



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

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

**CLÁUDIO PEREIRA PINHEIRO**

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

RIO GRANDE, RS  
2018.



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

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

**CLÁUDIO PEREIRA PINHEIRO**

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

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

**RIO GRANDE, RS  
2018.**

### Ficha catalográfica

P654r Pinheiro, Cláudio Pereira.

Recobrimento de diferentes partículas com quitosana em leito de jorro e sua utilização na adsorção em leito fixo de corantes em solução aquosa / Cláudio Pereira Pinheiro. – 2018.  
89 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2018.

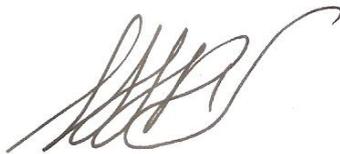
Orientador: Dr<sup>a</sup>. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

1. Adsorção 2. Corante 3. Leito de jorro 4. Leito fixo 5. Pellets de polietileno 6. Recobrimento de partículas I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Título.

CDU 664

## APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Cláudio Pereira Pinheiro e aprovada em 12 de março de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



---

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval - FURG



---

Profa. Dra. Elizangela Gonçalves de Oliveira - UNIPAMPA

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

## AGRADECIMENTOS

A Deus,  
Por me dar esperança e força.

A minha Mãe,  
Pela mulher batalhadora e forte que és. A dedicação e doação fazem de ti uma mãe maravilhosa.

Ao meu Pai,  
Na simplicidade de tuas palavras me ensinaste e incentivaste. Tua torcida pela minha felicidade é muito valiosa para mim.

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

A irmã,  
Por enfrentar qualquer luta sem medo e com a convicção da vitória.

Ao Orientador Professor Pinto,  
Pelo mestre exemplar e humano. Por todo aprendizado sobre a vida profissional, e também pessoal.

Aos Iniciantes Científicos,  
Pela ajuda na realização deste trabalho.

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

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

As colegas Silvia Rocha e Mery Vieira, que me auxiliaram e ajudaram na realização desse trabalho

Aos Professores do PPGECA,  
Pelo conhecimento compartilhado.

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

A CAPES e ao CNPq,  
Pelo auxílio financeiro.

Whoever fights monsters should see to it that in the process he does not become a monster. And if you gaze long enough into an abyss, the abyss will gaze back into you.

**Friedrich Nietzsche**

## RESUMO

O recobrimento de partículas em leitos móveis é utilizado na indústria química, farmacêutica e de alimentos para uma variedade de produtos. Partículas inertes recobertas com quitosana podem ser aplicadas em processos de adsorção para superar os problemas existentes na aplicação de quitosana em pó em adsorção descontínua e contínua. O objetivo deste trabalho foi o recobrimento de diferentes partículas com suspensão polimérica em leito de jorro. As partículas empregadas foram esferas de vidro (EV), esferas de porcelana (EP) e *pellets* de polietileno (PP). A formulação de recobrimento utilizada foi uma suspensão aquosa polimérica (hidroxietilcelulose, polietilenoglicol e estearato de magnésio) com e sem adição de quitosana. As condições de recobrimento foram carga de 500 g de partículas, pressão de atomização de 200 kPa, tempo de processo de 100 min, e vazão de alimentação da suspensão de 5 mL min<sup>-1</sup>, com o bico de atomização localizado 10 cm acima de cada célula. Posteriormente, foi realizado a adsorção do corante azul brilhante em uma coluna de leito fixo, empacotada com as partículas recobertas em leito de jorro com geometria cônica. Foram utilizados os pH de 3 e 6, vazão de alimentação da solução de corante de 5 mL min<sup>-1</sup>, concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> e uma coluna com 10 cm de altura e 3,4 cm de diâmetro interno. A análise qualitativa do processo de recobrimento foi realizada por imagens obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), nas quais se observou que as superfícies das esferas de vidro e dos *pellets* de polietileno apresentaram um aspecto homogêneo, enquanto as esferas de porcelana mostraram uma superfície rugosa. A análise quantitativa foi realizada pela diferença de massa antes e após o recobrimento, em que se obteve uma eficiência usando a suspensão com quitosana de 92%, 93% e 96% para as esferas de porcelana e de vidro, e *pellets* de polietileno, respectivamente, e para a suspensão sem quitosana obteve-se, respectivamente, 25%, 50% e 67%. Desta forma, o recobrimento de partículas com quitosana em leito de jorro mostrou resultados promissores devido à alta eficiência do processo. Os valores da máxima capacidade de adsorção no equilíbrio da coluna para as partículas de polietileno, porcelana e vidro foram 619, 414 e 708 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os melhores resultados da cinética de adsorção foram obtidos em pH 3. Assim, os *pellets* de polietileno apresentaram resultados promissores para serem utilizados como partículas recobertas na técnica de adsorção, devido a sua máxima capacidade de adsorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Corante. Leito de jorro. Leito fixo. *Pellets* de polietileno. Recobrimento de partículas.

## ABSTRACT

### COATING OF DIFFERENT PARTICLES WITH QUITOSANE IN SPOUTED BED AND ITS USE IN ADSORPTION IN FIXED BED OF DYES FROM AQUEOUS SOLUTION

The particles coating on moving beds is used in the chemical, pharmaceutical and food industries for a variety of ingredients. Inert particles coated with chitosan can be applied in adsorption processes to overcome problems in the application of chitosan powder to discontinuous and continuous adsorption processes. The aim of this work was the coating of different particles with polymer suspension in a spouted bed. The particles employed were glass beads (EV), porcelain beads (EP) and polyethylene pellets (PP). The coating formulation used was a polymeric aqueous suspension (hydroxyethylcellulose, polyethylene glycol and magnesium stearate) with and without chitosan addition. The coating conditions were: particles load of 500 g, spray pressure of 200 kPa, process time of 100 min, and a suspension flow rate of 5 mL min<sup>-1</sup>, with the spray nozzle located 10 cm from each bed. Subsequently, the adsorption of the bright blue dye was carried out on a fixed column packed with the particles covered in spouted bed. The pH values of 3 and 6, dye solution flow of 5 mL min<sup>-1</sup>, concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and a column 10 cm high and 3.4 cm internal diameter were used. The qualitative analysis of the coating process was performed by scanning electron microscopy (SEM), in which it was observed that the surfaces of the glass beads and polyethylene pellets presented a homogeneous appearance, whereas the porcelain beads showed a rough surface. The quantitative analysis was performed by the difference of mass before and after the coating, in which efficiencies for suspension with chitosan of 92%, 93% and 96% were found for the porcelain beads, glass beads, and pellets of polyethylene, respectively, and for the suspension without chitosan were of 25%, 50% and 67%, respectively. Thus, the coating of particles with chitosan in the spouted bed showed promising results due to the high efficiency of the process. The values of the maximum adsorption capacity at equilibrium for the polyethylene, porcelain and glass particles were 619, 414 and 708 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The best adsorption kinetics results were obtained at pH 3. Thus, polyethylene pellets presented promising results to be used as coated particles in the adsorption technique.

**KEYWORDS:** Dye adsorption. Fixed bed. Glass beads. Particle coating Polyethylene *pellets*.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição das suspensões de recobrimento. ....	47
<b>Tabela 2</b> - Caracterização da quitosana. ....	55
<b>Tabela 3</b> - Viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e massa específica das suspensões ( $\rho_s$ ), a 20 °C. ....	59
<b>Tabela 4</b> - Diâmetro médio e esfericidade das partículas. ....	57
<b>Tabela 5</b> - Massa específica e relação $D_c/D_i$ das partículas. ....	58
<b>Tabela 6</b> - Massa aderida em 500 g de partículas, antes da operação de cura. ....	58
<b>Tabela 7</b> - Eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão A (sem quitosana). ....	65
<b>Tabela 8</b> - Eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão B (com quitosana). ....	66
<b>Tabela 9</b> – Adsorção com partículas recobertas com suspensão (A), com e sem método físico/químico de cura, em pH 3. ....	68
<b>Tabela 10</b> – Adsorção das partículas recobertas com a suspensão B, em pH 6. ....	69
<b>Tabela 11</b> - Características da operação de adsorção, para as partículas recobertas com suspensão B em pH 3. ....	70
<b>Tabela 12</b> - Adsorção utilizando a mesma massa de suspensão B para as esferas de vidro e pellets de polietileno, em pH 3. ....	72

## LISTA DE QUADROS

**Quadro 1** - Diferentes processos ou reagentes que são usados para remoção da coloração, com suas vantagens e desvantagens.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura química: (a) quitina e (b) quitosana.....	16
<b>Figura 2</b> - Processo convencional de obtenção da quitosana .....	17
<b>Figura 3</b> - Exemplos de azocorantes: (a) C.I. 13020, (b) C.I. 26090 e (c) C.I. 35435 .....	22
<b>Figura 4</b> - Exemplos de corantes antraquinona: (a) C.I. 60756 e (b) C.I. 61200 .....	23
<b>Figura 5</b> - Isotermas de adsorção. ....	28
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo .....	33
<b>Figura 7</b> - Leito de jorro .....	39
<b>Figura 8</b> - Mapa de regime de fluxo para as partículas de trigo (3.2 mm × 6.4 mm, pp =1376 kg m <sup>-3</sup> ), Dc = 152 mm, Di = 12.5 mm .....	40
<b>Figura 9</b> - Geometria do leito de jorro cônico .....	42
<b>Figura 10</b> - Unidade experimental de recobrimento de partículas.....	49
<b>Figura 11</b> - Estrutura do corante azul brilhante. ....	50
<b>Figura 12</b> - Unidade experimental de adsorção em coluna fixa. ....	51
<b>Figura 13</b> - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C .....	54
<b>Figura 14</b> - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de porcelana de polietileno com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C .....	54
<b>Figura 15</b> - Curva fluidodinâmica a seco dos <i>pellets</i> de polietileno com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C .....	55
<b>Figura 16</b> - MEV das esferas de vidro antes do recobrimento.....	60
<b>Figura 17</b> - MEV das esferas de porcelana antes do recobrimento. ....	608
<b>Figura 18</b> - MEV dos pellets de polietileno antes do recobrimento. ....	619
<b>Figura 19</b> - MEV das esferas de vidro recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura.....	619
<b>Figura 20</b> - MEV das esferas de porcelana recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura.....	60
<b>Figura 21</b> - MEV dos pellets de polietileno recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura.....	60
<b>Figura 22</b> - MEV das esferas de vidro recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura.....	631
<b>Figura 23</b> - MEV das esferas de porcelana recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura.....	642
<b>Figura 24</b> - MEV dos pellets de polietileno recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura.....	642
<b>Figura 25</b> - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão A, em pH 3. ....	675
<b>Figura 26</b> - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão B, em pH 6. ....	697
<b>Figura 27</b> - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão B, em pH 3. ....	70
<b>Figura 28</b> - Curvas de ruptura utilizando a mesma massa de suspensão B para as esferas de vidro e pellets de polietileno, em pH 3. ....	71

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	9
<b>ABSTRACT</b> .....	10
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	11
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	13
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	15
2.1. GERAL .....	15
2.2. ESPECÍFICOS.....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	17
3.1. QUITOSANA .....	17
<b>3.1.1 Caracterização da quitosana.</b> .....	18
<b>3.1.2. Propriedades da quitosana</b> .....	20
<b>3.1.3. Quitosana como base material e suas aplicações</b> .....	21
3.2. CORANTES .....	22
<b>3.2.1. Corantes, perspectiva ambiental.</b> .....	24
3.3. ADSORÇÃO.....	26
<b>3.3.1. Isoterma de Henry</b> .....	29
<b>3.3.2. Isoterma de Langmuir</b> .....	29
<b>3.3.3. Isoterma de Freundlich</b> .....	29
<b>3.3.4. Isoterma de BET</b> .....	30
<b>3.3.5. Modelo de pseudoprimeira ordem</b> .....	30
<b>3.3.6 Modelo pseudossegunda ordem</b> .....	31
<b>3.3.7 Sistemas em batelada e contínuo</b> .....	32
<b>3.3.8. Adsorção usando quitosana como material base em sistema descontínuo</b> .....	32
<b>3.3.9. Adsorção usando quitosana como material em leito fixo</b> .....	32
<b>3.3.10. Análise de adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	33
<b>3.3.11. Modelo de Adams–Bohart</b> .....	34
<b>3.3.11. Modelo de Thomas</b> .....	35
<b>3.3.12. Regeneração da coluna</b> .....	36
3.4. RECOBRIMENTO DE SÓLIDOS.....	36
3.5. LEITO DE JORRO .....	39
<b>3.5.1. Leito de jorro com geometria cônica</b> .....	42

4. MATERIAL E MÉTODOS .....	47
4.1. MATÉRIA PRIMA .....	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO .....	47
4.3. RECOBRIMENTO EM LEITO DE JORRO .....	49
4.4. MÉTODO FÍSICO/QUÍMICO DE CURA .....	50
4.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....	51
4.6. ANÁLISES DOS DADOS .....	52
4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA .....	55
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS .....	55
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES .....	59
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO .....	59
5.5. ADSORÇÃO COM PARTÍCULAS RECOBERTAS SEM QUITOSANA.....	66
5.6. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO COM QUITOSANA .....	68
6. CONCLUSÃO .....	75
7. REFERÊNCIAS.....	77



## 1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um polissacarídeo com aplicações que abrangem desde as indústrias alimentícias e de cosméticos até as áreas como a agricultura, biomedicina e tratamento de águas e efluentes. Esta abrangência está relacionada com as diversas formas que a quitosana pode estar apresentada, tais como, filmes, nanofibras, nanopartículas, nanocápsulas, hidrogéis, recobrimo partículas, dentre outras (DOTTO et al., 2017). A quitosana apresenta inúmeras características desejáveis, como biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de ser renovável e atóxica, porém ela apresenta baixa seletividade, uma pequena área superficial, baixa porosidade e tendência a formação de aglomerados ou géis, que limitam suas aplicações (WAN et al., 2015).

Para realizar o recobrimento de partículas com quitosana existem diversas técnicas, dentre as quais se encontram as de revestimentos em massa (*dip coating*, *spin coating*, etc), que consistem apenas na aplicação de grandes quantidades de material de revestimento sobre a superfície a ser recoberta (DAHLBY et al., 2014). O leito de jorro pode ser utilizado para realizar o recobrimento de partículas, pois este método consiste na aspersão de uma suspensão sobre as partículas contidas em seu interior. Além disso, o processo é reconhecido como um dos mais versáteis para o contato gás-sólido em razão da eficiente mistura proporcionada, garantindo a técnica altas taxas de transferências de calor e massa e baixas quedas de pressão requeridas (DONIDA; ROCHA, 2002; VIEIRA; ROCHA, 2004). No recobrimento em leito de jorro, as propriedades do produto final são influenciadas por vários parâmetros do equipamento, do procedimento, da formulação do material de revestimento e do material a ser revestido. Assim, as propriedades do fluido e do sólido são muito importantes, para adesão do fluido sobre a superfície do sólido e, posteriormente, levando para a formação do filme sobre a superfície do sólido, durante o processo de recobrimento (CHEN; BONACCURSO, 2014).

O método de adsorção em batelada apresenta problemas práticos em sua aplicação em larga escala, entre eles está a dificuldade de separar o adsorvente da solução aquosa, decantação do adsorvente e longos tempos para se atingir o equilíbrio. Assim, os processos contínuos em um leito fixo se tornam promissores, pois possibilitam um prático ciclo de sorção e dessorção, fácil escalonamento industrial, tratamento de elevados volumes de efluentes, sendo que a força motriz dessa operação é o gradiente de concentração (ARADHYA et al., 2017). Porém, o uso de quitosana na forma de pó ou flocos acarreta problemas hidrodinâmicos para a coluna, entre eles está a perda de carga, e para superar esses problemas é possível recobrir

materiais inertes de baixo custo (HETHNAWI et al., 2017). Assim, a imobilização da quitosana sobre materiais de baixo custo, como areia, esferas de vidro, bentonite e montmorillonite apresentam uma efetiva modificação (ZHANG et al., 2016). No caso de material vítreo, a presença de grupos como dióxido de silício do vidro permite o recobrimento com quitosana (VIEIRA et al., 2014).

Os corantes sintéticos são usados em inúmeros ramos industriais, tais como têxtil, couro, tintas, cosméticos, farmacêuticos e alimentícios. Estima-se que mais de 50% dos corantes usados industrialmente não são fixados e são descartados como efluentes (CHINOUNE, 2016). Sendo assim, tornam-se um problema ambiental, pois o efluente apresenta uma carga orgânica com reduzida capacidade de biodegradação, apresentando risco de toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade, além disso, os corantes podem alterar completamente a aparência do corpo receptor (GARG et al., 2002; WAN et al., 2015). A aplicação da técnica de adsorção como tratamento de efluentes se destaca pela pluralidade de adsorventes disponíveis, sendo que o custo da operação é basicamente dependente do adsorvente e de sua regeneração. Esta operação possui um baixo investimento inicial e alta eficiência, se comparado aos processos convencionais, tais como, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização e filtração em membranas (AUTA; HAMEED, 2014). Embora o carvão ativado seja amplamente utilizado como adsorvente ele apresenta problemas ecológicos (OZCAN et al., 2007), e também apresenta uma perda de 10 a 15% em sua reativação (ROBINSON et al., 2001). Assim, inúmeros estudos tem se dedicado a encontrar adsorventes adequados para a remoção de corantes de efluentes. Entre eles, se destaca a quitosana que é um derivado desacetilado da quitina, que por sua vez é o segundo mais abundante polímero na natureza (DOTTO et al., 2017).

Em face disso, estudar o recobrimento de diferentes partículas amplia a gama de aplicações para essa operação. A porcelana e o vidro são sólidos que apresentam sílica em sua composição química e, por este motivo, são materiais não recomendados para o uso em produtos comestíveis e alimentícios por apresentarem risco de contaminação. Ao contrário, os *pellets* de polietileno são materiais inertes utilizados em secagem de produtos alimentícios em leito de jorro (ROCHA et al., 2014). Estes são isolantes, que podem conter estoques de cargas elétricas ou uma polarização eletrostática permanente. Isto inclui geração de um campo eletrostático externo, propriedades como piezoelectricidade e piroelectricidade (FURUIIWA et al., 1968), que poderiam ajudar no recobrimento, pois o leito de jorro proporciona calor e choques mecânicos, devido a utilização de ar aquecido e ao movimento cíclico dos sólidos dentro do leito.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAL

O objetivo deste trabalho foi o recobrimento de diferentes partículas de inertes em leito de jorro com suspensões poliméricas, e aplicação destas partículas recobertas na adsorção do corante alimentício azul brilhante em coluna de leito fixo.

### 2.2. ESPECÍFICOS

1° A partir da quitina extraída e produzir quitosana em pó;

2° Elaborar e caracterizar as diferentes suspensões de quitosana;

3° Realizar o estudo fluidodinâmico do leito de jorro com esferas de vidro, esferas de porcelana e *pellets* de polietileno, para a determinação experimental dos parâmetros fluidodinâmicos;

4° Recobrir as diferentes partículas de inertes com as suspensões de quitosana e avaliar o processo de recobrimento;

5° Avaliar adsorção do corante alimentício azul brilhante em coluna de leito fixo utilizando as diferentes partículas recobertas com as suspensões.

