que não se observou para o corante amarelo tartrazina, pois por ser de grande tamanho molecular tem essa característica prejudicada, e obtendo baixas capacidades adsorptivas para o respectivo pH. O decréscimo do pH de 6 para 3 não alterou significativamente o parâmetro de capacidade máxima da coluna. Apesar do corante reativo preto 5 apresentar estrutura química com quatro sítios ativos para interação química com a quitosana e o pH mais ácido favorecer esta interação, não foi observado o aumento esperado como o caso do corante amarelo tartrazina. Tal fato pode ser creditado à rápida saturação da coluna de quitosana, o que pode ter diminuído a capacidade máxima da coluna por não haver mais sítios ativos da quitosana livres para interagir com o corante ou, até mesmo, esta forte interação dos sítios ativos do corante com a quitosana ter desprendido uma parcela do recobrimento das esferas de vidro, uma vez que, não houve nenhum tratamento adicional destas após o processo de recobrimento em leito de jorro, como no caso do recobrimento por *dip coating* o qual as esferas passam por um tratamento químico (cura) antes da utilização na adsorção de corantes.

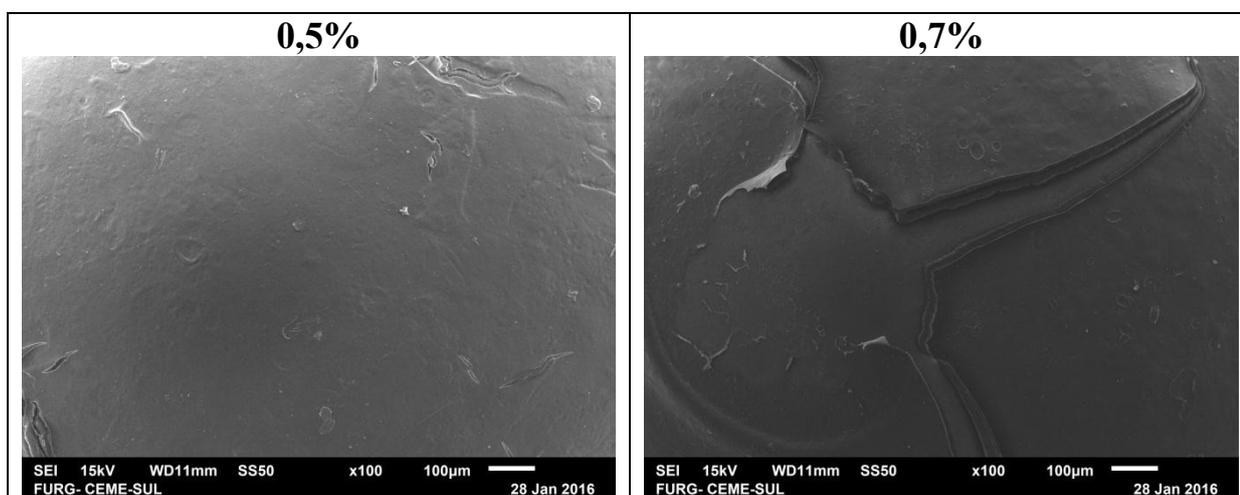
Para analisar qualitativamente as esferas de vidro recobertas com quitosana após o processo de adsorção do corante reativo preto 5 para as diferentes concentrações de quitosana e diferentes pH utilizados neste estudo, realizou-se a obtenção das imagens das referidas esferas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais estão apresentadas nas Figuras 27 e 28.

**Figura 27** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leito de jorro adsorvidas pelo corante preto reativo 5 em pH 6: (a) esfera isolada ( $\times 30$ ); (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ).

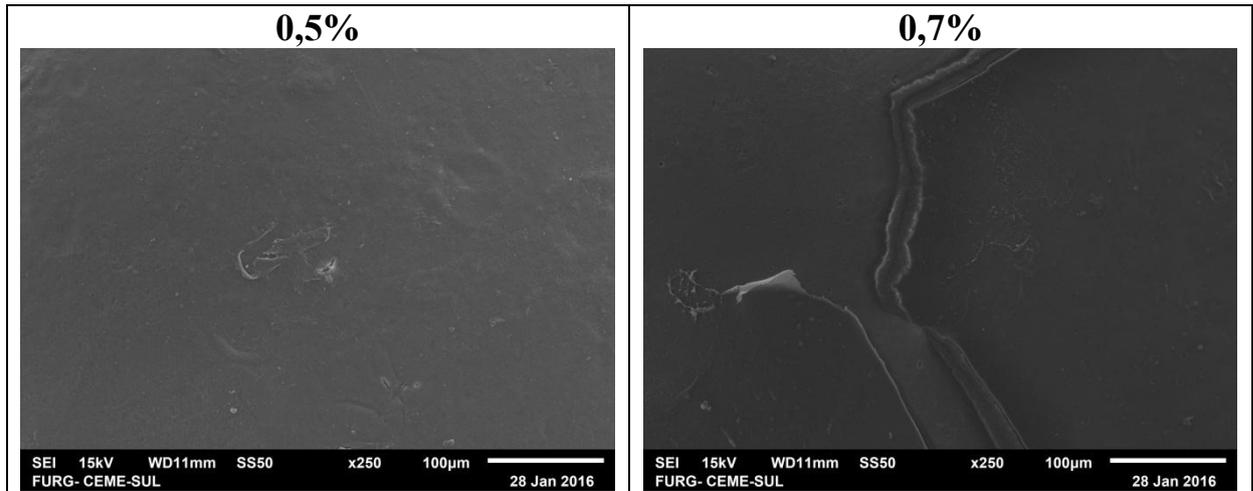
(a)



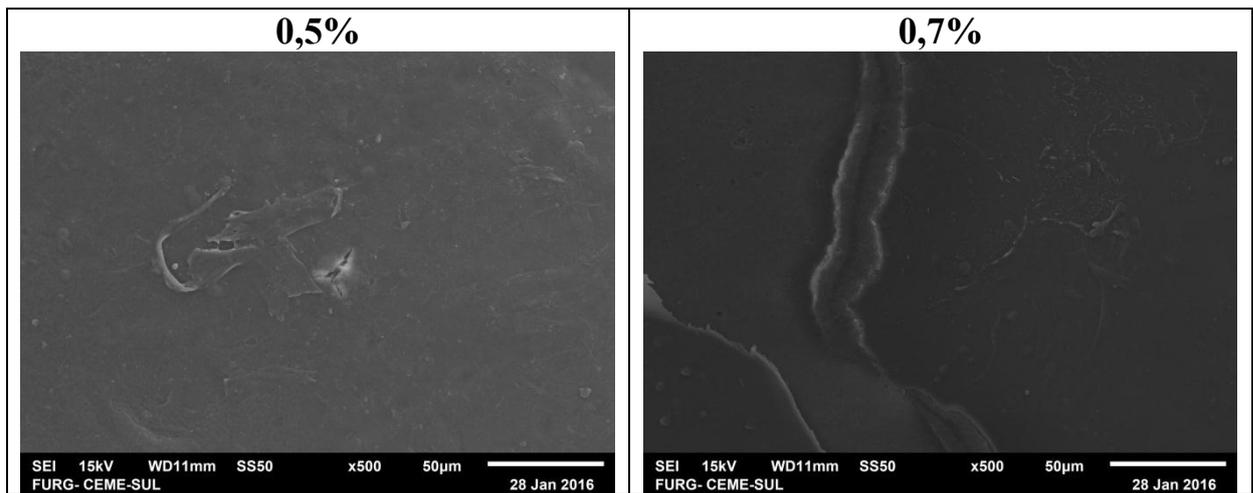
(b)



(c)

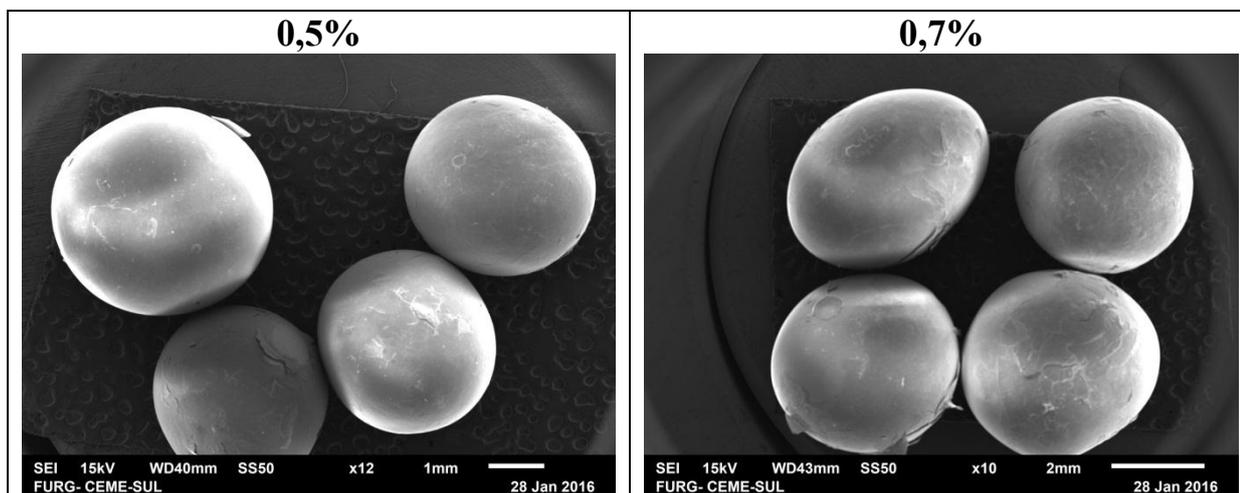


(d)