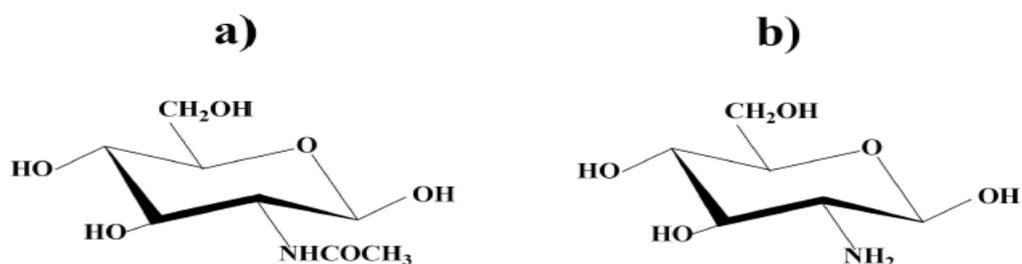


### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1. QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo composto de unidades que se repetem de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose, que são ligadas pela ligação  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídico, como pode-se observar na Figura 1. Ela é, principalmente, obtida de cascas de crustáceos, porém existe outras fontes. Em geral, as cascas são submetidas a passos sequenciais de desmineralização, desproteinização e desodorização para obtenção da quitina. A quitosana é obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina (KURITA et al., 1977, WESKA et al., 2007)). A qualidade da quitosana é avaliada pelas características tais como, massa molar, grau de desacetilação e cristalinidade. Pois essas características são responsáveis pelas principais propriedades, como biocompatibilidade, bioadesão, solubilidade e sua característica catiônica.

**Figura 1** - Estrutura química: (a) quitina e (b) quitosana

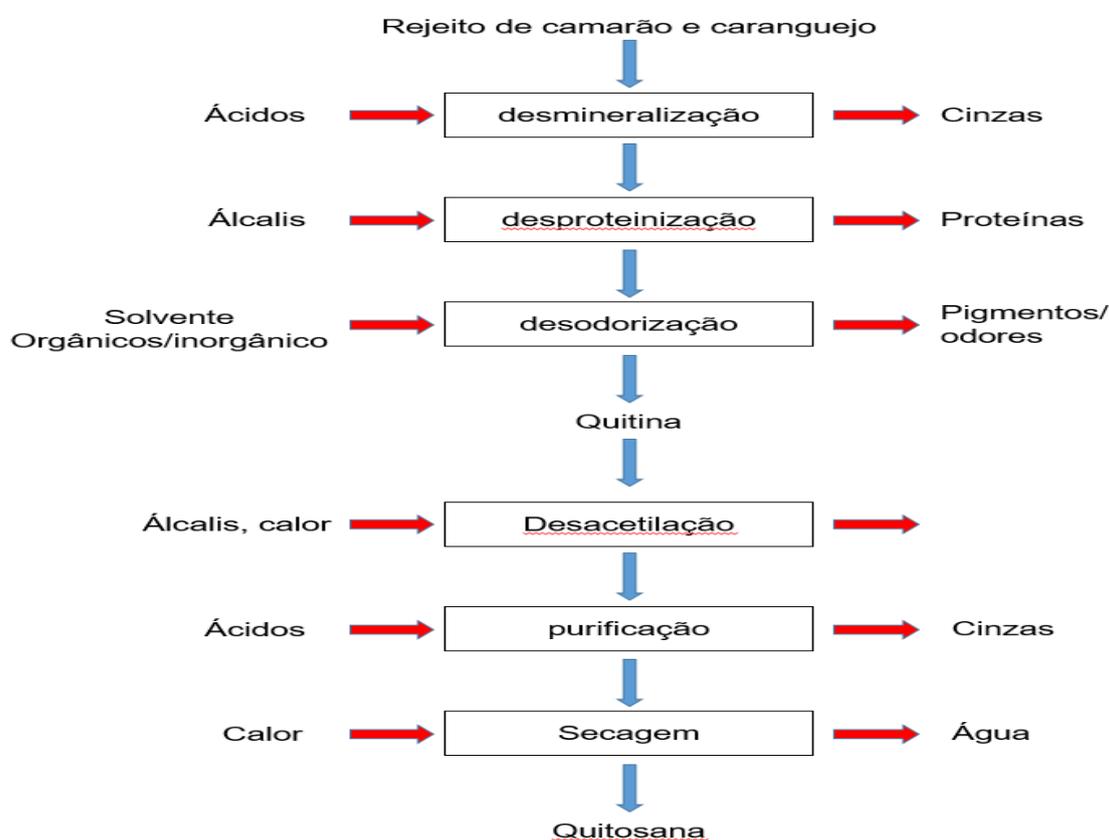


Fonte: Kumar (2000)

Industrialmente, a quitosana é obtida de cascas de camarão e caranguejo, que são rejeitos em indústrias de frutos do mar (KUMAR, 2000). Primeiro, os rejeitos de crustáceos são submetidos ao processo de desmineralização, desproteinização e desodorização, e posteriormente secos, com o objetivo de obter a quitina. Posteriormente, ocorre a desacetilação, purificação e secagem da quitina para obtenção da quitosana (DOTTO et al., 2011). Esse processo é economicamente viável se a matéria prima não apresentar custo, e a inclusão da recuperação da astaxantina (KUMAR, 2000). Estimasse globalmente que a geração anual de rejeitos de frutos de mar atinja as  $5,1 \times 10^6$  ton (SHAHIDI et al., 1999). A porcentagem de quitina em exoesqueletos secos, varia de 5% até 42% (m/m), dependendo da espécie de crustáceo (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A reação de desacetilação é a etapa mais importante dentro do processo apresentado na Figura 2. Nesta etapa ocorre a conversão de quitina em quitosana. Durante esta etapa, as amidas presentes na quitina, na posição C2 são convertidas dentro de grupos aminos ( $-NH_2$ ) (HARISH; THARANATHAN, 2007). Quando a porcentagem de grupos aminos alcança 50%, ou mais, o polímero se torna solúvel em soluções ácidas e recebe o nome de quitosana (RINAUDO, 2006). A hidrólise alcalina com NaOH (40-50%) e altas temperaturas (80-120 °C) é o método mais comum para obter quitosana de quitina (MOURA, 2011). A purificação pode ser realizada por vários passos de dissolução/precipitação/centrifugação e, finalmente, a secagem pode ser empregada.

**Figura 2** - Processo convencional de obtenção da quitosana.



Fonte: Dotto et al. (2017).

### 3.1.1 Caracterização da quitosana.

A massa molar da quitosana é uma característica associada com o número de unidades monoméricas do polímero (RINAUDO, 2006). O controle, avaliação e modificação dessa característica é fundamental. Pois, a massa molar afeta propriedades como viscosidade e solubilidade, além das aplicações da quitosana. Em geral, a massa molar da quitosana varia de

20 até 1200 kDa (KUMAR, 2000). O método mais comum e simples para determinar a massa molar da quitosana é o método viscosimétrico (KURITA et al. 197,7).

O grau de desacetilação da quitosana é uma das características mais importante, pois define as propriedades e aplicações da quitosana. O grau de desacetilação é a relação entre a  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e a  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. Se todas as unidades monomérico são  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose, então o biopolímero está completamente desacetilado, e o grau de desacetilação é 100%. Assim como a massa molar, o grau de desacetilação também afeta as propriedades e aplicações da quitosana. Por exemplo, o aumento do grau de desacetilação leva ao aumento dos grupos amino livres da quitosana, e conseqüentemente, as suas características catiônicas e solubilidade aumentam (SHUKLA et al., 2013). A quitosana com diferentes graus de desacetilação pode ser obtida através da variação das condições da reação de desacetilação (MOURA et al., 2013). Piccin et al. 2009 estudaram a adsorção do corante C.I. 16035 por quitosana com diferentes graus de desacetilação. Foi verificado que quando o grau de desacetilação aumentava (42 para 84%) causava um aumento na capacidade de adsorção de 266 para 373 mg g<sup>-1</sup>. Gonçalves et al. 2014 obtiveram similar resultados na adsorção de corantes alimentícios usando quitosana em um sistema binário.

A cristalinidade é uma característica da quitosana que representa a razão entre as fases amorfas e cristalina do biopolímero. No estado sólido, a quitosana é um biopolímero semicristalino e pode apresentar polimorfismo (SHUKLA et al., 2013). A cristalinidade da quitosana depende da origem e processos empregados. O máximo de cristalinidade obtido para quitina ocorre quando o grau de desacetilação é zero, e o mínimo para quitosana ocorre quando o grau de desacetilação é 100% (DOTTO et al., 2017). A quantificação da cristalinidade é importante, pois ela afeta propriedades como porosidade, capacidade de hidratação e adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

A área superficial e o tamanho das partículas são características importantes da quitosana. Essas características são dependentes da fonte e dos processos de obtenção da quitosana, e elas estão relacionadas com a porosidade, volume e tamanho dos poros presentes nas partículas de quitosana (CRINI; BADOT 2008). A quitosana na forma de pó ou flocos apresenta pequena área superficial (menor que 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), além de ser um material não poroso (DOTTO et al., 2012). A área superficial e tamanho de partícula são fundamentais para aplicações como adsorção e imobilização enzimática, pois nesses campos, o acesso a sítios reativos e a estrutura dos poros são requeridos (PICCIN et al., 2011). Como a quitosana não é um material poroso, algumas modificações são requeridas para aumentar a sua área superficial (ESQUERDO et al., 2014). A área superficial é normalmente determinada por isotermas de

adsorção de N<sub>2</sub>, usando o método BET (PICCIN et al., 2011). Piccin et al. (2011) investigaram o efeito do tamanho da partícula, área superficial e porosidade da quitosana sobre a adsorção do corante C.I. 16035. O tamanho de partícula usado foi de 0,10, 0,18, e 0,26 mm, com área superficial de 42, 3,4 e 1,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados mostraram que o aumento da área superficial e redução do tamanho da partícula dobrou a capacidade de adsorção. Dotto et al. (2012) compararam quitina e quitosana como adsorvente para o corante amarelo tartrazina. e concluíram que a quitosana é superior como adsorvente do que a quitina, devido aos maiores valores de grau de desacetilação e área superficial.

### 3.1.2. Propriedades da quitosana

As características de solubilidade e catiônica da quitosana são propriedades fundamentais para a preparação de derivados e aplicações em vários campos. Em geral, quitosana é uma base com grupos aminos primários, que tem pKa de 6,3. Assim o biopolímero é solúvel em soluções ácidas diluídas, com pH menor que 6,0. Para estes valores de pH, os íons H<sup>+</sup> da solução são capazes de protonar os grupos NH<sub>2</sub> da quitosana, formando grupos (NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Assim, a quitosana tornasse um polímero catiônico. Contrariamente, para pH maior que 6,0, ocorre a deprotonação e a quitosana tornasse insolúvel (HARISH; THARANATHAN, 2007). A transição entre solubilidade e insolubilidade ocorre para pH entre 6,0 e 6,5. O ácido fórmico é o solvente mais apropriado para a quitosana, porém o ácido acético é o mais utilizado. Ácidos fortes não são recomendáveis, pois podem causar a clivagem do polímero (PILLAI et al., 2009). A solubilidade da quitosana é dependente de vários fatores como tempo, temperatura, grau de desacetilação, massa molar, tamanho de partículas, processo de obtenção, tipo de ácido e sua concentração (ABDOU, 2013; PILLAI et al., 2009; ELSABEE).

A habilidade da quitosana para formar filmes é uma das propriedades mais importantes da quitosana. A habilidade da quitosana de formar filmes é atribuída por suas propriedades de (muco)adesivas e gelificantes (MOURA et al., 2015).

Em relação as propriedade antimicrobiana, Elsabee e Abdou (2013) reportaram que a atividade bactericida da quitosana é causada pela interação eletrostática entre os grupos (NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> da quitosana com os grupos fosfatos pertencentes as membranas celulares dos microrganismos. Em geral, é razoável supor que a quitosana por apresentar propriedades catiônicas, possa interagir com os componentes aniônicos da parede celular dos microrganismos.

A biocompatibilidade pode ser definida como a compatibilidade com tecidos ou sistemas vivos, por não ser tóxica, fisicamente reativa, não causar injúrias e não apresentar rejeição imunológica (BALAN; VERESTIUC, 2014). Estas características conferem para a quitosana a possibilidade de ser aplicada em tecidos, curativos para feridas, regeneração de osso e outras áreas relacionadas, sendo um potencial biomaterial (CHEN et al., 2016).

### 3.1.3. Quitosana como base material e suas aplicações.

Uma das principais vantagens da quitosana é a possibilidade de realizar inúmeras modificações, dos pontos de vista químico e físico, providenciando diferentes materiais para várias aplicações. Alguns exemplos de matérias com quitosana como base são filmes, membranas, nanofibras, nanopartículas, manocápsulas, *scaffolds*, hidrogéis e várias modificações químicas (DOTTO et al., 2017).

O filme de quitosana tem sido pesquisado principalmente para a preservação de alimentos e em processos de adsorção (DOTTO et al., 2015a, 2017). Diferentes técnicas são utilizadas para preparar filmes de quitosana (ELSABEE; ABDON, 2013), mas a mais simples é a técnica de *casting* (MOURA et al., 2015). Esta técnica envolve a mistura de quitosana com um solvente adequado sobre agitação, até completa dissolução. A solução é seca por um evaporador de solvente, formando um filme sólido (MOURA et al., 2011). Os filmes sólidos de quitosana são utilizados para tratamentos de efluentes, com o objetivo de remover corantes e íons metálicos (CADAVAL et al., 2016; DJIOUA et al., 2010; DOTTO et al., 2013; DOTTO et al., 2014; RÊGO et al., 2013). Dotto et al. (2013) estudaram a aplicação de filmes de quitosana para a remoção de corantes alimentícios de soluções aquosas por adsorção. O resultado mostrou que a máxima capacidade de adsorção foi de 194,6 mg g<sup>-1</sup> e 154,8 mg g<sup>-1</sup> para os corantes C.I. 16255 e C.I. 73015, respectivamente. Além disso, os filmes de quitosana foram facilmente separados da fase aquosa depois do processo de adsorção, além de manterem sua estrutura.

As nanofibras de quitosana são definidas como fibras com um diâmetro transversal entre 1 até 1000 nm (ZHAO et al., 2011). As nanopartículas de quitosana são sólidos com tamanho entre 1 até 1000 nm (ZHAO et al., 2011). Tratamento de corpos aquáticos é um importante campo de aplicação para a quitosana, e ambas nanofibras e nanopartículas foram empregadas nessa área (RAZZAZ et al., 2016). Tanhaei et al. (2015) prepararam nanopartículas para remoção de corante em solução aquosa, e obtiveram uma porcentagem de remoção de 93% e uma capacidade de adsorção de 417 mg g<sup>-1</sup>.

A quitosana pode ser preparado em diferentes formas de *scaffolds*, com diferentes campos de aplicações. Esquerdo et. al. (2014) desenvolveram *scaffolds* de quitosana para ser utilizado como adsorvente para remoção de corantes alimentícios de soluções aquosas. O *scaffolds* de quitosana apresentou poros com tamanho que variaram entre 50 até 200  $\mu\text{m}$ , uma porosidade de 92,2% e uma área superficial específica de 1135  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Ocorreu interação eletrostática entre o *scaffold* de quitosana e os corantes, se mostrando uma estrutura adequada para adsorção, apresentando altos valores de capacidade de adsorção (788 até 3316  $\text{mg g}^{-1}$ ).

A estrutura da quitosana permite diversas modificações químicas para melhorar sua habilidade em diferentes campos, e estas modificações químicas são utilizadas em tratamento de efluentes. Gonçalves et al. (2015) preparou quitosana com inserção de cianoguanidina para adsorção de corantes alimentícios em um sistema binário. Análises de infravermelho confirmaram a interação entre cianoguanidina com os grupos aminos da quitosana, e foi concluído que esse material apresenta potencial para ser um adsorvente de corantes alimentícios.

### 3.2. CORANTES

Os corantes e pigmentos são usados para adicionar cor ou mudar a cor de inúmeras substâncias e tem sido importante para o ser humano a partir de sua descoberta. Eles são utilizados largamente nas indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, cosméticos, plásticos, tintura, pintura, fotografia, automotiva, papel e entre outras. Estima-se que mais de 10000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, e com uma produção mundial de  $7 \times 10^5$  tons de corantes anualmente (CHEQUER et al., 2013). O mercado global para pigmentos e corantes tem previsão de chegar a 9,9 milhões de toneladas e US\$26,53 bilhões para o ano de 2017, movido pelo crescimento industrial (PAINT & COATING INDUSTRIES, 2015).

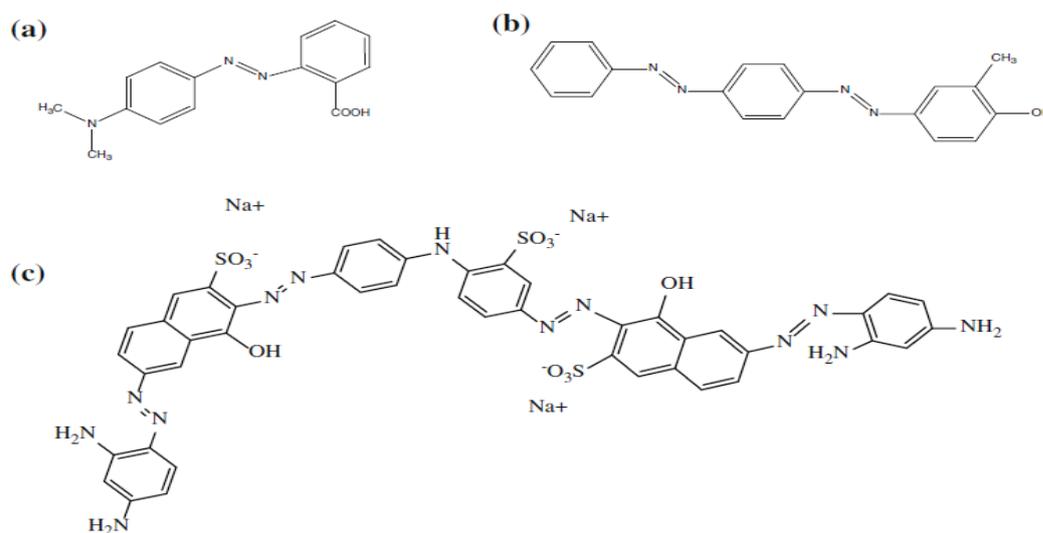
A diferença entre os dois é que, os corantes são solúveis no substrato e por isso ocorre uma dispersão a nível molecular, enquanto pigmentos são insolúveis e são dispersos como partículas. Os corantes produzem cores brilhantes em relação aos pigmentos convencionais, porém são menos estáveis (ROTHON, 2012). Os corantes podem ser sintéticos ou naturais. Os corantes sintéticos são baseados em compostos petrolíferos, enquanto que os corantes naturais são obtidos de plantas, animais e minerais (SINGH; BHARATI, 2014).

A capacidade dos corantes de produzirem luz visível se deve pelo deslocamento de um elétron para um nível de energia eletrônica mais alto, isso pode ocorrer pela absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta (UV) e visível, causando uma excitação

eletrônica. O grupo de átomos não saturado ligado covalentemente, responsável pela absorção da região UV e visível é conhecido como cromóforo. Por exemplo C=C, C=O, N=N, NO<sub>2</sub>, C≡C, C≡N, etc. Se um composto absorve luz dentro da região visível (400-800 nm), então a cor será percebida pelo ser humano (SMITHERS, 2007).

Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura química em azo corantes, antraquinona, índigo, ftalocianina, enxofre, nitro e nitroso. Sendo que os azocorantes são os mais largamente usados, e representam mais de 60% do total dos corantes produzidos (SHAH, 2014). Eles contêm no mínimo uma dupla ligação entre nitrogênios (N=N), entretanto podem apresentar diferentes estruturas. O agrupamento -N=N- é ligado a pelo menos um grupo aromático. A Figura 3 apresenta alguns exemplos de azo corantes.