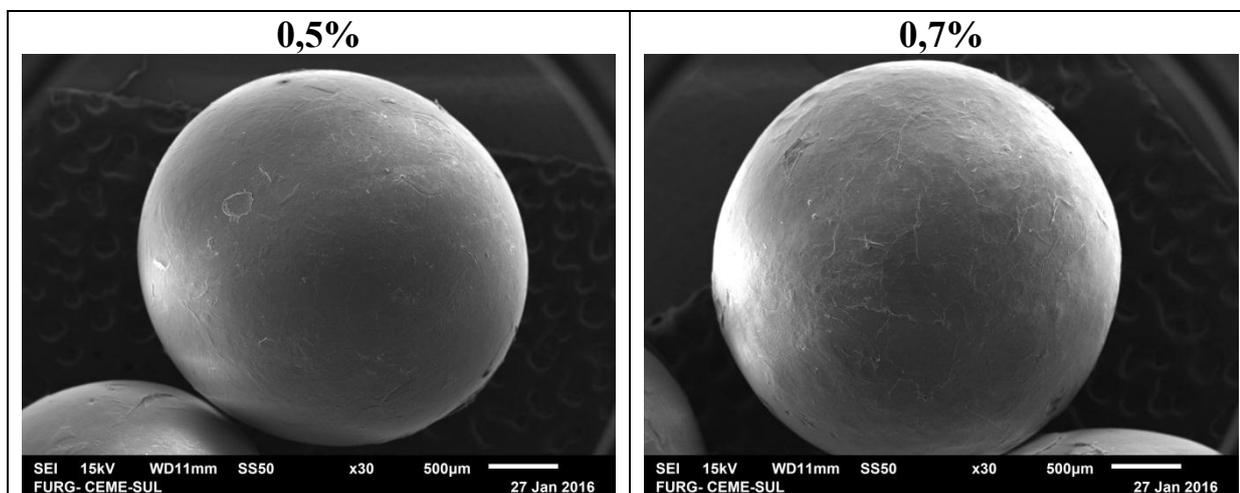


**Figura 28** – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana em diferentes concentrações obtidas no processo de recobrimento em leite de jorro adsorvidas pelo corante preto reativo 5 em pH 3: (a), (b) esferas isoladas ( $\times 10$ ,  $\times 30$ ); (c), (d), (e) superfícies da esfera (respectivamente,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ).

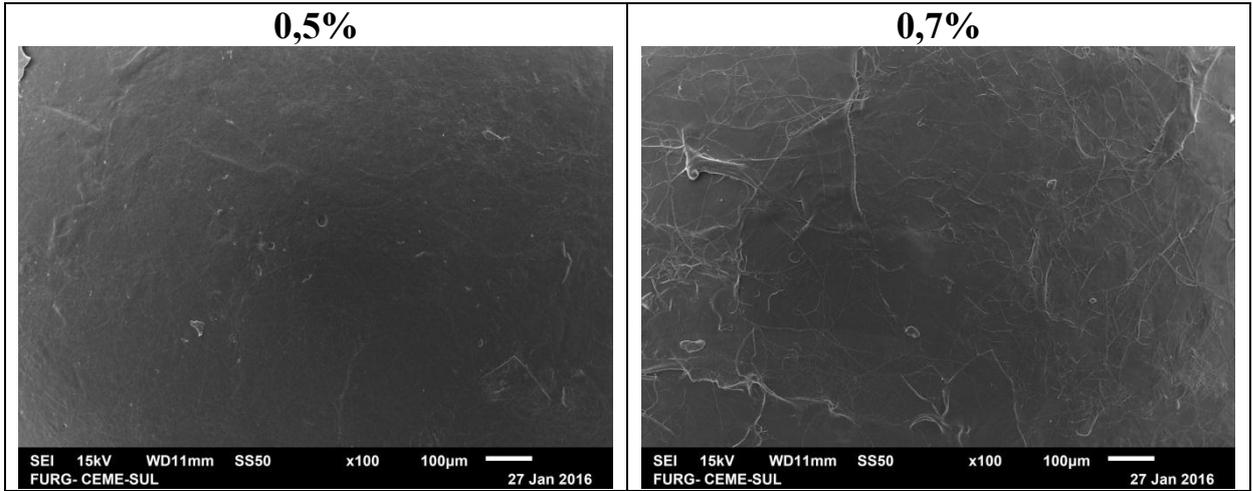
(a)



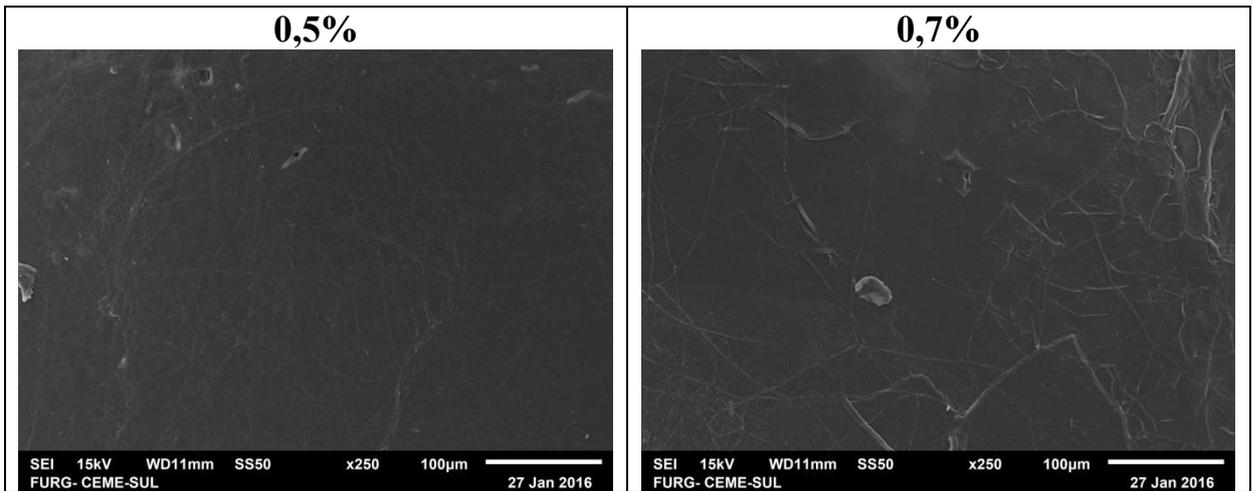
(b)



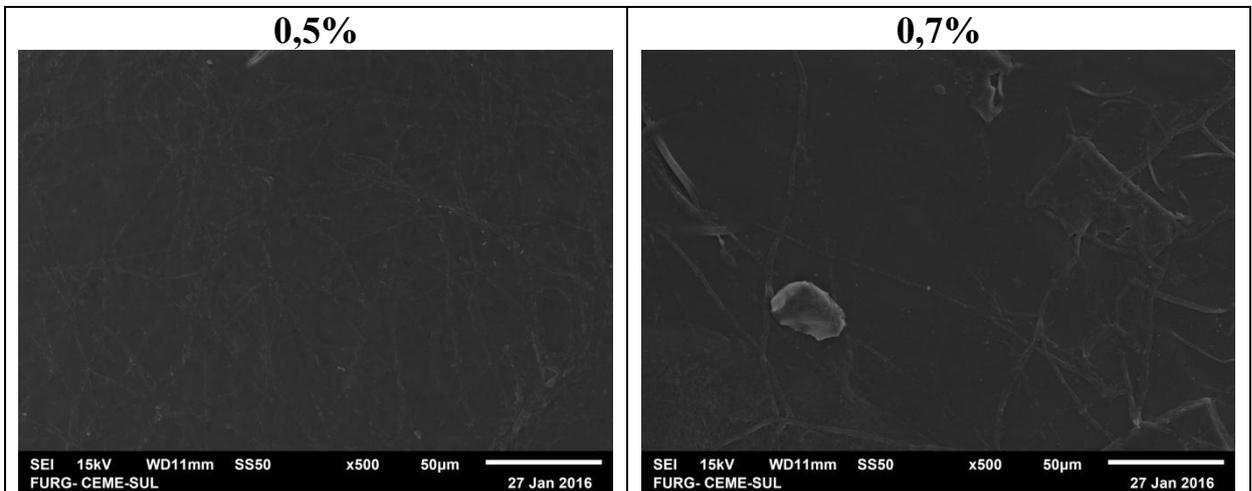
(c)



(d)



(e)



Pode-se observar nas figuras apresentadas para o corante reativo preto 5 características semelhantes as encontradas para o corante amarelo tartrazina para o pH 3, ou seja, visualiza-se a formação de uma rede entre a quitosana presente no leito fixo e o corante estudado. Para o pH 6, pode-se observar que para as concentrações mais altas de quitosana presentes no leito fixo (0,7% m/v = 0,75 g de quitosana) houve um desprendimento da camada mais superficial do recobrimento. Tal fato poderia ser creditado as características do corante utilizado, pois em pH mais altos e por ser de tamanho molecular reduzido, possui uma alta capacidade de adsorção pelos poros da quitosana. Com isso, pode ter ocorrido a saturação desses poros, diminuindo a capacidade da quitosana no processo de adsorção e com o tempo elevado do processo (mais de 50 h) ter havido o encharcamento da camada mais superficial do recobrimento e com seu conseqüentemente desprendimento conforme pode ser observado pelas imagens apresentadas. Porém, pode-se observar também que o recobrimento das esferas de vidro em leito de jorro ocorreu em forma de multicamadas, uma vez que, apesar de ter desprendido a camada mais superficial, observou-se que havia outra camada abaixo desta e em nenhum momento a esfera apresentou-se sem camada de recobrimento posteriormente ao processo.