**Figura 3** - Exemplos de azocorantes: (a) C.I. 13020, (b) C.I. 26090 e (c) C.I. 35435.



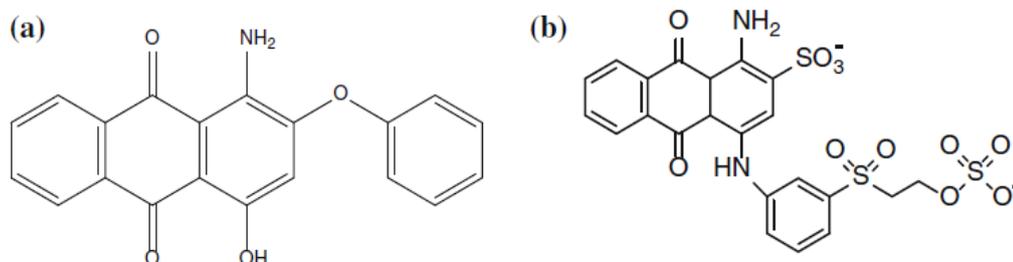
Fonte: Gürses et al. (2016)

As antraquinonas são o segundo grupo mais importante de corantes. Elas apresentam vantagens como brilho e boas propriedades de aderência. Antraquinona são importantes produtos encontrados em bactérias, fungos, plantas e líquens, ao contrário dos azocorantes que não são naturais (HAN et al., 2001). A Figura 4 apresenta alguns exemplos de corantes antraquinona.

Os corantes também podem ser classificados conforme sua aplicação, assim tem-se corantes reativos, que apresentam o grupo cromóforo normalmente ligado a um dos grupos NH-, CO- e SO<sub>2</sub>-. Corantes dispersos, são parcialmente insolúveis em água. Corantes ácidos, são orgânicos de ácidos sulfúricos. Corantes básicos, que são conhecidos como corantes catiônicos, pois apresentam uma carga positiva. Corantes diretos, são solúveis em água, também são

conhecidos como corantes aniônicos, geralmente apresentam um grupo sulfônico. Corantes de tina, são pigmentos insolúveis em água.

**Figura 4** - Exemplos de corantes antraquinona: (a) C.I 60756 e (b) C.I. 61200



Fonte: Gürses et al. (2016)

### 3.2.1. Corantes, perspectiva ambiental.

A manufatura e uso de corantes sintéticos por indústrias tem aumentando nas últimas décadas. Conseqüentemente os corantes tem se tornado contaminantes comuns, e os efluentes aquosos que contém corantes causam sérios problemas ambientais e a saúde. Assim, existe necessidade de estudar processos inovadores e apropriados para o tratamento destes efluentes, pois corantes sintéticos apresentam efeitos adversos para todas as formas de vida.

Os corantes sintéticos apresentam vários efeitos sobre a saúde humana dependendo da área na qual eles estão em contato. Irritação da pele e dermatite tem sido reportado por alguns corantes sintéticos, e o uso de azocorantes feitos a partir de aminas carcinogênicas tem sido banido em muitos países. Os corantes usados industrialmente alteram a cor dos corpos aquáticos, e assim, efluentes descartados no ambiente aquático, levam para a alteração da aparência da água, além de reduzir a penetração da luz. A diminuição da penetração da luz e a redução da concentração de oxigênio, podem causar a extinção de vidas aquáticas e reduzir o reuso da água, e alguns corantes possuem compostos tóxicos (CHEQUER et al., 2013).

Atualmente, a população vem se tornando mais sensível para a proteção do meio ambiente e com aumento na consciência sobre os efeitos adversos dos efluentes industrial (YADAV et al., 2012). A legislação ambiental obriga as indústrias a eliminar a cor de seus efluentes, antes de descartar em corpos aquáticos. Porém, os tratamentos convencionais para efluentes com corante, não são adequados (KARTHIK et al., 2014). Vários métodos são reportados na literatura para a remoção de poluentes de efluentes, como mostra o Quadro 1. Os

métodos para remoção da cor causada por corantes, podem ser divididos em três categorias, incluindo biológico, químico e físico (ROBINSON et al., 2001).

**Quadro 2** - Diferentes processos ou reagentes que são usados para remoção da coloração, com suas vantagens e desvantagens.

Processo ou reagente	Vantagem	Desvantagem
Reagente de Fenton	Efetivo para remoção da cor de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicação de uma fase gasosa, sem alteração de volume	Processo altamente corrosivo
Fotoquímico	Sem produção de lodo	Formação de subprodutos
Hipoclorito de sódio	Capas de quebrar as ligações dos corantes azo.	Libera aminas aromáticas.
Cucurbituril	Boa capacidade de adsorção para vários corantes.	Alto custo
Eletroquímico	Compostos gerados não causam risco.	Alto custo de eletricidade.
Carvão ativado	Boa capacidade de adsorção para vários corantes.	Alto custo
Argila	Boa capacidade de adsorção para vários corantes.	Difícil de separar dos corpos aquáticos.
Turfa	Apresenta uma estrutura celular, bom adsorvente.	Área superficial é menor do carvão ativado
Gel de sílica	Efetivo para corantes básicos.	Sem aplicação comercial
Filtração com membrana	Remove todos tipos e corantes	Produção de lodo concentrado.
Troca iônica	Excelente regeneração	Não é efetivo para todos corantes
Irradiação	Efetivo em escala laboratorial	Requer uma alta quantidade de O <sub>2</sub> dissolvido no meio
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Alta produção de lodo

Fonte: Karthik et al. (2014)

Como pode se observar no Quadro 1, todos métodos e reagentes apresentam desvantagens, além disso, a presença de pequenas concentrações (menos que  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) é suficiente para perceber alterações na cor. Os corantes podem permanecer no ambiente por um longo período, por causa da estabilidade térmica. Muitos corantes quando sofrem clivagem, geram compostos carcinogênicos ou tóxicos, assim, efluentes com corantes representam um dos piores grupos de contaminantes, pois são facilmente identificados pela visão do ser humano e não são facilmente biodegradáveis (ONG et al., 2011). Como observado no Quadro 1, os corantes podem ser eliminados de corpos aquáticos por vários métodos, porém, não existe um único método eficaz para qualquer tipo de corante. Sendo assim, existe a necessidade de novos estudos para desenvolver métodos eficazes e economicamente viáveis. Adsorventes como carvão ativo, zeólito e terra de diatomáceas são usados para tratar efluentes de corantes, através da técnica de adsorção, com um relativo sucesso. Porém, pesquisas sobre tratamentos alternativos e inovadores para efluentes tem focado sobre o uso de materiais biológicos.

### 3.3. ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno em que ocorre uma adesão espontânea das moléculas presentes em um fluido (adsorvato) para a superfície de um sólido (adsorvente). O grau de adsorção depende de condições termodinâmicas, superfície do adsorvente e da interação entre adsorvato e adsorvente. Isso ocorre devido a existência de forças desequilibradas sobre a superfície do adsorvente, levando para a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente por um certo tempo (RUTHVEN, 1984). As forças que agem no fenômeno de adsorção podem ser classificadas em dois tipos. Adsorção química ou quimissorção, esse processo recebe esse nome, porque ocorre uma troca efetiva de elétrons entre o sólido e o adsorvente, resultando na formação de uma monocamada sobre a superfície do sólido, irreversível, com uma liberação de energia considerável (em relação as reações químicas). O segundo tipo é a adsorção física, que é um fenômeno reversível, geralmente ocorre a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As forças que agem na adsorção física são idênticas as forças de coesão que operam nos estados líquido, sólido e gás. A energia liberada é relativamente baixa, e rapidamente esse fenômeno atinge o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; SUZUKY, 1990).

Considerando a remoção de íons metálicos e corantes sintéticos de meios aquosos, a adsorção aparece como um método alternativo, devido a sua operação ser simples e eficiente

sobre os métodos convencionais, que são dispendiosos ou tecnicamente complicado. Além do mais, isso é um método versátil que pode ter uma ampla aplicação e uma interessante relação entre custo e benefício, especialmente usando adsorvente de origem de rejeitos. Atualmente, o processo de adsorção em batelada e em um sistema contínuo são estudados em relação as condições de equilíbrio, cinética, termodinâmico e mecanismo envolvido (CRINI; BADOT, 2008; GUIBAL, 2004; REDDY, 2012; VIEIRA et al, 2011; WAN-NGAH et al., 2011).

Para melhor entendimento sobre o processo que usa a operação de adsorção, devem ser realizados estudos em ordem de elucidar os fatores relevantes do sistema, tal como parâmetros de capacidade de adsorção e parâmetros físico-químico. Em um sistema não contínuo, ocorre a distribuição de adsorvato entre a fase sólida e a fase líquida, variando a concentração inicial de adsorvato ( $C_0$ ), mantendo constante o volume da solução ( $V$ ) e a massa de adsorvato ( $m$ ). A concentração residual do adsorvato na solução é usada para calcular a capacidade de adsorção do adsorvente, usando a Equação 1, e a porcentagem de remoção ( $R\%$ ) pode ser determinada pela Equação 2.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100 \quad (2)$$

sendo  $C_0$  e  $C_f$  as concentrações inicial e final do adsorvato, respectivamente,  $V$  o volume da solução e  $m$  a massa de adsorvato.

O estudo do equilíbrio na adsorção revela uma importante informação para avaliar a afinidade e capacidade de adsorção de um adsorvente e relação a um adsorvato. Este é um dos mais importantes critérios para a seleção de um adsorvente adequado. No processo de adsorção, o equilíbrio é estabelecido quando a concentração do adsorvato dentro da fase líquida não apresenta mudança significativa ao longo do tempo. Este comportamento pode ser estudado através de modelos matemáticos chamados de isotermas (BLÁZQUEZ et al., 2010; RUTHVEN, 1984).

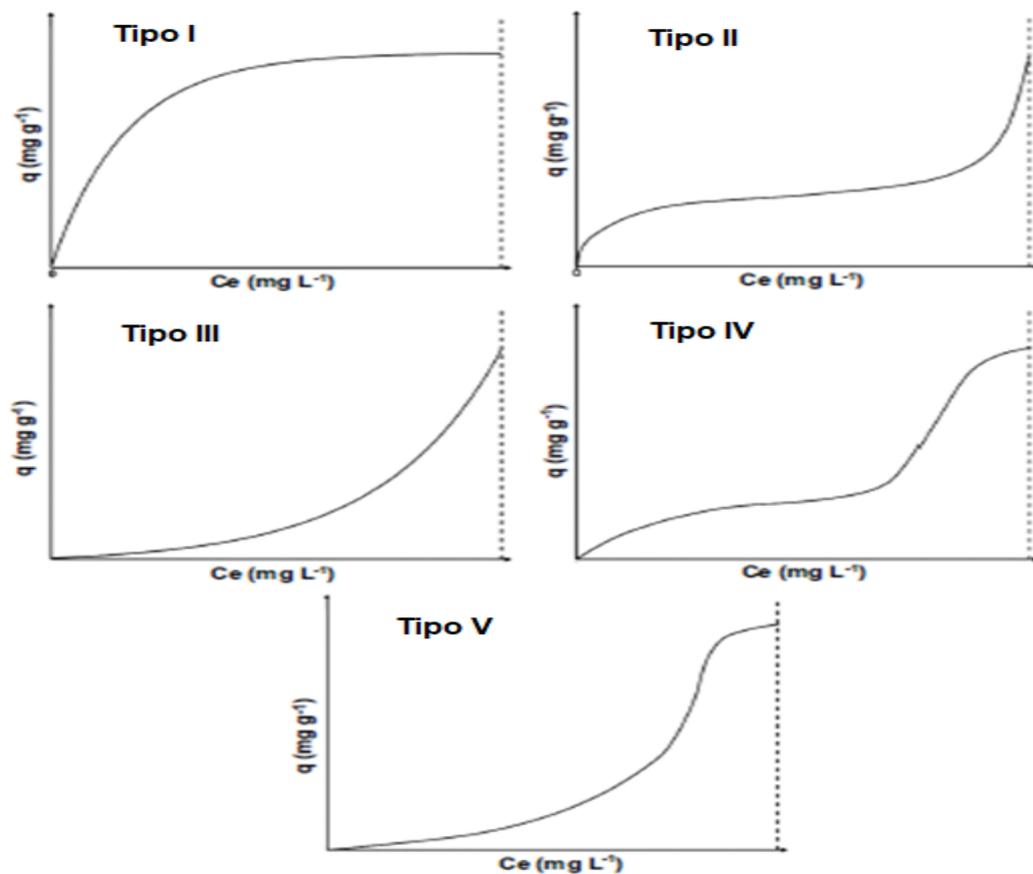
As isotermas de adsorção são curvas que representam a capacidade de adsorção de equilíbrio,  $q_e$  (massa de adsorvato dividido pela massa de adsorvente utilizada), em relação à concentração residual do adsorvato dentro da solução quando se atinge o equilíbrio ( $C_e$ ), em condições experimentais específicas. Ruthven (1984) apresentou cinco tipos de isotermas de

adsorção, como mostra a Figura 5. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) pode ser determinada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial do soluto na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

**Figura 1 - Isotermas de adsorção.**



Fonte: Blázquez (2010)

A isoterma do Tipo 1 apresenta um platô convexo, que está associado com a formação de uma monocamada em adsorventes não porosos ou com microporos, onde o tamanho dos poros não é muito mais largo do que o diâmetro do adsorvato. As isotermas dos Tipos II e III descrevem uma adsorção em multicamada, normalmente associada para adsorventes que apresentam poros com diâmetros variáveis. A isoterma do Tipo IV ocorre em adsorções de duas camadas ou com poros que são muito mais largos do que o diâmetro do adsorvato. As curvas do Tipo V, descrevem um comportamento similar as do Tipo IV.

Existe vários modelos de isothermas disponíveis para análise experimental de dados e descrição da adsorção, onde os mais usados são os modelos de Henry, Langmuir, Freundlich, BET.

### 3.3.1. Isotherma de Henry

A isoterma de Henry é usada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme e as soluções diluídas, onde as moléculas não apresentem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorvato dentro da fase fluida e a quantidade de adsorvato na fase sólida é linear, essa relação é descrita na Equação 4.

$$q_e = K_H C_e \quad (4)$$

sendo  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Isotherma de Langmuir

Este modelo assume que o adsorvente tem sítios específicos homogêneos e energia de adsorção idêntica, ocorrendo a formação de uma monocamada na superfície externa do adsorvente. Desde que o adsorvente tem uma capacidade finita para adsorver uma substância, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) pode ser representada pela Equação 5 (LANGMUIR, 1916; RUTHVEN, 1984).

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

sendo  $q_m$  a capacidade de adsorção máxima da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_e$  a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

### 3.3.3. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica usada para sistemas heterogêneos onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator  $n^{-1}$  na Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

sendo  $k_F$  a constante Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n^{-1}$  é o fator heterogêneo (PICCIN et al., 2012).

### 3.3.4. Isoterma de BET

A isoterma de BET (Brunauer, Emmett e Teller) é uma extensão da teoria de Langmuir de adsorção em monocamada para adsorção em multicamadas, quando aumenta a interação entre adsorvato e adsorvente, e ocorre a formação de multicamadas devido a adsorção secundária para um dado sitio, ela pode ser representada pela Equação 7 (PICCIN et al., 2012; RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_{BET} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_2)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (7)$$

sendo  $q_{BET}$  a capacidade de adsorção para monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_1$  e  $K_2$  as constantes de BET ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

O estudo de cinética é fundamental na operação de adsorção, como é controlada a eficiência do processo, providencia informações sobre como as reações ocorrem e fatores que influenciam a taxa de adsorção. Estes grupos de modelos incluem os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem entre outros (QIU et al., 2009). A capacidade de adsorção em relação ao tempo ( $q_t$ ) pode ser determinado pela Equação 8.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (8)$$

sendo  $C_t$  a concentração de adsorvato na fase líquida para o tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.3.5. Modelo de pseudoprimeira ordem

Este modelo é baseado na lei de resfriamento de Newton. O modelo assume que a adsorção ocorre como um resultado do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso na Equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

sendo  $k_1$  a constante do modelo de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  e  $q_e$  as capacidades de adsorção para o tempo  $t$  e para o equilíbrio, respectivamente, ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  o tempo (min) (MOURA et al., 2016).

Resolvendo a Equação 9 pelo método matemático de separação de variáveis, considerando  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t=q_t$  para  $t=t$ , rearranjando, então o modelo de pseudoprimeira ordem pode ser representado pela Equação 10.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (10)$$

sendo  $q_1$  o valor teórico para a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.3.6 Modelo pseudosegunda ordem

O modelo de cinética pseudosegunda ordem apresentam ambos efeitos, interno e externo, de transferência de massa, isso é geralmente adequado para processos que envolvem adsorção química. O modelo pode ser apresentado na Equação 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

sendo  $k_2$  a constante do modelo pseudosegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ),  $t$  o tempo (min) (SKODRAS et al., 2008).

Resolvendo a Equação 11, considerando  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t=q_t$  para  $t=t$ , rearranjando, o modelo pode ser representado pela Equação 12.

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (12)$$

sendo  $q_2$  o valor teórico para a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### **3.3.7 Sistemas em batelada e contínuo**

A adsorção em batelada é usada para tratamento de pequenos volumes de efluentes em laboratório, pois é fácil de operar, mas é não adequado em escala industrial, onde largos volumes são constantemente gerados. A adsorção em batelada providencia certas informações preliminares, tais como o efeito do pH para se obter a máxima capacidade de adsorção, a máxima concentração inicial para o adsorvato, o tamanho de partícula adequado e o tempo de experimento, além da capacidade de adsorção ao longo do tempo (AUTA et al., 2014). Entretanto, numa coluna de leito fixo, o adsorvato está continuamente em contato com uma quantidade de adsorvente ainda não utilizado, assim, gerando um gradiente de concentração entre o adsorvato e adsorvente. Os leitos fixos são largamente utilizados nos processos de controle de poluentes, como a remoção de íons e compostos orgânicos, por adsorção (FUTALAN et al., 2011). Este sistema envolve a passagem do efluente através do adsorvente. Durante essa passagem, o efluente é purificado por um processo físico-químico. O projeto e a teoria de um leito fixo de adsorção são focados sobre as curvas de ruptura geradas e a vazão do efluente (VIEIRA et al., 2014).

### **3.3.8. Adsorção usando quitosana como material base em sistema descontínuo**

Aplicação de quitosana em tratamento de efluentes tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Aplicação mais frequente para esse proposto é a operação de adsorção, que tipicamente utiliza carvão ativado como adsorvente em tratamentos de efluentes industriais, por causa de sua grande área específica. Entretanto, existe um aumento da demanda por adsorventes de fontes renováveis para adsorção de corantes e metais. A quitosana tem sido aplicada para a remoção de metais pesados e corantes devido ao seu auto conteúdo de grupos aminos (-NH<sub>2</sub>) e hidroxilas (-OH), que são sítios ativos de adsorção (ALLOUCHE et al., 2014; DOTTO et al., 2015; ESQUERDO et al., 2014). Além disso, é possível elaborar a quitosana em muitas formas diferentes, devido a sua natureza catiônica (ALLOUCHE et al., 2014).

### **3.3.9. Adsorção usando quitosana como material em leito fixo**

O estudo leito fixo é necessário para obter dados básicos para o projeto de sorção de fluxo contínuo. Por isso, é necessário realizar estudos de colunas para fornecer dados para aplicações em sistemas industriais (LÓPEZ-CERVANTES et al., 2017)

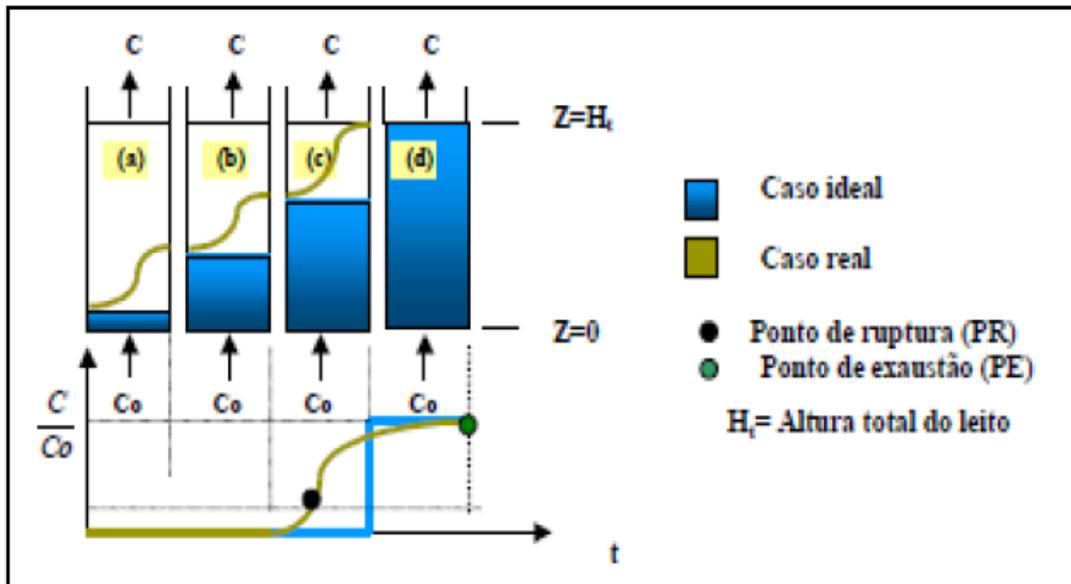
A quitosana é facilmente solúvel em soluções ácidas diluídas abaixo de um pH de  $5,5 \pm 0,5$ , o que tende a ser uma desvantagem quando a quitosana é usado como adsorvente na remoção de corantes em efluentes ácidos. Além disso, pesquisas demonstram que a redução do tamanho médio das partículas aumenta a capacidade de adsorção, entretanto, a quitosana na forma de pó ou flocos apresenta baixos valores de área superficial e porosidade, resultando em uma queda de pressão alta quando utilizada em leito fixo. Além do mais, quando a quitosana é utilizada na forma de pó, a centrifugação ou filtração é necessária para a separação das fases depois da operação de adsorção, e a regeneração e reuso do adsorvente torna-se difícil. Consequentemente, muitos trabalhos realizam o desenvolvimento de matérias à base de quitosana, com uma maior área superficial, alta porosidade, capacidade de regeneração, fácil separação de fases, alta capacidade de adsorção, insolubilidade em meio ácido e melhores propriedades mecânicas (CADAVAL et al., 2016; GUPTA; SUHAS, 2009; MOURA et al., 2016). Alguns materiais que utilizam quitosana como material de base são filmes, membranas, nanofibras, esponjas e nanopartículas. Em alguns casos a quitosana está aderida a um suporte inerte (BEHESHTI et al., 2016; CADAVAL et al., 2016; VAKILI et al., 2014).

A aplicação da quitosana em sistemas dinâmicos usando um leito fixo tem algumas peculiaridades, entre elas, deve-se observar as características das partículas. Estas devem apresentar densidade, geometria e tamanho que contribuam para força mecânica do material. Assim, o objetivo é obter um derivado de quitosana que permita a adsorção em um leito fixo sem desvantagens para o sistema, tais como alta queda de pressão e obstrução da coluna. Assim, tem sido reportado materiais recobertos com quitosana (BARRON-ZAMBRANO et al., 2010; WAN-NGAH et al., 2012).

### **3.3.10. Análise de adsorção em coluna de leito fixo**

A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no desenvolvimento da curva de ruptura, que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (AUTA; HAMEED, 2014). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. A região de adsorção é definida como a zona de transferência de massa (*ZTM*), esta é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre, conforme mostrado na Figura 9. A *ZTM* depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartículas (RUTHVEN, 1984).

**Figura 6** - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Auta e Hameed (2014)

A Figura 6 descreve um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 6a). Com o decorrer do processo, a *ZTM* vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 6b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a *ZTM* alcança a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR, conforme mostrado na Figura 6c. Em geral, o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 6d ocorre quando a *ZTM* atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 50% da concentração, e então mais lentamente até igualar-se ao valor da concentração inicial da solução. A *ZTM* se move de forma homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da *ZTM*, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (KLEINÜBING, 2006).

### 3.3.11. Modelo de Adams–Bohart

O modelo pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração das espécies adsorventes, e é apresentado na Equação 15. Este modelo é usado para a descrição da parte inicial da curva de ruptura, onde  $k_{AB}$  é a constante cinética ( $l\text{ mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) e  $N_0$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os valores de  $k_{AB}$  e  $N_0$  podem ser obtidos a partir de um gráfico de  $\ln(C_i/C_0)$  versus  $t$  (LÓPEZ-CERVANTES et al., 2017)

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{F} \quad (15)$$

As condições do modelo são: o campo de concentração é considerado baixo, concentração de efluente é  $C_i < 0,15C_0$ , para  $t \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow N_0$ , (onde  $N_0$  é a concentração de saturação ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Embora o trabalho original de Bohart e Adams tenha sido feito para o sistema de adsorção de carvão a gás, sua abordagem geral pode ser aplicada com sucesso na descrição quantitativa de outros sistemas. De acordo com o modelo Bohart e Adams, a expressão do tempo de avanço é:

$$t_b = \frac{N_0}{C_0U_0}(Z - Z_0) \quad (16)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial de soluto na solução,  $Z$  a profundidade do leito,  $U_0$  a velocidade superficial do líquido com base na coluna vazia,  $Z_0$  o comprimento da zona de transferência de massa do leito que é equivalente à frente de adsorção onde o material biosorvente é parcialmente saturado.

### 3.3.11. Modelo de Thomas

Este modelo baseia-se no pressuposto de que o processo segue a cinética de Langmuir sem dispersão axial na adsorção da coluna, uma vez que a força motriz obedece à cinética de reação reversível de pseudossegunda ordem, E está apresentado na Equação 17. O modelo de adsorção de Langmuir explica a adsorção ao assumir que um adsorvente se comporta como um gás ideal em condições isotérmicas.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_i} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0w}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (17)$$

sendo  $k_{Th}$  a constante do modelo de Thomas ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $q_o$  a capacidade de adsorção no equilíbrio do corante ( $\text{mg g}^{-1}$ ), as parcelas de  $\ln [C_o/C_t]-1$  versus tempo ( $t$ ) resulta em uma linha reta de inclinação ( $k_{Th}$ ) e intercepção ( $q_o$ ). O modelo de Thomas assume que velocidade do fluido é constante em qualquer seção transversal do leito, perpendicular ao eixo do leito e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e reação de cinética de pseudossegunda ordem. Este modelo é adequado para processos de adsorção onde as limitações de difusão externas e internas estão ausentes (LÓPEZ-CERVANTES et al., 2017).

### 3.312. Regeneração da coluna

A operação de adsorção em leito fixo tem se destacado por ser uma técnica aplicável para a remoção de diversos contaminantes de efluentes industriais. Salienta-se ainda que a quitosana apresenta versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais, possibilitando sua aplicação na adsorção em coluna de leito fixo. Além da capacidade de adsorção da quitosana, a possibilidade de regeneração da mesma deve ser levada em consideração. A reutilização do adsorvente é importante para manter os baixos custos do método de adsorção, bem como regenerar adsorvente para um novo ciclo de adsorção. A remoção dos corantes adsorvidos para regenerar a quitosana pode ser conseguida através da utilização de agentes de eluição. A eficiência da remoção é dependente do mecanismo de adsorção. Embora escassos, há relatos na literatura da regeneração da quitosana por meio de soluções ácidas, soluções alcalinas e soluções aquosas contendo cloreto de sódio (CRINI; BADOT, 2008).

## 3.4. RECOBRIMENTO DE SÓLIDOS

O revestimento de partículas tem inúmeras aplicações nas indústrias químicas, farmacêutica, agrícola e alimentar. Entre as razões pelas quais o revestimento é aplicado são a melhoria da aparência do produto, a proteção da partícula de condições externas, o mascaramento de sabor e odor, o isolamento de substâncias ativas e o controle de liberação em relação ao tempo. Em ponto de vista, uma alternativa para aumentar a resistência mecânica de substâncias, como a quitosana, e também melhorar as propriedades de transferência de massa é a imobilização do biopolímero em matrizes sólidas. Estudos têm demonstrado que o uso de quitosana imobilizada em grânulos de vidro pode melhorar a resistência mecânica do adsorvente e melhorar as propriedades de transferência de massa. Gama et al. (2016) ao

trabalhar com PVC revestido com quitosana, relatou que todos os grupos funcionais, como  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ , inicialmente presentes na quitosana, estavam intactos mesmo após o revestimento em PVC e estavam disponíveis para interação com íons de cobre. Além disso eles estimaram que a espessura média dos filmes formados era de  $2,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , para o recobrimento de grânulos de vidro com quitosana, onde o material foi colocado em contato com a solução de quitosana. Além disso, eles estimaram que a resistência externa à transferência de massa era o processo limitante de adsorção em leito fixo.

Para aderir a quitosana sobre um inerte, existe inúmeras técnicas disponíveis. As técnicas de recobrimento de partículas podem ser classificadas em deposição de partículas, revestimento em massa e modificação de superfície (VIEIRA et al., 2014). Na técnica de deposição de partículas, ocorre a fusão da partícula, depois a solidificação ou sinterização, resultando em uma microestrutura. O revestimento em massa consiste apenas da aplicação de uma larga quantidade do material sobre a superfície da partícula. Enquanto a técnica de modificação de superfície muda a composição ou propriedades da partícula, por tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos. A técnica de revestimento mais utilizada para fazer a imobilização da quitosana é a *coating*, pois essa técnica apresenta uma operação simples, onde a geometria do substrato pode ser variável (TORRES et al., 2007; VIEIRA et al., 2014; WAN et al. 2010).

Muitos adsorventes foram desenvolvidos utilizando a técnica de *coating*, alguns dos materiais já recobertos com quitosana são areia, cinzas de penas, esferas de vidro entre outros. Estes adsorventes apresentam um alto potencial para remover metais e corantes de efluentes. A preferência para aplicação dessa técnica é a alta performance, pequena variação de massa, tamanho e geometria das partículas. Além disso, existe a possibilidade de mudar os componentes da solução de recobrimento, como a incorporação de plastificantes e solventes. O plastificante tem o propósito de dar flexibilidade para a película formada, enquanto o solvente é responsável para assegurar a deposição do filme sobre a superfície do substrato (CALAGUI et al., 2014; TORRES et al., 2007). Como a quitosana pode ser reticulada com glutaraldeído, epícloridrina, etilenoglicol, acetoacetato de etila e tripolifosfato de sódio, López-Cervantes et al., (2017) realizaram a reticulação da quitosana com glutaraldeído para adsorção do corante C.I. 34140 em pH 4 num leito fixo. Como os parâmetros mais importantes para um estudo de curvas de ruptura são a altura do empacotamento, a vazão de entrada e a concentração de inicial, assim, estes autores analisaram os efeitos da altura de empacotamento de quitosano-glutaraldeído (QGlu) (3 a 12 cm), da concentração do corante (15 a 50  $\text{mg L}^{-1}$ ) e a vazão de alimentação (1 a 3  $\text{mL min}^{-1}$ ) no leito fixo. A melhor capacidade do leito foi de 343,59  $\text{mg g}^{-1}$

<sup>1</sup>para o quitosano-glutaraldeído, com uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, 50 mg L<sup>-1</sup> de concentração inicial e 3 cm de empacotamento. Os tempos de ruptura das curvas diminuem com o aumento da concentração inicial do corante, com menores concentrações iniciais, as curvas de ruptura foram dispersas. Este efeito também foi observado por Han et al. (2009).

Em qualquer operação de revestimento, o objetivo é cobrir totalmente a superfície da partícula pulverizando uma solução ou suspensão nas partículas suspensas por gás quente (geralmente ar). O agente de revestimento mais comum é uma suspensão polimérica aquosa. Os leitos de jorro e fluidizados estão entre os equipamentos mais usados recentemente para revestir partículas. A escolha adequada do tipo de equipamento depende das condições do processo e das propriedades das partículas.

A aplicação do leito de jorro é justificada por características dinâmicas dos fluidos, o movimento cíclico das partículas em jorro estável que garante a homogeneidade do produto, e o bom contato com fluidos sólidos com altas taxas de transferência de calor e massa. Se a interação do inerte com líquido resultar em forte adesão do filme sobre a superfície inerte, o crescimento das partículas ocorrerá por formação de camadas. Assim, pode-se afirmar que as partículas de revestimento e secagem de líquidos em leitos de jorro são operações semelhantes e a interação da superfície do produto líquido, quantificada pelas propriedades da superfície (ângulo de contato sólido-líquido-gás e tensão superficial das partículas) pode determinar a ocorrência de secagem do líquido ou revestimento das partículas. Na operação de revestimento, as gotas de líquido pulverizado são capturadas pelo sólido e secas na superfície das partículas formando uma película aderente, enquanto na operação de secagem as gotas ainda são capturadas pelo sólido, secam sobre as partículas, mas descamam pois não há força de adesão suficiente para manter o filme seco aderido.

O ângulo de contato de um sistema está relacionado à interação sólido-líquido-vapor pela Equação 13:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta \quad (13)$$

sendo  $\theta$  o ângulo de contato,  $\sigma_{SV}$  a tensão superficial sólida,  $\sigma_{LV}$  a tensão superficial líquida e  $\sigma_{SL}$  a tensão superficial sólido-líquido.

Os limites  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 180^\circ$  definem a molhabilidade completa e completa não molhabilidade, respectivamente. A condição  $\theta < 90^\circ$  indica que o líquido se espalha e molha o sólido, enquanto valores de  $\theta > 90^\circ$  expressam má ou não molhabilidade.

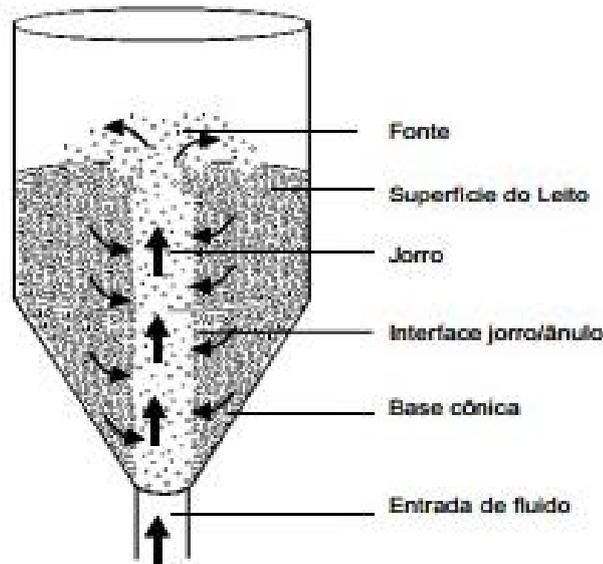
A tensão superficial de um sólido (também denominada energia de superfície) é uma propriedade físico-química do material, definida pelas suas forças intermoleculares. Forças intermoleculares mais elevadas resultam em maior tensão superficial do sólido e maior receptividade de um líquido pelo sólido. Assim, espera-se uma forte adesão de um líquido em partículas com alta tensão superficial. Outros parâmetros podem ser derivados do ângulo de contato para expressar força de adesão. O trabalho de adesão correlaciona a tensão da superfície líquida e o ângulo de contato do sistema como apresentado na Equação 14. O baixo trabalho de adesão indica uma fraca adesão e, inversamente, o trabalho de alta aderência significa uma forte força de adesão para o sistema sólido-líquido-vapor.

$$W_{SV} = \sigma_{LV}(1 - \cos\theta) \quad (14)$$

O revestimento polimérico é aplicado a partículas por várias razões, que vão desde o aumento da estética do produto para controlar a liberação de produtos químicos. O leito de jorro está entre os equipamentos amplamente utilizados para revestir partículas. Sua escolha é justificada pelo movimento cíclico das partículas estável, resultando em homogeneidade do produto e bom contato sólido-fluido com altas taxas de transferência de calor e massa (Rocha et al., 2009; Rosa e Rocha, 2010)).

### 3.5. LEITO DE JORRO

O leito de jorro como um todo, torna-se uma composição de um núcleo central com uma fase diluída de sólidos que se movem para cima arrastados por um fluxo de fluido cocorrente e uma região anular de fase densa com percolação em contracorrente de fluido. Assim é estabelecido um padrão cíclico sistemático de movimento dos sólidos, dando origem a um sistema hidrodinâmico único que é mais adequado para certas aplicações do que as configurações mais convencionais de fluido-sólido. Para eliminar espaços mortos no fundo do vaso, é comum usar uma base cônica divergente ligada a uma coluna cilíndrica, com injeção de fluido ocorrendo na base do cone truncado, como mostra a Figura 6.

**Figura 7 - Leito de jorro.**

Fonte: Epstein e Grace (2011)

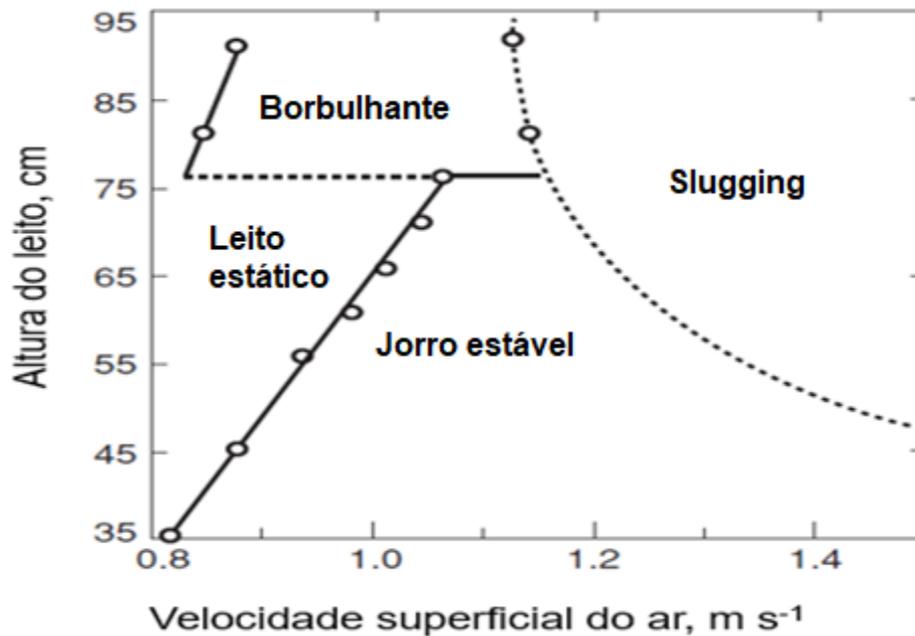
Os sólidos podem ser adicionados e retirados do leito de jorro. Como nos leitos fluidizados, o leito de jorro pode ser trabalhado tanto em batelada quanto continuamente, embora a operação em batelada seja mais provável de ser adotada no leito de jorro do que nas aplicações de fluidização. Embora o leito de jorro tenha sido desenvolvida originalmente como substituto a um leito fluidizado com partículas grosseiras e de tamanho uniforme, para superar as pobres qualidades da fluidização do gás obtida com tais partículas, algumas de suas características únicas, incluindo a recirculação cíclica dos sólidos, provando-se valiosa, fazendo o leito de jorro capazes de realizar certas operações úteis de forma mais eficaz do que os leitos fluidizados com seu movimento de sólidos mais aleatório.