Por último, realizou-se uma comparação do desempenho da coluna de leito fixo para cada um dos corantes (amarelo tartrazina e reativo preto 5) e do pH (3,0 e 6,0) avaliados pelas curvas de ruptura, nas quais, foram consideradas as características de operação, como o tempo total de fluxo ( $t_{total}$ ), volume de efluentes ( $V_{ef}$ ), a massa total de corante adsorvido ( $m_{ad}$ ), capacidade máxima da coluna ( $q_{eq}$ ) e a massa total de corante alimentada ( $m_{total}$ ).

Em relação ao efeito do tipo de corante, pode-se observar nas Tabelas 9 e 10 que o melhor desempenho da coluna ( $q_{eq}$ ) foi obtido para o corante amarelo tartrazina em pH 3, seguido pelo reativo preto 5 em pH 6. O tempo total de fluxo foi superior para o corante amarelo tartrazina e, como consequência disso, a massa total de corante adsorvido, capacidade máxima da coluna e massa de corante alimentada foram maiores, somente para a condição de pH 3 com uma massa de quitosana de 0,75 g no leito fixo.

Em relação ao pH, este teve efeito mais pronunciado na adsorção do corante amarelo tartrazina, com a diminuição do pH 6 para pH 3, houve um aumento na capacidade de 18,1 mg g<sup>-1</sup> para 361,1 mg g<sup>-1</sup>, quando empregou-se uma massa de quitosana de 0,75 g. O mesmo efeito foi observado na menor massa utilizada (0,60 g). Este fato pode estar relacionado ao tempo total de operação do leito que, para a adsorção do corante amarelo tartrazina em pH 6, foi em torno de 6,7 h.

Para o corante reativo preto 5, pode-se observar, de acordo com a Tabela 10, que a massa de corante adsorvida ( $m_{ad}$ ) para pH 6 apresentou valor superior do que para pH 3. Apesar de apresentar massa total de corante adsorvido menores ao final do processo, tais partículas recobertas com quitosana mostraram uma certa estabilidade, assegurando longos períodos de adsorção de corantes. Vieira (2014) demonstra que a diminuição do pH de 6,0 para 3,0 causou um aumento na  $t_{total}$ ,  $V_{ef}$ ,  $q_{total}$  e  $q_{eq}$ , melhorando o desempenho da coluna para todos os corantes estudados. O referido autor, para o corante amarelo tartrazina na condição de pH 3, encontrou valores para o tempo total de fluxo de 400 min que, quando comparados com os dados da Tabela 9 para as mesmas condições de pH, foram encontrados valores de 34 h e 75,7 h para as concentrações de quitosana nas esferas recobertas de 0,5% e 0,7% (m/v), respectivamente. Tais resultados demonstram a potencialidade da utilização do processo de recobrimento de partículas em leito de jorro e sua posterior aplicação no processo de adsorção de corantes em leito fixo.

Desta forma, a coluna empacotada com esferas recobertas com diferentes concentrações de quitosana apresentou valores muito 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. CONCLUSÕES

Pode-se concluir para este trabalho que as esferas de vidro que apresentaram melhores condições para a fluidização em leito de jorro foram a de granulometria de 3mm, para a massa de partículas de inerte de 200 g. Para as condições de recobrimento em leito de jorro, a temperatura do ar de entrada de 80°C apresentou os melhores resultados em termos de massa aderida nas esferas de vidro de 3 mm, com uma pressão de atomização de 1 atm e vazão de alimentação da suspensão de recobrimento de 5,0 mL min<sup>-1</sup>. A suspensão de recobrimento utilizada foi constituída por uma base de 3,5 g de hidroxietilcelulose, 0,75 g de polietilenoglicol e 1,00 g de estearato de magnésio, com concentrações de quitosana de 0,3%, 0,5% e 0,7% (m/v) para uma suspensão de 3% de ácido acético (m/v), sendo que as concentrações de 0,5% e 0,7% de quitosana (m/v) apresentaram os melhores resultados nestas condições estudadas.