O leito de jorro foi desenvolvido em 1954 como um método alternativo de secagem para a secagem de trigo úmido em leito de fluidizado. Devido a vigorosa circulação das partículas, o fluido empregado pode atingir temperaturas mais elevadas que em secadores convencionais de trigo poderiam utilizar, sem danificar o grão.

O jorro, que é visualmente observável em uma coluna transparente com uma seção transversal totalmente circular, é possível observar o movimento de reversão rápida das partículas na fonte e da descida da partícula relativamente mais lenta na parede, que ocorre sobre uma gama definida de velocidade de gás para dadas combinações de gás, sólidos, geometria do leito e configuração. A Figura 7 ilustra esquematicamente a transição de um leito estagnado para leito de jorro característico, e, portanto, muitas vezes para um borbulhante e um

leito de *slugging*, à medida que aumenta a velocidade superficial do gás (taxa de fluxo volumétrico do gás / área da seção transversal da coluna).

**Figura 8** - Mapa de regime de fluxo para as partículas de trigo ( $3.2 \text{ mm} \times 6.4 \text{ mm}$ ,  $\rho_p = 1376 \text{ kg m}^{-3}$ ),  $D_c = 152 \text{ mm}$ ,  $D_i = 12.5 \text{ mm}$ .



Fonte: Epstein e Grace (2011).

Essas transições apresentadas na Figura 7, podem ser representadas quantitativamente como gráficos de profundidade do leito versus velocidade de gás superficial, ou mapas de regime (às vezes denominados "diagramas de fase").

A linha que representa a transição entre um leito estático e um agitado (jorro ou borbulhante) é mais reprodutível na direção da velocidade decrescente do que vice-versa, devido ao empacotamento inicial do leito estático. Para um dado material sólido em contato com um fluido específico (a uma temperatura e pressão e geometria fixa), existe uma profundidade máxima do leito (ou altura), para além da qual o jorro não ocorre, sendo substituído por uma fluidização de baixa qualidade.

Um leito tipicamente jorrado em um recipiente cilíndrico ou cônico-cilíndrico tem uma profundidade, medida a partir do orifício de entrada do fluido para a superfície do leito estático, empacotado, ou a região do ânulo, de pelo menos metade do diâmetro do cilindro. Se o leito é muito menos profundo, o sistema difere hidrodinamicamente do verdadeiro leito de jorro, e não se espera que todos os princípios formulados do comportamento do leito se apliquem. No entanto, uma profundidade mínima do leito não foi precisamente definida ou

investigada, exceto no caso de leitos cônicos, nem foram realizados estudos detalhados sobre a velocidade máxima de jorro para um coerente leito e os leitos borbulhante e *slugging*.

Existe um diâmetro mínimo de partículas abaixo do qual o jorro torna-se impraticável. Esse diâmetro é de cerca de 0,5 a 1,0 mm, dependendo da geometria do leito e da hidrodinâmica, ou seja, dentro da faixa de transição de fluidização, onde o leito fluidizado deixa de ser adequado.

Quando se aumenta a velocidade do fluido, a partir do leito estagnado, verifica-se que a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade do gás no processo ascendente do fluxo de gás, e atinge um valor de pico antes de diminuir para aproximadamente um valor constante com um aumento adicional da velocidade do gás. Quando a velocidade do gás é diminuída, após o leito estar operando em um estável processo, a queda de pressão diminui, seguindo um caminho bastante diferente, com uma queda de pressão muito menor do que para o processo ascendente. Essa histerese de queda de pressão versus fluxo de gás parece ser um fenômeno reproduzível.

### **3.5.1. Leito de jorro com geometria cônica**

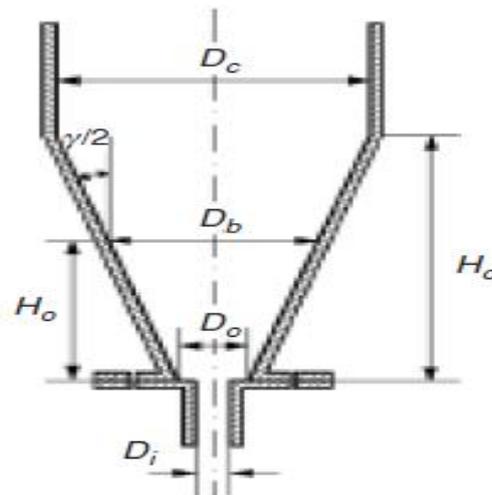
Apesar da versatilidade do leito de jorro de geometria convencional (cilíndrica com base cônica), existem situações nas quais o contato gás-sólido não é totalmente satisfatório. Nessas situações, os fatores que condicionam o processo são as características físicas do sólido e o tempo de residência do gás. Assim, o leito de jorro utilizando apenas a parte cônica foi utilizado para secar suspensões, soluções e materiais pastosos. As aplicações em reação química, como a polimerização catalítica, a gaseificação do carvão e a pirólise dos resíduos, também foram pesquisadas e desenvolvidas.

A geometria cônica tem se provado ser versátil, pois ela permite o uso de partículas com diâmetro acima de 1 mm e de formas irregulares. Mais recentemente, provou-se o excelente comportamento do leito cônico no tratamento de diferentes tipos de biomassa irregulares (ampla distribuição de tamanho de partículas e variedade de forma) com alto teor de umidade. Além disso, é comprovado que o leito cônico é adequado para a secagem e processamento térmico de uma grande variedade de resíduos (biomassa, plásticos e lodo de esgoto). A hidrodinâmica dos leitos cônicos difere significativamente da dos convencionais (cilíndrica com base cônica). Portanto, as gamas dos parâmetros hidrodinâmicos necessários para o jorro estável, isto é, a velocidade mínima de jorro, a queda de pressão e a expansão do leito também são diferentes (SALDARRIAGA et al., 2017).

O funcionamento de um leito cônico é sensível à geometria e ao diâmetro das partículas, pelo que é necessário delimitar as condições de operação que correspondem estritamente ao regime do leito de jorro e permita que o contato gás-sólido ocorra de forma estável. Assim, as faixas dos fatores de geométricos do leito (definido na Figura 8) e do sistema para jorrar estável são os seguintes:

- diâmetro de entrada em relação ao diâmetro do cone,  $D_i/D_o$  - essa relação deve ser entre 1/2 e 5/6. O limite inferior é imposto pela queda de pressão e pela formação de zonas mortas no fundo (um problema sério para operação com circulação de sólidos). Exceder o limite superior dá origem a uma má definição do jorro e um aumento da instabilidade devido a movimentos de rotação.

**Figura 9** - Geometria do leito de jorro cônico.



Fonte: Epstein e Grace (2011)

- ângulo do cone,  $\gamma$  - O limite inferior é  $28^\circ$ , pois o leito é instável para ângulos inferiores. Do ponto de vista prático, ângulos maiores que  $60^\circ$  não são recomendados porque a taxa de circulação sólida é então muito baixa, especialmente para leitos profundos.

- diâmetro de entrada em relação ao diâmetro da partícula,  $D_i/d_p$  - considerando que, para jorrar em leitos cilíndricos, a instabilidade do leito ocorre em  $D_i/d_p \geq 30$ , assim, é obtida uma operação estável com leitos cônicos para  $D_i/d_p$  entre 20 e 60. De acordo com Saldarriaga et al., (2015), esse é um parâmetro crucial que limita a ampliação do leito de jorro.

- altura máxima no leito - não existe uma altura máxima do leito com geometria cônica, pelo menos não no mesmo sentido que é encontrado para  $d_p$  maiores que 1 mm em leitos cilíndricos. No entanto, para partículas grandes (esferas de vidro com diâmetros maiores que 5 mm), existe uma altura máxima devido à instabilidade do regime dentro da faixa descrita

anteriormente dos fatores geométricos do leito. A causa da instabilidade é claramente um regime *slugging*, o que afeta toda a seção do leito e cuja formação não tem relação direta com nenhum fator geométrico individual ou ao diâmetro das partículas, mas sim uma consequência de todos os fatores combinados. Em geral, a altura máxima do leito espontâneo aumenta à medida que o diâmetro da partícula diminui, como  $D_i/D_o$  diminui e, à medida que o ângulo de inclinação do cone aumenta.

- diâmetro da coluna - o diâmetro terminal superior do leito,  $D_c$ , é um parâmetro que pode ser especificado à vontade para tratar qualquer volume de sólido, desde que os principais fatores geométricos de estabilidade sejam mantidos no projeto, e as observações sobre trajetórias de partículas sólidas e a queda de pressão são levadas em consideração.

A hidrodinâmica dos leitos cônicos difere significativamente quando comparada aos leitos convencionais (cilíndricas com base cônica). Consequentemente, os valores dos parâmetros hidrodinâmicos necessários para um jorro estável, velocidade mínima de jorro, queda de pressão e expansão do leito, também diferem.

Choi e Meisen (1992) e Olazar et al. (1992) descobriram que a velocidade mínima de leitos cônicos é aproximadamente proporcional à altura do leito, enquanto que em leito de jorro convencionais é proporcional à raiz quadrada da altura. Queda de pressão máxima, como uma aproximação, esta queda de pressão é 1,5 a 2,5 vezes maior do que a queda de pressão do jorro.

O pico e a queda de pressão aumentam com o aumento do tamanho das partículas e densidade. Porém, essa influência é mais pronunciável para materiais irregulares, como biomassas do que para materiais regulares, especialmente o pico da queda de pressão. Várias dimensões da altura do leito de jorro cônico, ângulo do cone e diâmetro de entrada do fluido, diâmetro de partícula, material e esfericidade foram estudadas por Olazar et al. (1993). Eles perceberam que o aumento da carga de inertes (ou altura do leito estagnado) causa picos de queda de pressão máxima menos pronunciados. Além disso, quando o ângulo aumenta a razão entre a queda de pressão estável para o peso do leito por unidade de seção transversal diminui. Na mesma direção, quando a razão de  $H_o/D_o$  aumenta a razão também diminui.

Uma peculiaridade dos leitos cônicos é que a velocidade do gás na entrada pode ser aumentada substancialmente sem perder o movimento cíclico característico dos sólidos. Porém, com o aumento da velocidade do fluido empregado, após iniciar o jorro, as características do leito mudam, tornando-se um leito diluído, suas características gerais são alta velocidade de gás, porosidade do leito acima de 0,75, dependendo do tamanho de partícula e das condições de operação, movimento cíclico das partículas se o ângulo do cone for suficientemente alto e

menores problemas de instabilidade que são sensíveis à geometria. A velocidade necessária para atingir o jorro diluído é, de acordo com Markowski e Kaminsky (1983) mais de 1,7 vezes o que requer para iniciar o jorro. Assim, em um clássico leito de jorro e um leito diluído, ambos apresentam um movimento cíclico similar, porém, dentro do leito diluído, não é possível fazer distinção entre a parte superior, a fonte, e a parte inferior do leito, ânulo (BILBAO; OLIZAR, 1987).

A estrutura cônica funciona bem para o tratamento estável de leitos formadas por partículas de diferentes tamanhos e densidades, apresentando baixa segregação. Os estudos realizados indicam que os leitos de esferas de vidro com distribuição de tamanho significativo, mostram menos segregação para o leito de jorro do que para a fluidização. Jose et al. (1994) realizou um estudo com sólidos com diferentes diâmetros. Os sólidos utilizados foram esferas de vidro com diâmetro entre 1 a 8 mm, com uma massa específica de  $2420 \text{ kg m}^{-3}$ . Os parâmetros utilizados para o leito de jorro cônico foi de  $1/2 < D_o/D_i < 5/6$ ,  $\gamma > 28^\circ$  e  $2 < D_o/D_p < 60$ . Utilizando misturas binárias de matérias com diâmetro diferente, foi observado que ocorreu um melhoramento na estabilidade diminuindo a razão entre o diâmetro de entrada do ar e o diâmetro da base,  $D_o/D_i$ , e diminuindo a razão da mistura de sólidos ( $d_r = d_b/d_s$ ), onde  $d_b$  é o diâmetro da maior partícula e  $d_s$  é o diâmetro da menor partícula. Assim, a segregação tem seu valor máximo para misturas com a mesma composição de peso de ambos os componentes e é mais pronunciada, uma vez que a relação entre os diâmetros das partículas é maior. A segregação diminui, e é praticamente nula, para uma velocidade do ar 40% maior que a velocidade mínima de jorro.

Durante o recobrimento em leito de jorro, existe uma pequena diferença entre os diâmetros de partículas. Entre aquelas partículas que já sofreram o recobrimento e aquelas que ainda não, assim é primordial que se utilize velocidades acima da velocidade mínima de jorro para diminuir a segregação das partículas.

O vigoroso movimento cíclico das partículas no leito e alta velocidade do fluido guia para uma alta taxa de transferência de calor e massa, que permite alcançar um leito com isothermicidade. Entretanto, o leito com geometria cônica permite operações com diversos materiais, como biomassas de diferentes texturas e granulometria, sem problemas de segregação, com altos tempos de residência do fluido como para poucos segundos (ALVAREZ et al., 2015).

O regime em leito de jorro com geometria exclusivamente cônica tem um interesse especial em situações de contato gás-sólido em que o uso de leitos convencionais, como os cilíndricos com base cônica, não é satisfatório. Estas situações ocorrem no tratamento de sólidos

que são aderentes ou têm distribuição de tamanho de partículas. Assim, Jose et al. (1993) utilizarão cinco leitos cônicos, e demonstraram que nos leitos cônicos não existe uma altura máxima do leito, pelo menos não da mesma maneira que se encontra nos leitos cilíndricos. No entanto, para partículas grandes (esferas de vidro de tamanho de partícula superior a 0,005 m), existiu uma altura máxima devido à instabilidade do regime, dentro de uma faixa dos fatores geométricos para o leito móvel. A causa da instabilidade foi claramente uma quebra que afetou toda a seção do leito, e cuja formação não teve relação direta com cada fator geométrico do leito (ângulo, diâmetro da entrada) ou do diâmetro das partículas, mas foi uma consequência dos três fatores simultaneamente.

No entanto, como efeitos gerais, a altura máxima do leito aumenta quando o diâmetro da partícula diminui, quando a razão ( $D_o/D_i$ ) diminui e quando o ângulo do leito aumenta. Altura mínima para o leito, em leitos cônicos, a velocidade média de fluxo referida ao diâmetro do fundo do cone muda com a altura e, como consequência, há uma altura mínima do leito, ( $H_o$ ), abaixo da qual a velocidade na superfície superior do leito é maior do que a velocidade mínima de fluidização. Esta situação é uma das causas da instabilidade detectada experimentalmente nessas condições. Os valores da altura mínima do leito aumentam de forma exponencial à medida que o diâmetro da partícula aumenta. Eles também aumentam à medida que o diâmetro da entrada do leito diminui e, em menor grau, à medida que o ângulo diminui.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MATÉRIA PRIMA

Os resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), obtidos de indústrias da região (Rio Grande, Brasil), foram utilizados para extrair quitina, que posteriormente foi convertida em quitosana. A quitina foi obtida através de tratamentos químicos sequenciais de desmineralização, desproteínização e desodorização (WESKA et al., 2007). Após a obtenção de quitina, realizou-se a desacetilação alcalina para obtenção da quitosana, seguida de sua purificação (MOURA et al., 2011).

A hidroxietilcelulose (Ashland), o polietilenoglicol (Synth) e o estearato de magnésio (Sigma-Aldrich) foram adquiridos da Empresa RF Química Ltda (Brasil).

As esferas de porcelana (EP) foram doadas pela Empresa Porcelanas REX S.A. (Brasil). As esferas de vidro (EV) foram adquiridas da Empresa Nacional Esferas Ltda. (Brasil). Os *pellets* de polietileno (PP) foram doados pelo Laboratório de Secagem da Escola de Química e Alimentos, da Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS.

### 4.2. CARACTERIZAÇÃO

As suspensões aquosas utilizadas neste trabalho foram compostas de duas bases poliméricas (quitosana e hidroxietilcelulose), um plastificante (polietilenoglicol) e um surfactante (estearato de magnésio) nas mesmas proporções de estudos prévios (BUENO et al., 2016). A Tabela 2 apresenta a composição das duas suspensões utilizadas neste trabalho.

**Tabela 1** - Composição das suspensões de recobrimento.

<b>Componentes</b>	<b>(A)</b>	<b>(B)</b>
Hidroxietilcelulose (g)	3,5	3,5
Quitosana (g)	-	5,0
Polietilenoglicol (g)	0,75	0,75
Estearato de magnésio (g)	1,0	1,0
Concentração de Sólidos (%)	0,525	1,025

O preparo das suspensões foi realizado pela dissolução de cada componente separadamente, em solução de ácido acético 3% (v/v), sob agitação de 500 rpm usando um

agitador magnético (Marte, MAG-01H, Brasil). Após a dissolução, os componentes foram misturados gerando as suspensões de estudo (A) e (B), ambas com volumes de 1 L. As suspensões foram armazenadas em ambiente refrigerado ( $4\pm 1^\circ\text{C}$ ) até sua utilização.

Quitosana: foi caracterizada em relação ao grau de desacetilação por titulação potenciométrica linear, peso molecular pelo método viscosimétrico, utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada ( $K = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$  e  $\alpha = 0,93$ ) (Weska et al., 2007). Os conteúdos de umidade e cinzas foram segundo as normas da AOAC (1995).

Suspensões: a massa específica foi determinada por meio de picnometria líquida (LUTZ, 1985). A viscosidade cinemática das suspensões foi determinada por um viscosímetro capilar Cannon-Fenske. A viscosidade dinâmica foi calculada pela Equação 18.

$$\mu = \nu \rho_s \quad (18)$$

sendo  $\nu$  a viscosidade cinemática (stokes) e  $\rho_s$  é o massa específica da suspensão ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Partículas: o diâmetro médio ( $D_m$ ) das partículas foi determinado usando um paquímetro. A esfericidade ( $\phi$ ) foi determinada segundo o método de Peçanha e Massarani (1986). A massa específica ( $\rho_p$ ) foi determinada de acordo com Lutz (1985). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar as superfícies das partículas antes e após o recobrimento, utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LI et al., 2010).

Partículas Recobertas: a quantidade de sólidos aderido às partículas foi quantificado por ensaios de desprendimento da película formada. Foi realizada uma amostragem simples das partículas recobertas. A amostra foi colocada em um becker com uma solução de ácido acético 3% (v/v), sobre agitação de 900 rpm em agitador magnético (Marte, MAG- 01H, Brasil), por 30 min. Posteriormente, realizou-se a separação por filtração, seguido da lavagem das partículas com água destilada e secagem em estufa a  $105 \pm 1^\circ\text{C}$ , até massa constante. A massa aderida de sólidos foi determinada pela Equação 19. A quantificação foi realizada em triplicada.

$$M_{ader} = M_f - M_i \quad (19)$$

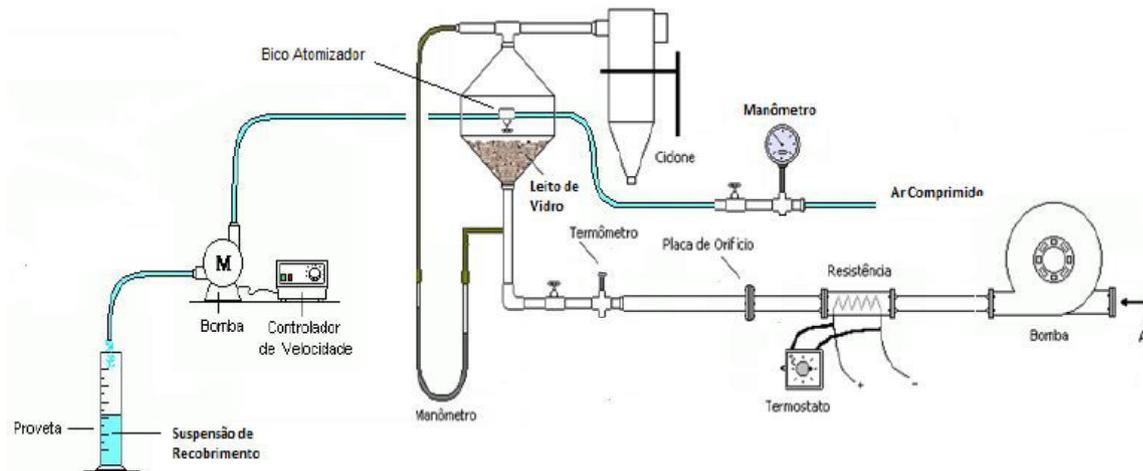
sendo  $M_f$  a massa final da partícula recoberta (kg) e  $M_i$  é a massa inicial da partícula (kg).

### 4.3. RECOBRIMENTO EM LEITO DE JORRO

O recobrimento das partículas foi realizado em um leito de jorro do tipo CSB (*Conventional Spouted Bed*), com base cônica de vidro, com ângulo incluído de 60°. Na parte superior da coluna existia uma saída para o ar com diâmetro de 25 mm, a qual foi conectada a um ciclone *Lapple* com diâmetro de 100 mm. O diâmetro da parte superior do cone foi de 0,175 m, o diâmetro da entrada de ar de 0,029 m e altura do cone de 0,15 m.

No topo do leito foi instalado o bico de atomização do tipo duplo fluido (1/4J-SS+SUE18-SS, Spraying Systems Co., São Bernardo do Campo, Brasil). A Figura 10 apresenta um esquema da unidade experimental de recobrimento das partículas.

**Figura 2** - Unidade experimental de recobrimento de partículas.



Fonte: Modificado de Bueno et al. (2016)

A velocidade do fluido foi estabelecida por um ventilador radial de 6 kW (CR0850, Ibram, São Paulo, Brasil), três resistores de 800 W foram usados para o aquecimento do fluido, com um controle termostático (IDO2B, Contemp, São Caetano do Sul, Brasil). A regulação da vazão do ar foi realizada por válvulas, uma placa de orifício conectada a um manômetro de tubo em U foi utilizada para medir a velocidade. A temperatura do fluido foi medida por termopares de cobre/constantan (CSC99, Contemp).

A velocidade de jorro mínima para cada partícula foi obtida através de curvas fluidodinâmicas, plotando um gráfico entre a queda de pressão e a velocidade do ar. As condições de operação do leito de jorro foram baseadas em estudos prévios de Bueno et al. (2016), sendo elas a velocidade de ar utilizada para cada partícula foi de 1,4 vezes maior que a velocidade de jorro mínimo. A temperatura do ar de entrada utilizada foi de 80 °C.

As partículas foram limpas com uma solução ácida de acordo com o procedimento de Vieira et al. (2014). A carga de partículas utilizada foi de 500 g. A pressão de atomização foi de 200 kPa abs. O tempo utilizado foi de 100 min. O bico de atomização foi localizado a 0,10 m acima do topo de cada leito de partículas. A suspensão foi alimentada no leito a uma vazão constante de 5 mL min<sup>-1</sup>, com o uso de uma bomba peristáltica (MasterFlex, 07553-75, Canadá). Os experimentos de recobrimento foram realizados em triplicata.

Para avaliação da eficiência do recobrimento, foi utilizada a Equação 20 (DONIDA; ROCHA, 2002; VIEIRA; ROCHA, 2004).

$$\eta = \frac{M_f - M_i}{W_{susp} C_{sol} t} \quad (20)$$

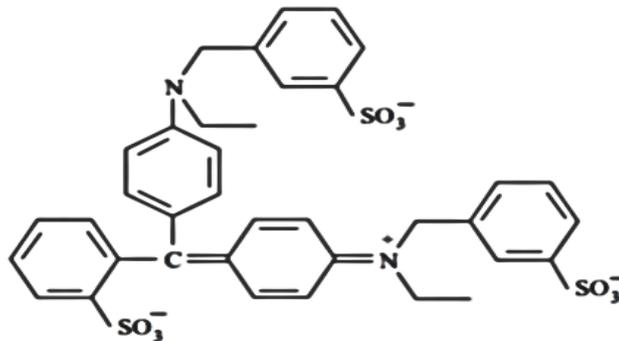
sendo  $W_{susp}$  a vazão mássica (kg ml<sup>-1</sup>),  $C_{sol}$  a concentração de sólidos e  $t$  o tempo de processo (min)

A massa relativa de crescimento, foi calculada pela Equação 21.

$$\delta = \frac{M_f - M_i}{M_i} \quad (21)$$

Foi utilizado como adsorvato o corante alimentício azul brilhante (Pluryquímica, Brasil). A estrutura química do corante é apresentada na Figura 11.

**Figura 3** - Estrutura do corante azul brilhante.



Fonte: Pourreza e Ghomi (2011)

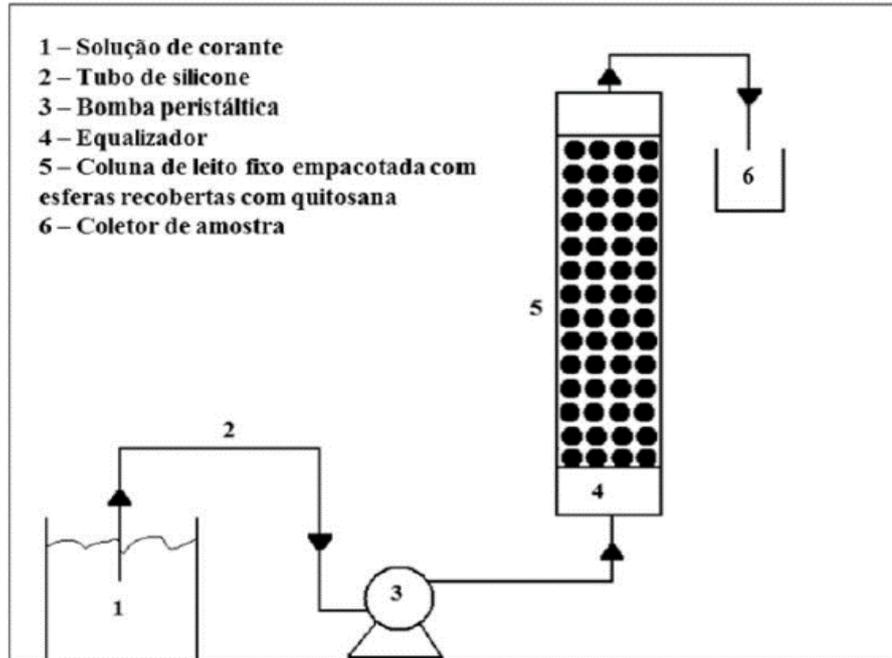
#### 4.4. MÉTODO FÍSICO/QUÍMICO DE CURA

Após o recobrimento das partículas com as suspensões, foi realizado o método físico/químico de cura modificado em relação ao método proposto por Vieira et al. (2014), no qual as partículas recobertas eram secas com circulação de ar a 50 °C por 12h (físico), seguido da imersão das esferas em uma solução de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>), durante 4 h (químico) e, posteriormente, lavadas até pH neutro com água destilada e secas novamente. No presente trabalho apenas foi realizada a segunda etapa do método de cura (químico), pois as condições de operação do leito de jorro (temperatura do ar de 80 °C) já proporcionaram uma eficiente taxa de transferência de calor e massa, sendo assim, as partículas já foram secas dentro do leito móvel.

#### 4.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

A Figura 12 apresenta um esquema da unidade experimental de adsorção contínua utilizada.

**Figura 4** - Unidade experimental de adsorção em coluna fixa.



Fonte: Vieira et al. (2014)

Os experimentos de adsorção foram realizados em coluna fixa de acrílico com uma geometria cilíndrica (diâmetro de 3,4 cm e altura de 30 cm), acoplada a uma bomba peristáltica (MasterFlex, 07553-75, Canadá). Uma solução do corante azul brilhante de 100 mg mL<sup>-1</sup> foi bombeada ascendentemente, com uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>, com temperatura de 20 ± 2 °C, o

pH foi ajustado com uma solução de ácido cítrico/fosfato dissódico para os pH 3 e 6. Foi utilizado uma altura de 10 cm de partículas recobertas com as suspensões (A) e (B), o restante da coluna foi empacotada com partículas inertes, para favorecer a distribuição do fluido, evitando assim caminhos preferenciais. As amostras foram coletadas na parte superior da coluna até a concentração de saída ( $C_t$ ) se igualar a concentração inicial ( $C_0$ ). A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108 DRM, Brasil), no comprimento de onda de 630 nm (POURREZA; GHOMI, 2011). Os experimentos foram realizados em réplica ( $n = 2$ ).

#### 4.6. ANÁLISES DOS DADOS

Os dados foram analisados de acordo a literatura (AHMAD et al., 2010; CHEN et al., 2012; HAN et al., 2009). O ponto de ruptura ( $t_b$ ) e ponto de exaustão ( $t_e$ ) foram obtidos quando as concentrações do efluente atingiram em torno de 3 a 5% da concentração inicial, e 95% da concentração inicial, respetivamente.

O volume total de efluente tratado,  $V_{eff}$  (mL), foi calculado pela Equação 22,

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (22)$$

sendo  $Q$  a vazão volumétrica ( $\text{mL min}^{-1}$ ) e  $t_{total}$  o tempo total do experimento (min).

A massa total de corante adsorvida,  $m_{ad}$  (mg) foi calculada pela Equação 23,

$$m_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (23)$$

sendo  $C_{ad}$  a concentração de corante adsorvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A máxima capacidade da coluna,  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), foi calculada pela Equação 24,

$$q_{eq} = \frac{m_{ad}}{m} Qt_{total} \quad (24)$$

sendo  $m$  a massa de adsorvente utilizada na coluna (g).

A quantidade total de corante adsorvido,  $m_{total}$  (g), foi calculado pela Equação 25.

$$m_{total} = \frac{QC_0 t_{total}}{1000} \quad (25)$$

A porcentagem de remoção de corante  $R(\%)$  foi calculada pela Equação 26.

$$R(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100 \quad (26)$$

As curvas de adsorção em coluna de leito fixo foram apresentadas relacionando  $C_t/C_0$  em relação ao tempo. A razão  $t_b/t_e$  forneceu a fração do leito já utilizada quando se atingiu o ponto de ruptura. Por consequência, o comprimento do leito não utilizável, que corresponde à zona de transferência de massa (*ZTM*), foi determinado, conforme a Equação 27 (GEANKOPLIS, 1993),

$$ZTM = h \left(1 - \frac{t_b}{t_e}\right) \quad (27)$$

sendo  $h$  a altura da coluna utilizada (cm),  $t_b$  o ponto de ruptura (h) e  $t_e$  o ponto de exaustão (h).

#### 4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram submetidos à análise de variância unidirecional (ANOVA) usando o software STATISTICA 5.0, enquanto os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey com o nível de significância ajustada em  $p < 0,05$ .



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A quitosana foi caracterizada quanto a umidade, cinzas, grau de desacetilação e massa molar, e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Caracterização da quitosana.

<b>Caracterização</b>	<b>Quantificação*</b>
Umidade <sup>1</sup> (%)	93 ± 1
Cinzas (%)	0,04 ± 0,01
Grau de desacetilação (%)	85 ± 1
Massa molar (kDa)	146 ± 5

\*média ± erro padrão (n=3). <sup>1</sup>Base úmida.

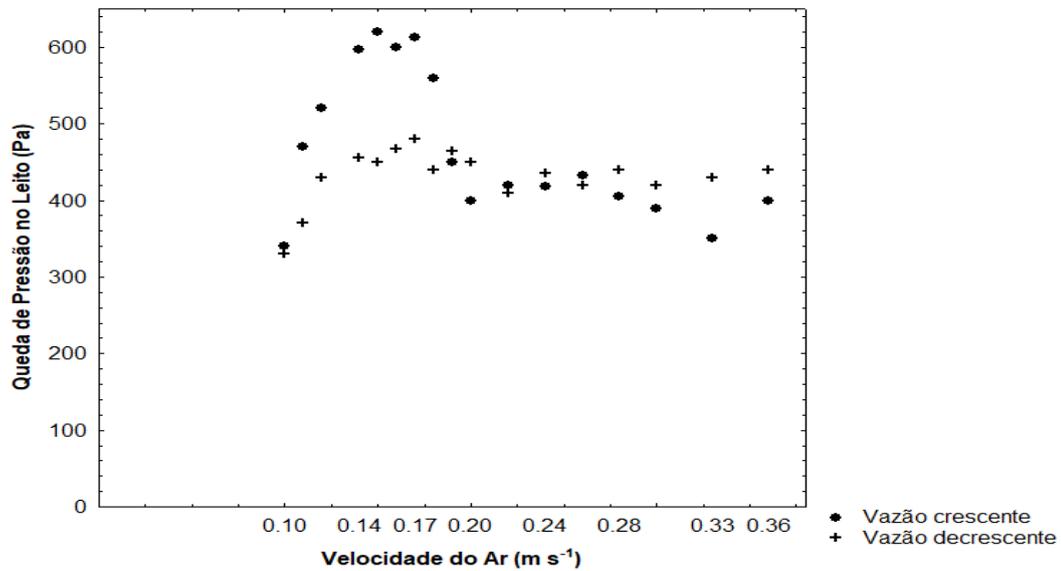
O grau de desacetilação (GD) está relacionado com a disponibilidade dos grupos amino, que em meio ácido estão protonados ( $NH_3^+$ ). Quando o GD é superior a 70%, a quitosana torna-se solúvel em soluções aquosas ácidas, comportando-se como um polieletrólito catiônico (ABREU et al., 2013). Este fato pode auxiliar no recobrimento de partículas ricas em sílica ( $SiO_2$ ), pois favorece a interação com os grupos funcionais da quitosana (VIEIRA et al., 2014). A capacidade de adsorção da quitosana está principalmente associado aos grupos amino protonados, fazendo com que a quitosana apresente uma natureza catiônica (DOTTO et al., 2017). Além disso, corantes como o azul brilhante tem seus grupamentos sulfonados dissociados e convertidos em ânions, conforme a variação do pH, sendo que os valores de pKa estão entre 5,83 e 6,58, por isso é considerado um ácido fraco (FLURY; FLÜHLER 1994), e esse corante apresenta sua forma neutra em pH 5,6 (TUTUNARU et al., 2017). Assim é esperado que a interação entre adsorvente e adsorbato ocorra mais eficiente em pH ácido.

### 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

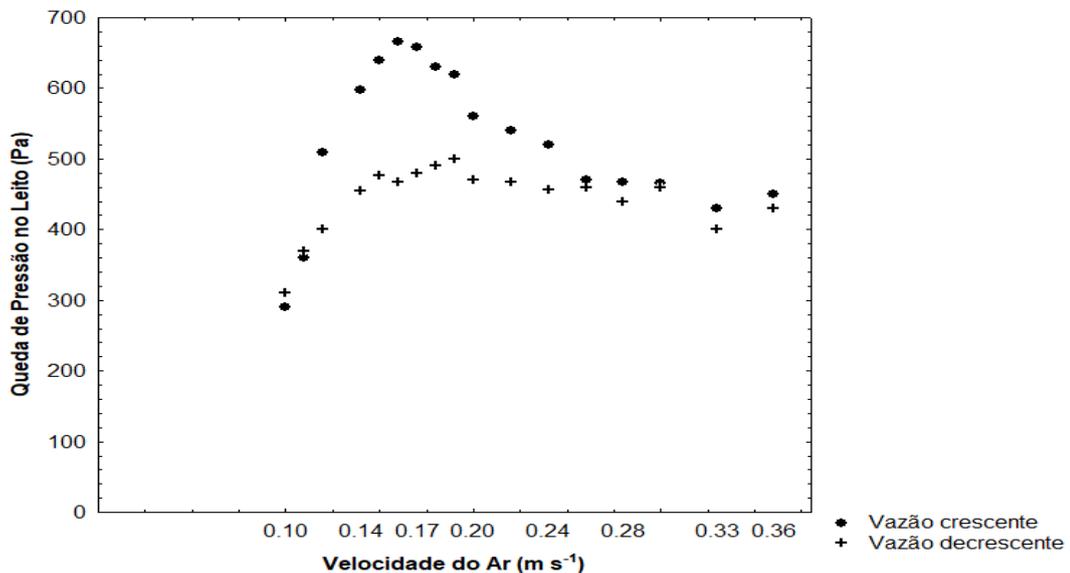
De acordo com as Figuras 13, 14 e 15, para as condições estudadas na construção da curva fluidodinâmica a seco, a curva apresentou características próprias de leito de jorro, com fonte estável e centralizada. Tal fato se deve ao diâmetro das partículas ser superior ao

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, aumentado esta relação e ficando mais distante da relação do leito fluidizado. Sendo assim, determinou-se através das Figuras 13, 14, 15 o valor para velocidade mínima de jorro, que ficou compreendido entre 0,19 e 0,23 m/s para as três partículas.

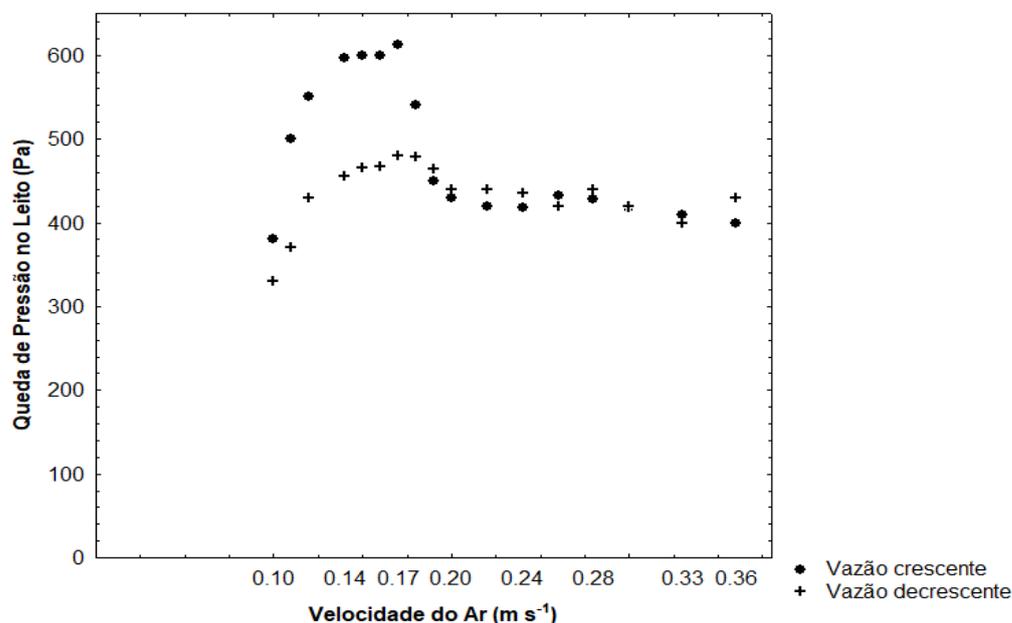
**Figura 13** - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



**Figura 14** - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de porcelana com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



**Figura 15** - Curva fluidodinâmica a seco dos *pellets* de polietileno com pressão de atomização de 1 atm e temperatura do ar de entrada de 80°C.



As partículas foram caracterizadas quanto ao diâmetro médio, esfericidade, massa específica e sua relação  $D_c/D_i$  para cada leito. Os dados estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4** - Diâmetro médio e esfericidade das partículas.