Em termos de eficiência do processo de recobrimento, os maiores valores foram observados para as concentrações de 0,5% e 0,7% m/v de quitosana, obtendo valores superiores a 60% para uma temperatura do ar de entrada no leito de jorro de 80°C. Foi encontrado um valor de, praticamente, 70% de eficiência do processo de recobrimento para a suspensão com a maior concentração de quitosana nesta temperatura de ar do jorro.

No processo de adsorção em leito fixo das esferas recobertas com 0,7% (m/v) de quitosana, para uma vazão de alimentação de corante de 3 mL min<sup>-1</sup> e altura de 8 cm de leito de esferas recobertas, o corante amarelo tartrazina em pH 3 apresentou os melhores resultados em termos de desempenho da coluna, seguido pelo reativo preto 5 em pH 6.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As esferas de vidro recobertas com quitosana em diferentes concentrações no leito de jorro apresentaram resultados bastante promissores, inclusive na sua aplicação na adsorção de corantes em leito fixo. Dessa forma, o estudo das condições de recobrimento seria uma dos principais focos de estudo nos trabalhos futuros, além de outros. As sugestões para trabalhos futuros estão apresentadas a seguir:

- a) Estudo de outras partículas para posterior aplicação na adsorção de corantes;
- b) Variação da carga de partículas, da pressão de atomização e da vazão de alimentação da suspensão no recobrimento de partículas em leito de jorro;
- c) Ampliar a faixa de estudo da temperatura do ar de entrada, da velocidade do ar e do tempo de processo do recobrimento de partículas no jorro;
- d) Realização das isotermas de equilíbrio da adsorção dos corantes para as esferas de vidro recobertas com quitosana;
- e) Estudo do comportamento de outros corantes na adsorção;
- f) Estudo de diferentes vazões de alimentação de corantes no processo de adsorção em leito fixo;

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEODATO, M. G. **Análise da Fluidodinâmica de Leito de Jorro durante o Recobrimento de Partículas**. 2003. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 2003.
- AKBARI, A.; REMIGY, J.C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 601-609, 2002.
- AL-BASTAKI, N. Removal of methyl orange dye and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt from synthetic waste water using reverse osmosis. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 1561-1567, 2004.
- ALMEIDA, C., ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica de sementes de brócolis em leito fluidizado e leito de jorro. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 4., p. 645-652, 2002.
- ALTINOZ, S.; TOPTAN, S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 517-530, 2003.
- 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.
- Association of official Analytical Chemists (AOAC). **Official Methods of Analysis**, 1995.
- 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.
- AYUB, G. S. E. **Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Ureia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional**. 1997. 197f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 1997.
- AYUB, G. S. E., ROCHA, S. C. S., PERRUCCI, A. L. I. Analysis of the surface quality of sulphur-coated urea particles in a two-dimensional spouted bed. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.18, p.13-22, 2001.
- BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A.. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal Food Engineering**, v. 81, p. 127-132, 2007.
- BERGER, J.; REIST, M.; CHENITE, A.; FELT-BAEYENS, O.; MAYER, J. M.; GURNY, R.. Pseudo-thermosetting chitosan hydrogels for biomedical application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 288, p. 197-206, 2005.

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.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W., ZAREMBA, E. **Physical adsorption: forces and phenomena**. New York: Oxford University Press Inc., 1997.

CERVERA, M. F.; HEINAMAKI, J.; RASANEM, M.; MAUNU, S. L.; KARJALAINEN, M.; ACOSTA, O. M. N.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid state characterization of chitosan derived from lobster chitin. **Carbohydrate Polymers**. v. 5, p. 401-408, 2004.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MOTA, J. A. The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 337-343, 2004.

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.

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.

CONCEIÇÃO FILHO, R. S. **Recobrimento de sementes de soja com fertilizantes em leito de jorro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1997.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982, v. 3, p. 573-576, p. 606-610.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidodinâmicos**. São Paulo: Blucher, 2012.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38-70, 2006.

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

CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A. Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão. In: **INTERNATIONAL WORKSHOP – ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION**, São Paulo, 2009.

DAVIDSON, J. F.; CLIFT, R.; HARRISON, D. **Fluidization**. London: Academic Press, 1985.

- DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A. Fluidized bed coating in food technology, **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 163-168, 1999.
- DO, D.D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, v.2, p. 916, 1998
- DOGAN, O. M.; FREITAS, L. A. P.; LIM, C. J.; GRACE, J. R.; LUO, B. Hydrodynamics and stability of slot-rectangular spouted beds, part I: thin bed. **Chemical Engineering Communication**, v. 181, p. 225-242, 2000.
- DONIDA, M. W. **Recobrimento Polimérico de Ureia em Leito de Jorro Bidimensional**. 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2000.
- DONIDA, M. W., ROCHA, S. C. S. Coating of urea with an aqueous polymeric suspension in a two-dimension spouted bed, **Drying Technology**, v. 20, n. 3, p. 685-704, 2002.
- DONIDA, M. W. **Análise das Influências das Características do Sólido e da Suspensão no Processo de Recobrimento em Leito de Jorro**. 2004. 167f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2004.
- DONIDA, M. W., ROCHA, S. C. S., BARTHOLOMEU, F. Influence os aqueous polymeric coating suspension characteristics on the particle coating in a spouted bed. In: **INTERNACIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 2004**, 2004, São Paulo – SP / Brazil. Drying 2004, v. A, p. 217-224.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231-238, 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, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
- EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. Spouting of particulate solids. In L. Otten, & M. E. Fayed (Eds.), **Handbook of powder science and technology**, New York: Van Nostrand Reinhold (Chapter 11), 1984.
- OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M. J.; ISQUIERDO, M. A.; DE SALAZAR, A. O. Effect of operating conditions of solids velocity in the spout, annulus and fountain of spouted beds. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3585-3594, 2001.
- FELIPE, C. A. S.; ROCHA, S. C. S. Prediction of minimum fluidization velocity of gas-solid fluidized beds by pressure fluctuation measurements – analysis of the standard deviation methodology. **Powder Technology**, Inglaterra. v. 174, n. 3, p. 104-113, 2007.
- FELIPE, C. A. S.; ROCHA, S. C. S. Time-series analysis of pressure fluctuation in gas-solid fluidized beds. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 21, n. 3, p. 497-50, 2004.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos Tecnológicos de Processos de Recobrimento de Partículas. In: **Tópicos Especiais em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 255-293.

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

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

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988, v. 4, p. 311-315.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**. v. 23, p. 1-21, 2000.

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.

HALL, H. S. Coating of Granular Bioproducts. In: **Granulation Technology for Bioproducts**. Boston: CRC Press, 1990. Cap. XI, p. 281-296.

HAN, R.; YU, W.; XIN, Z.; YUANFENG, W.; FULING, X.; JUNMEI, C.; NGSHEG, 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.

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

HEMATI, M., CHERIF, R., SALEH, K., PONT, V. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics, **Powder Technology**, v. 130, p. 18-34, 2003.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**, 2nd ed., New York: Academic, 1991.

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.

JUNIOR, R. W. M.; BAILOD, C. R.; MIHELICIC, J. R.. Low-temperature inhibition of the activated sludge process by an industrial discharge containing the azo dye acid black 1. **Water Resource**. v. 39, p. 17-28, 2005.

KADAM, L. K. **Granulation Technology for bioproducts**. Boston: CRC – Press, 1991, 336p.

KAGE, H.; AGARY, M.; OGURA H.; MATSUNO, Y. Frequency analysis of pressure fluctuation in fluidized bed plenum and its confidence limit for detection of various modes of fluidization. **Advanced Powder Technology**, v. 11, p. 459-475, 2000.

KLEINBACH, E.; RIEDE, T. Coating of solids. **Chemical Engineering and Processing**, v. 34, p. 329-337, 1995.

KUCHARSKI, J.; KMIÉC, A. Kinetics of granulation process during coating of tablets in a spouted bed. **Chemical Engineering Science**, v. 44, p. 1627-1636, 1989.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1991, 491 p.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, S.G.M.N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LIU, L. X.; LISTER, J. D. Coating mass distribution from a spouted bed seed coater: Experimental and modeling studies. **Powder Technology**, v. 74 (3), p. 259-270, 1993.

MACHINSKI, M. JR. Estimates of maximum limits of food colours use in Brazil through the Danish Budget Method and the Bär and Würtzen-modified method. **Food Additives and Contaminants**, v. 15, p. 481-486, 1998.

MARQUES, A. M. M. **Influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base**. 2007, 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2007.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996, 804 p.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.

MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. New York: Ed. Academic Press, 1974.

MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. A technique for contacting gases with coarse solid particles. **AIChE Journal**, v.1, p.157-164, 1965.

MEISEN, A.; MATHUR, K. B. Production of sulphur coated urea by the spouted bed process. In: **INT. CONF, ON FERTILIZERS, PROC. OF THE BRIT, SULPHUR. CORP.**, v.I, Paper XIV, p. 2-18, 1978.

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.

- MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 806-812, 2009.
- NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P. G. Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Chemosphere**, v. 45, p. 59-65, 2001.
- OLIVEIRA, W. P. **Recobrimento de partículas em Leito de Jorro**. 1992, 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de São Carlos – São Carlos, 1992.
- OLIVEIRA, W. P.; FREIRE, J. T.; COURY, J. R. Analysis of particle coating by spouted bed process. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 158, n. 1, p.1-9, 1997.
- PARISE, M. R.; KURKA, P. R. G.; TARANTO, O. P., The gaussian spectral pressure distribution applied to a fluidized bed. **Chemical Engineering Process**. v. 48, p. 120-125, 2009.
- PECANHA, R. P.; MASSARANI, G. Dimensão Característica e Forma de Partículas. In: **ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS**, Campinas, p. 302-312, 1986.
- 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.
- PISKOVA, E.; MORL, L. Characterization of spouted bed regimes using pressure fluctuation signals. **Chemical Engineering Science**. v. 63, p. 2307-2316, 2008.
- PONEC, V.; KNOR, Z.; CERNY, S. **Adsorption on solids**. Praga:,Publisher of Technical Literature, p. 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**. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., p. 15-16, 1994.
- QUEIROZ FILHO, A.V. **Análise do Recobrimento de comprimidos em leito de jorro bidimensional para três posições de atomização da suspensão**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 1997.
- RAGHU, S.; BASHA, C. A. Chemical of electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle or textile dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 149, p. 324-330, 2007.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress In Polymer Science**, v. 31. p. 603-632, 2006.

ROBERTS, G. A. F.; DOMSZY, J. G.. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, p. 374-377, 1982.

ROCHA, S. C. S. Recobrimento de comprimidos. In: **Tópicos Especiais Em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 297-330.

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 Hazardous Materials**: v. 145(1), p. 250-255, 2007.

SASIC, S.; LECKNER, B.; JOHNSON, F. Characterization of fluid dynamics of fluidized beds by analysis of pressure fluctuations. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 33, p. 453-496, 2007.

SCHNEIDER, T.; BRIDGWATER, J. The stability of wet spouted beds. **Drying Technology**, v. 11(2), p. 277-301, 1993.

SHELUKAR, S.; HO, J.; ZEGA, J.; ROLAND, E.; YEH, N.; QUIRAM, D.; NOLE, A.; KATDARE, A.; REYNOLDS, S. Identification and characterization of factors controlling tablet coating uniformity in a Wurster coating process. **Powder Technology**, v. 110, p. 29-36, 2000.

SHEN, D.; FAN, J.; ZHOU, W.; GAO, B.; YUE, Q.; KANG, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 99-107, 2009.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, H.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminium species. **Journal of Hazardous Materials**. v. 143, p. 567-574, 2007.

SIMAL A. L.. **Estrutura e Propriedades dos Polímeros**. São Carlos-SP: Gráfica UFSCar, 2002.

SOARES, N. M.; MOURA, C.; VASCONCELOS, S.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de camarão em escala piloto. **Revista UniVap**, v. 18, p. 88-92, 2003.

SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, p. 1144-1152, 1982.

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

- TARANTO, O. P.; ROCHA, S. C. S.; RAGHAVAN, G. S.; AYUB, G. E. Coating of tablets with polymeric suspension in two-dimensional spouted beds with or without draft plates. In: **PROCEEDINGS OF INTER-AMERICAN DRYING CONFERENCE (IADC)**, Brasil, p. 272-279, 1997.
- TAYLOR, A. G.; ALLEN, P. S.; BENNETT, M. A.; BRADFORD, K. J.; BURRIS, J. S.; MISRA, M. K. Seed enhancements. **Seed Science Research**, Cambridge, v. 8, p. 245-256, 1998.
- TENOUE, E.; PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review state of the art. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 325-340, 2002.
- TONY, B. D.; GOYAL, D.; KHANNA, S. Decolorization of textile azo dyes by anaerobic bacterial consortium. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 462-469, 2009.
- VIEIRA, M. G. A.; DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. Adhesion of an aqueous polymeric suspension to inert particles in a spouted bed. **Drying Technology**, v. 22 (5), p. 1069-1085, 2004.
- VIEIRA, M. L. G. **Quitosana Imobilizada em Suporte Inerte para a Adsorção de Corantes Alimentícios em Coluna de Leito Fixo**. 2014. 91 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – FURG, Rio Grande, 2014.
- 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 fixed bed column. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3387-3393, 2014.
- 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, 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.
- WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446-1456, 2011.
- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WNAG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. remazol black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v. 2, p. 1225-1232, 2003.
- 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.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G.. Adsorption of acid dyes on chitosan – equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**: v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.

WORMSBECKER, M.; OMMEN, R. V.; NIJENHUIS, J.; TANFARA, H.; PUGSLEY, T. The influence of vessel geometry on fluidized bed dryer hydrodynamics. **Powder Technology**, v. 194, p. 115-125, 2009.

XU, J.; BAO, X.; WEI, W.; SHI, G.; SHEN, S.; BI, H. T.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. Statistical and frequency analysis of pressure fluctuations in spouted beds. **Powder Technology**. v. 140, p. 141-154, 2004.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p, 61-64, 2001.