Partículas	$D_{\text{médio}}$ (mm)*	$\phi^*$
EV	$0,29 \pm 0,01^a$	$0,98 \pm 0,02^a$
EP	$0,30 \pm 0,01^a$	$0,97 \pm 0,02^a$
PP	$0,32 \pm 0,02^a$	$0,70 \pm 0,03^b$

\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5, o diâmetro médio, a esfericidade e a massa específica das esferas de vidro e de porcelana não apresentaram diferença ao nível de 95% ( $p > 0,05$ ) de significância. Com isto, pode-se evidenciar que a porcelana utilizada no estudo não apresenta porosidade, sendo que a principal diferença em relação as esferas de vidro é a sua composição química. Com relação aos *pellets* de polietileno, estes não apresentaram um formato esférico ( $\phi < 1$ ). A geometria dos *pellets* de polietileno se aproximou a uma dupla calota esférica, e devido a sua baixa massa específica (Tabela 5), a altura que eles ocuparam no leito de jorro foi maior, aumentando o diâmetro da célula do leito.

**Tabela 5** - Massa específica e relação Dc/Di das partículas.

Partículas	$\rho_p$ (kg m <sup>-3</sup> )*	Dc/Di*
EV	2418 ± 3,2 <sup>a</sup>	4,08 ± 0,04 <sup>b</sup>
EP	2468 ± 4,1 <sup>a</sup>	4,38 ± 0,03 <sup>b</sup>
PP	960 ± 3,6 <sup>b</sup>	6,08 ± 0,04 <sup>a</sup>

\*média ± erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0,05).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, as relações de Dc/Di para as esferas de vidro e de porcelana não apresentaram diferenças significativas ao nível de 95% (p>0,05). Ambas as partículas apresentam um comportamento semelhante no leito de jorro. Enquanto, os *pellets* de polietileno apresentaram uma relação diferenciada das demais (p>0,05). Esta relação é desejável no leito de jorro com uma geometria cônica, pois o leito se torna mais estável (MARKOWSKI; KAMINSKI, 1983; BI et al., 1997; DUARTE et al., 2008).

A Tabela 6 apresenta os valores de massa aderida de material de recobrimento nas partículas de inertes. As esferas de porcelana apresentaram um valor superior as esferas de vidro para suspensão sem quitosana. Porém, com a presença de quitosana ambas apresentaram a mesma porcentagem. Isso ocorreu pela composição química similar entre elas, pois o vidro apresenta em média de 70 a 74% de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) (BACH E KRAUSE, 1999), e a porcelana apresenta uma estrutura tetraédricas de SiO<sup>-4</sup>, com camadas de grupos octaédricos de AlO<sub>6</sub>, e possui em torno de 70% de SiO<sub>2</sub> (TRIPATI et al., 2017). Sendo assim, a principal interação entre quitosana e vidro ocorreu entre as unidades de tetraédricas de SiO<sup>-4</sup> e os grupos amino protonados (NH<sup>+3</sup>).

**Tabela 6** - Massa aderida em 500 g de partículas, antes da operação de cura.

Partícula	Massa aderida, Suspensão A, (g)	Massa aderida, Suspensão B, (g)
EV	0,66 ± 0,02 <sup>c</sup>	4,77 ± 0,02 <sup>b</sup>
EP	1,31 ± 0,01 <sup>b</sup>	4,71 ± 0,03 <sup>b</sup>
PP	1,76 ± 0,01 <sup>a</sup>	4,92 ± 0,02 <sup>a</sup>

\*média ± erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa (p<0,05).

Após o método físico/químico de cura, a massa aderida com quitosana (suspensão B) para as esferas de porcelana, reduziu para  $3,92 \pm 0,03$  g. Apesar da composição química similar entre esferas de vidro e porcelana, existe outros fatores que interferem na adesão da quitosana nas esferas de porcelana.

A quantidade da suspensão B (quitosana) dentro do leito (correspondendo a 10 cm de altura) foi de 1,29, 0,91 e 0,48 g para as esferas de vidro, porcelana e *pellets* de polietileno, respectivamente.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

As suspensões (A) e (B) utilizadas no recobrimento foram caracterizadas quanto a viscosidade dinâmica e massa específica, e os valores estão apresentados na Tabela 3.

Como pode ser observado na Tabela 3, a viscosidade dinâmica da suspensão com quitosana (B) foi menor do que a suspensão sem quitosana (A). Este fato pode favorecer o recobrimento, pois quanto menor a viscosidade dinâmica melhor é o espalhamento da gotícula quando atinge a superfície da partícula. Sendo assim, na suspensão com quitosana (B) a gotícula atinge uma maior área superficial antes de ser seca (CHEN; BONACCURSO, 2014), demonstrando a influência positiva da quitosana sobre a suspensão.

**Tabela 3** - Viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e massa específica das suspensões ( $\rho_s$ ), a 20 °C.

Suspensões	Viscosidade dinâmica ( $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ )*	Massa específica ( $\text{kg m}^{-3}$ )*
A	$0,4556 \pm 0,0012^a$	$1004 \pm 2^a$
B	$0,1352 \pm 0,0013^b$	$1002 \pm 3^a$

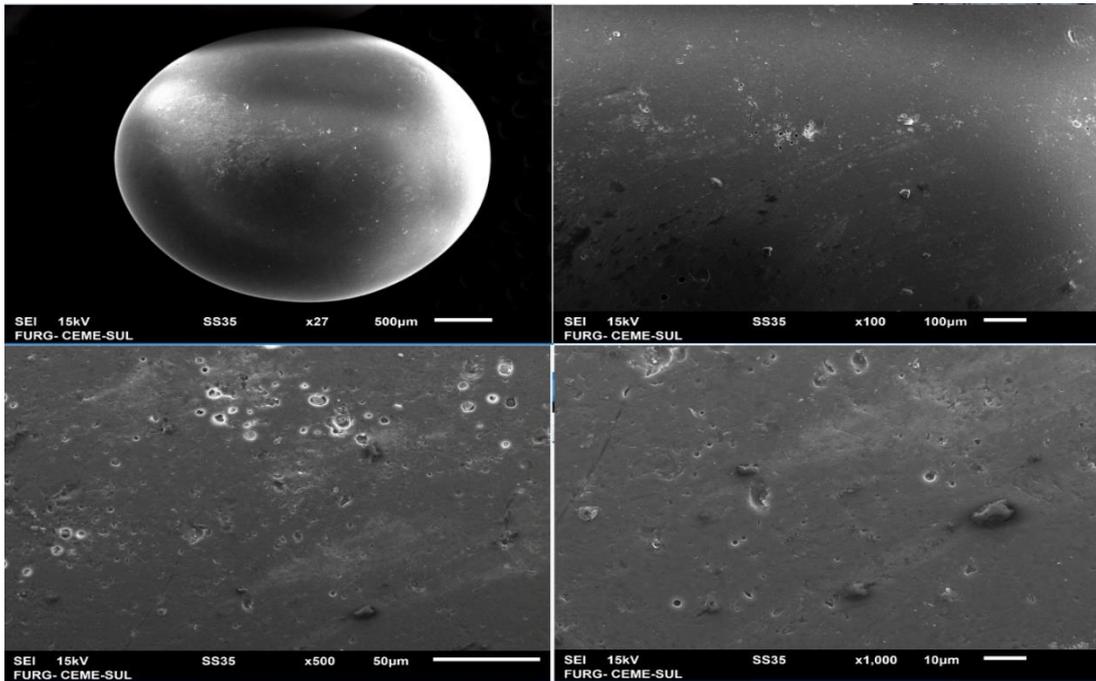
\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). A: suspensão sem quitosana; B: suspensão com quitosana. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO

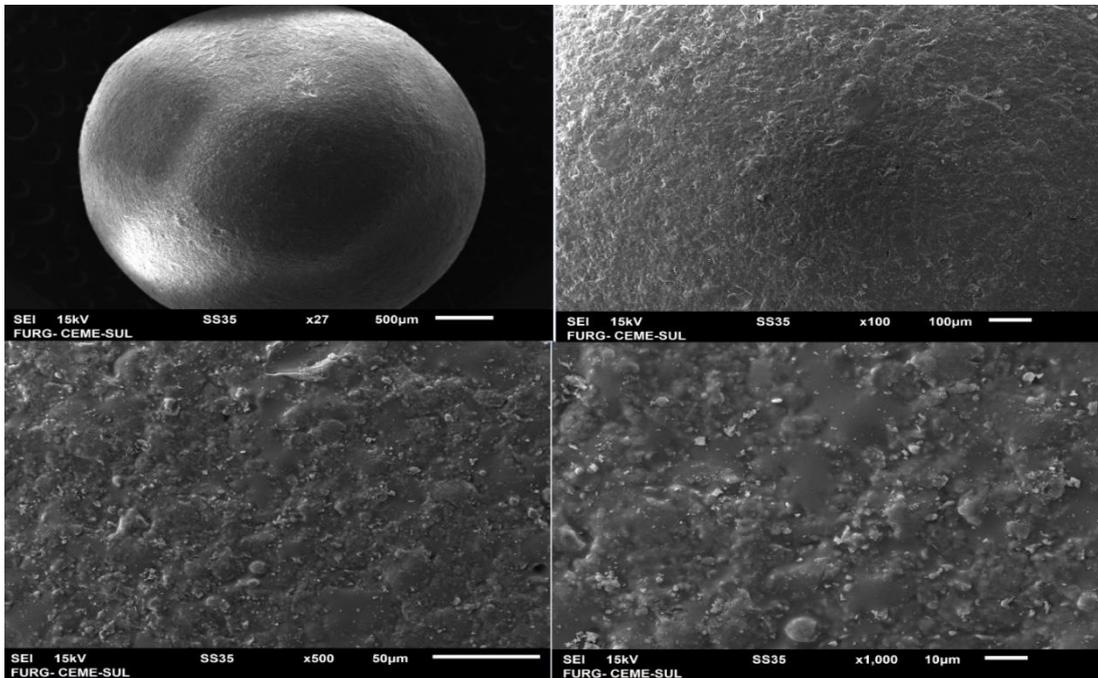
As Figuras 16, 17 e 18 mostram as imagens de MEV para as superfícies das partículas em estudo, antes do recobrimento, com aumento de  $\times 27$  até  $\times 1000$ .

Nas Figuras 16 e 17, a superfície das esferas de porcelana foi mais irregular do que a superfície das esferas de vidro. A Figura 15 mostra a superfície dos *pellets* de polietileno, que apresenta uma característica fibrosa. As superfícies rugosas e fibrosas podem ajudar na aderência das suspensões utilizadas nesse trabalho.

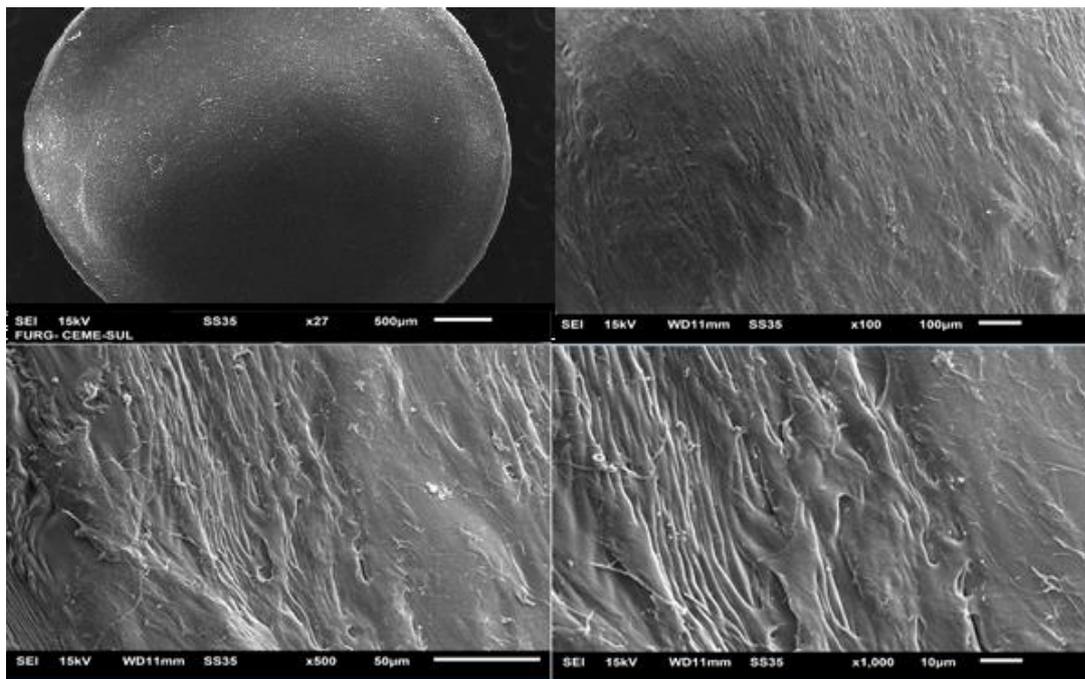
**Figura 56** - MEV das esferas de vidro antes do recobrimento.



**Figura 67** - MEV das esferas de porcelana antes do recobrimento.

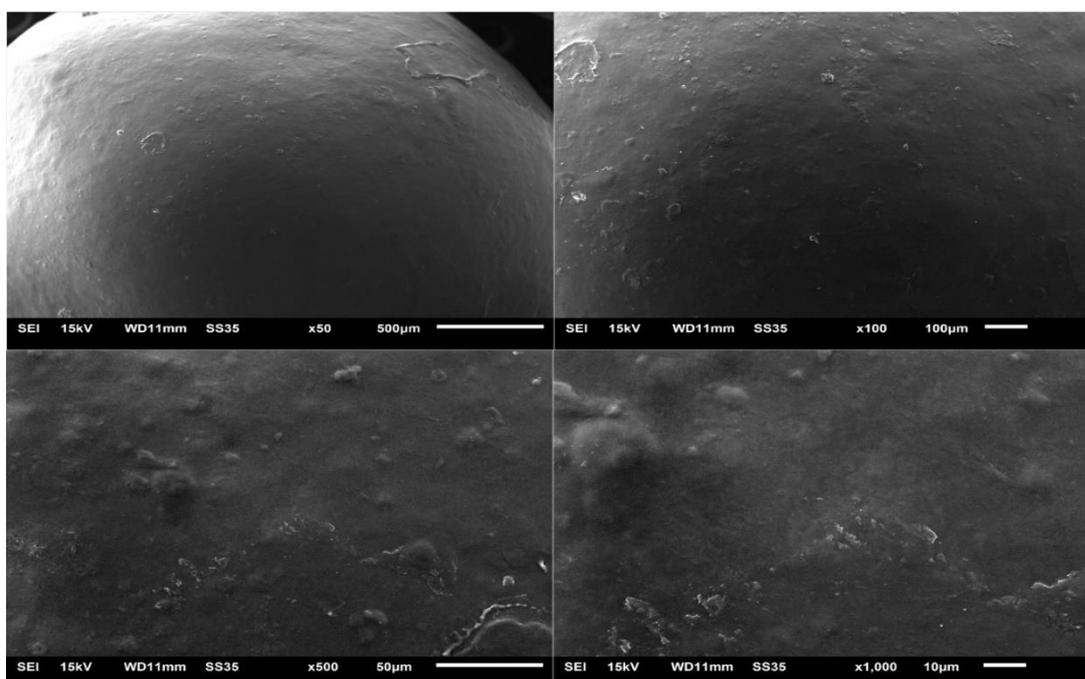


**Figura 78** - MEV dos *pellets* de polietileno antes do recobrimento.

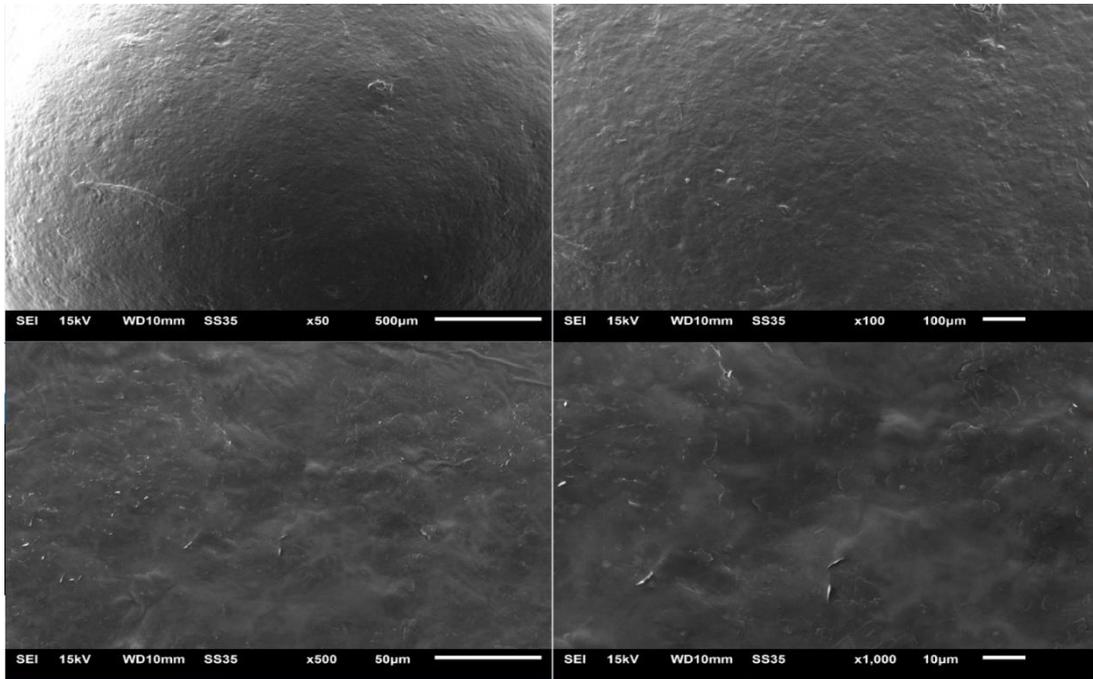


As características das superfícies das esferas de porcelana e dos *pellets* de polietileno, desapareceram após o recobrimento com a suspensão A (sem quitosana), como pode se observar nas Figuras 20 e 21. Apresentando características mais lisas, como apresentado na Figura 16 para as esferas de vidro.

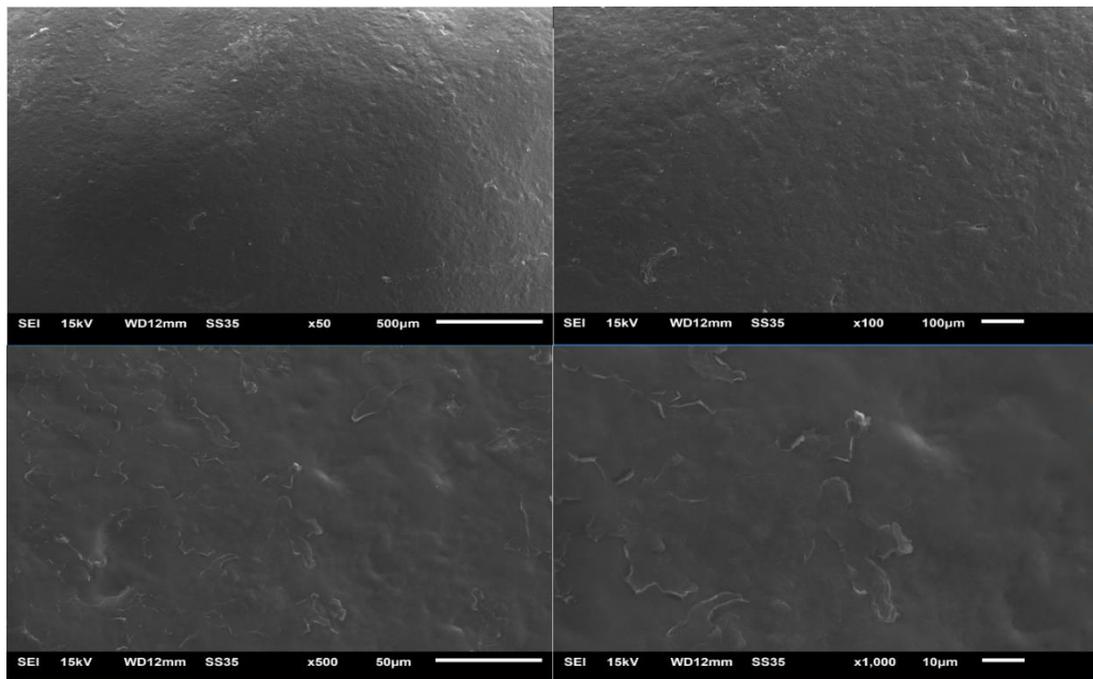
**Figura 89** - MEV das esferas de vidro recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura.



**Figura 20** - MEV das esferas de porcelana recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura



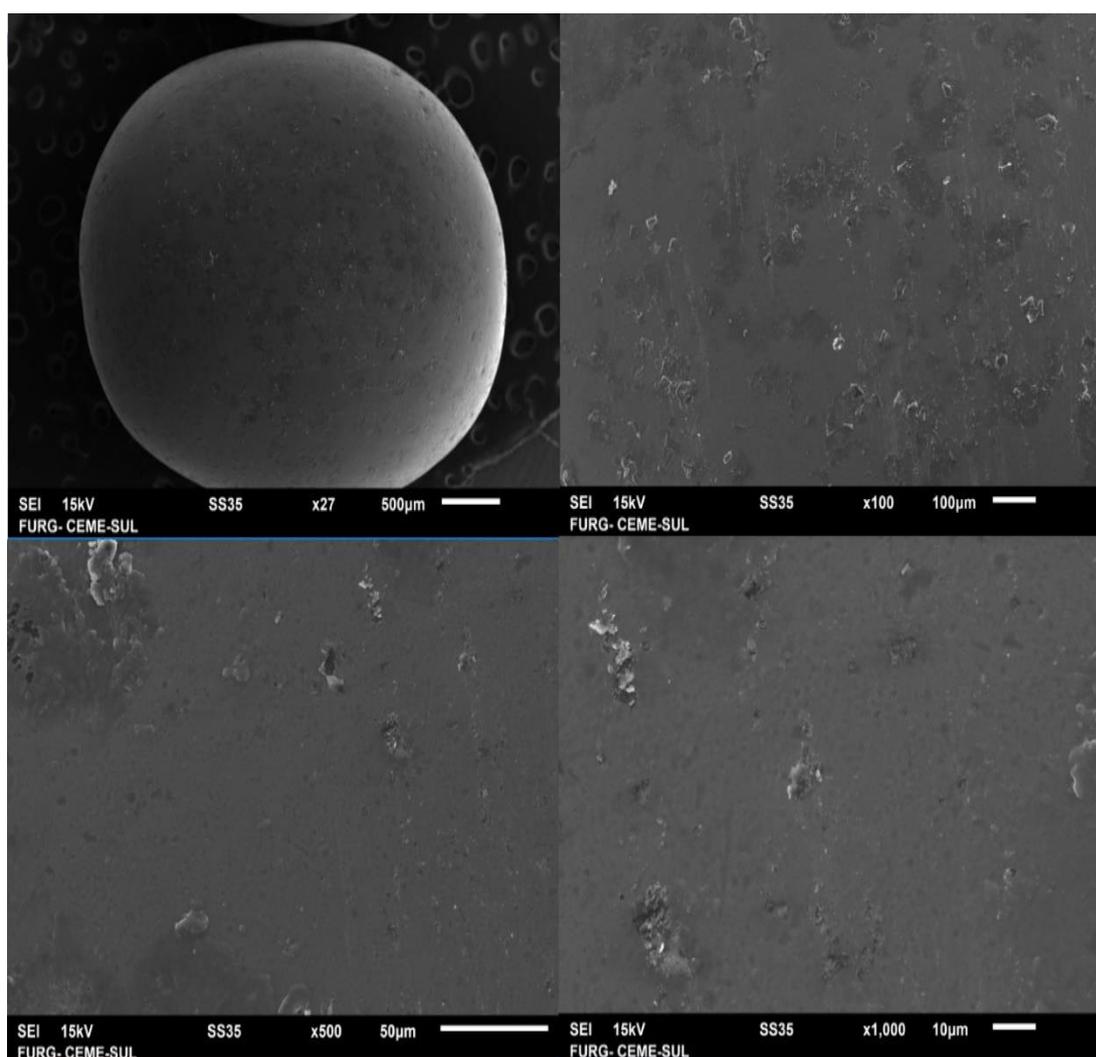
**Figura 21** - MEV dos *pellets* de polietileno recobertas com suspensão A, antes do método físico/químico de cura



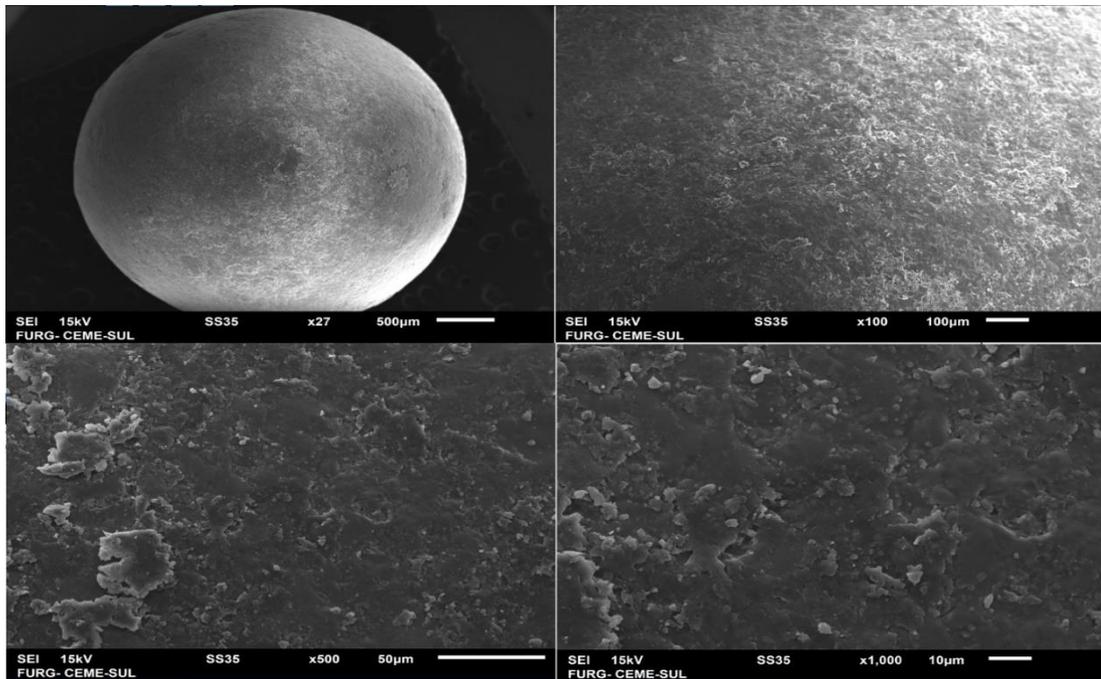
Observando as Figuras 22 e 24, as superfícies das esferas de vidro e dos pellets de polietileno com a suspensão B (com quitosana), apresentaram características próximas, ambas aparentaram uma superfície lisa. Entretanto, a película formada sobre a superfície das esferas de porcelana apresentou diversas saliências (Figura 20), o que pode ajudar no processo de adsorção.

As partículas recobertas com as suspensões A e B (conforme composição apresentada na Tabela 1) foram caracterizadas em relação ao crescimento ( $\delta$ ) e a eficiência do processo de recobrimento ( $\eta$ ), e as Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados para a o recobrimento das partículas com a suspensão A e a suspensão B. respectivamente.

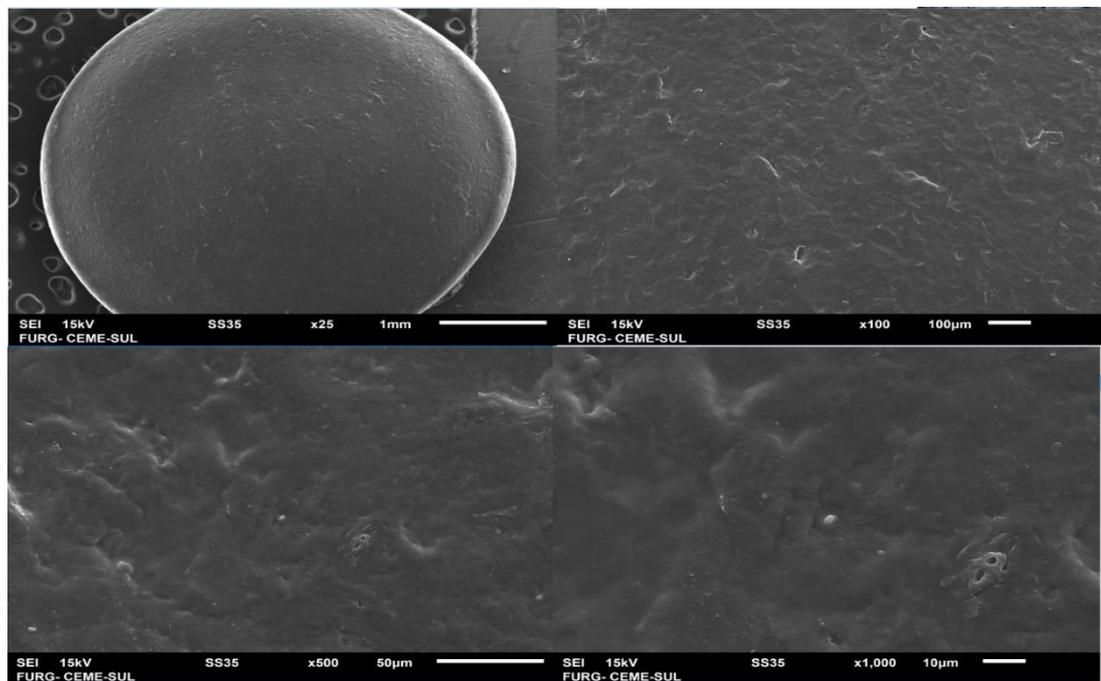
**Figura 22** - MEV das esferas de vidro recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura.



**Figura 23** - MEV das esferas de porcelana recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura.



**Figura 94** - MEV dos *pellets* de polietileno recobertas com suspensão B, antes do método físico/químico de cura



Como pode ser observado na Tabela 7, os valores para eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão A apresentaram

diferença ao nível de 95% ( $p > 0,05$ ) de significância. Além disso, pode-se observar que as esferas de porcelana tiveram uma eficiência de recobrimento superior as esferas de vidro. Isto pode ter ocorrido devido à rugosidade apresentada pela superfície das esferas de porcelana, como pôde ser observado na Figura 17. Enquanto as esferas de vidro não apresentam essa rugosidade (Figura 16). Esta diferença pode favorecer a aderência do fluido a superfície, de modo que na superfície do vidro os sólidos podem ter sido arrastados pelo ar de entrada antes de aderirem à superfície.

**Tabela 7** - Eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão A (sem quitosana).

Partícula	$\eta^*$	$\delta^*$
EV	$0,25 \pm 0,02^c$	$0,0011 \pm 0,0002^c$
EP	$0,50 \pm 0,03^b$	$0,0023 \pm 0,0003^b$
PP	$0,67 \pm 0,02^a$	$0,0035 \pm 0,0003^a$

\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

No entanto, a eficiência do processo de recobrimento para a superfície dos *pellets* de polietileno apresentou um valor superior aos demais (Tabela 7), mesmo tendo uma superfície menos rugosa do que a superfície das esferas de porcelana (Figuras 17 e 18), apresentando uma superfície com características fibrosas. Sendo assim, o resultado superior dos *pellets* de polietileno pode ser atribuído à formação de uma camada elétrica sobre a superfície da partícula em contato com soluções aquosas. Este fenômeno foi estudado por Beneš e Paulenová (1973), que observaram que a superfície do polietileno apresentou uma carga negativa quando exposto a soluções com pH maior que 2,5. Além disso, o mínimo campo elétrico necessário para a geração da corrente elétrica é de 100 kV/cm juntamente com a temperatura de 90 °C (HASHIMOTO et al., 1975). Desta forma, as condições operacionais do leito de jorro podem favorecer a formação de uma carga elétrica nos *pellets* de polietileno. Este fato pode causar efeito benéfico ao recobrimento.

Como pode ser observado na Tabela 8, os valores para eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão B (com quitosana) apresentaram diferença ao nível de 95% ( $p > 0,05$ ) de significância, sendo que os *pellets* de polietileno apresentaram os maiores valores. Salienta-se ainda que os valores de eficiência do recobrimento das partículas recobertas com a suspensão B ficaram acima de 90% (Tabela 8),

enquanto que, para as partículas recobertas com a suspensão A, o maior valor de eficiência de recobrimento obtido foi de 67%, quando utilizado os *pellets* de polietileno (Tabela 7). Este fato pode ser atribuído a presença de quitosana na suspensão B, a qual possui grupos amino protonados, assim, esta tem uma carga positiva que pode interagir melhor com a superfícies carregadas negativamente. As superfícies das esferas de vidro apresentam unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4^{-4}$ , que podem interagir com os grupos ( $\text{NH}_3^+$ ) da quitosana (AL-SAGHEER; MUSLIM, 2010; DOTTO et al., 2017). As superfícies das esferas de porcelana apresentam grupos similares as esferas de vidro. As superfícies dos pellets de polietileno podem adquirir uma carga negativa em soluções aquosas (BENEŠ; PAULENOVÁ, 1973).

**Tabela 8** - Eficiência do recobrimento e massa relativa ao crescimento das partículas recobertas com a suspensão B (com quitosana).

Partícula	$\eta^*$	$\delta^*$
EV	$0,93 \pm 0,02^b$	$0,0095 \pm 0,0001^b$
EP	$0,92 \pm 0,01^b$	$0,0094 \pm 0,0001^b$
PP	$0,96 \pm 0,01^a$	$0,0098 \pm 0,0001^a$

\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

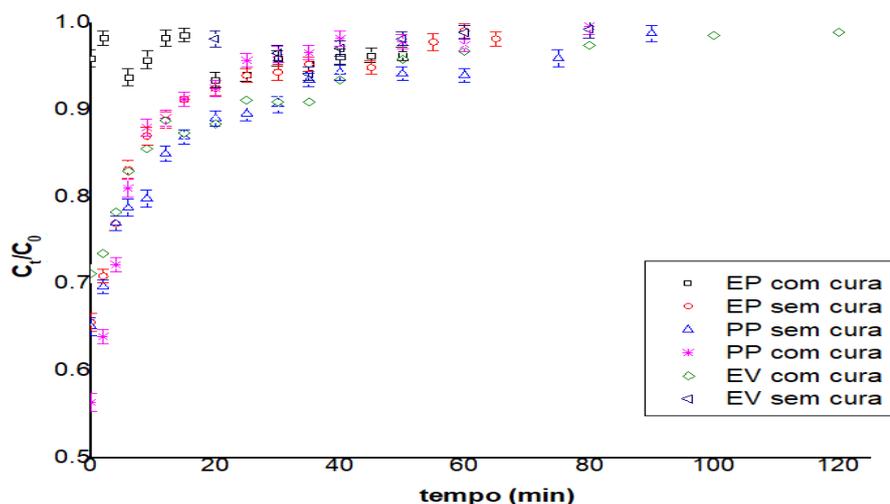
Vieira et al. (2014) encontraram um rendimento de 46 % para o recobrimento de esferas de vidro de 1 mm com solução de quitosana 0,5 % (m/v), utilizando a técnica *dip coating*. Enquanto, Bueno et al. (2016) ao realizar o recobrimento de esferas de vidro ( $d_p = 3$  mm) em leito de jorro, utilizando a mesma suspensão polimérica deste estudo (suspensão B) e temperatura de 80 °C obtiveram uma eficiência de processo de 63%. Porém, a carga utilizada por Bueno et al. (2016) foi de 200 g de esferas de vidro, o que equivale a uma relação  $D_c/D_i$  de 2,8. Assim, cargas maiores podem melhorar a estabilidade do leito de jorro, uma vez que relações de  $D_c/D_i$  menores que 6, podem prejudicar o comportamento do leito de jorro para o tipo CSB (DUARTE et al., 2008). Desta forma, este estudo demonstrou a superioridade da técnica de recobrimento em leito de jorro sobre a técnica *dip coating*, ao mesmo tempo em que o aumento na carga de partículas, de 200 g (BUENO et al., 2016) para 500 g (este estudo) fez com que os valores de eficiência do processo ultrapassem os 90%.

## 5.5. ADSORÇÃO COM PARTÍCULAS RECOBERTAS SEM QUITOSANA

Para verificar a influência dos componentes base da suspensão e o processo de cura, foi realizada a adsorção utilizando as três diferentes partículas recobertas com a suspensão A (sem quitosana), sem e com cura físico-química, em pH 3, conforme apresentado na Figura 22 e na Tabela 9. A capacidade de adsorção foi relativamente baixa, devido ao fato dos materiais não serem porosos e os componentes não apresentarem sítios ativos. Porém, a presença dos grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) da base polimérica, hidroxietilcelulose, podem ter contribuído para a adsorção.

Como pode se observar na Figura 25, a aplicação da cura físico/química teve efeito na adesão do recobrimento das partículas de vidro e porcelana, pois a adsorção sem cura não foi possível, a suspensão despreendeu durante a adsorção. A cura físico/química tem como objetivo a secagem do material e a coagulação da quitosana (VIEIRA et al., 2014), pois ela não é solúvel em pH básico (ABREU et al., 2013). Porém, a hidroxietilcelulose é solúvel em água até pH 8,5, para uma relação de 1% m/v, acima desse pH, ocorre a perda da aparência de solução (ROWE, 2009). O pH da cura estava entre 13 e 14, com uma relação de m/v superior a 1%.

**Figura 105** - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão A, em pH 3.



Legenda - EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno.

A adsorção utilizando *pellets* de polietileno foi possível com e sem cura, isso pode estar associado a interação entre suspensão e partículas. Diferentemente das esferas de vidro e de porcelana que apresentam uma estrutura química semelhante (AL-SAGHEER; MUSLIM, 2010; FISCHER; HSIEH, 2017), em que a interação ocorre principalmente pela presença da sílica em ambas partículas. Para o caso dos *pellets* de polietileno, estes não apresentam sílica em sua composição e são considerados partículas neutras, porém podem apresentar uma camada

elétrica sobre a superfície em contato com soluções aquosas. Este fenômeno foi estudado por Beneš e Paulenová (1973), que observaram que a superfície do polietileno apresenta uma carga negativa quando exposto a soluções com pH maior que 2,5. Assim a interação dos pellets de polietileno e suspensão pode ocorrer por interação eletrostática.

**Tabela 9** – Adsorção com partículas recobertas com suspensão (A), com e sem método físico/químico de cura, em pH 3.

Parâmetros*	Porcelana com cura	Porcelana sem cura	Pellet sem cura	Pellet com cura	Vidro com cura	Vidro sem cura
$m_{ads}$ leite (mg)	349,56 ± 0,40 <sup>a</sup>	-	177,53 ± 2,53 <sup>c</sup>	186,65 ± 3,23 <sup>b</sup>	178,18 ± 2,53 <sup>c</sup>	-
$q_{eq}$ (mg/g)	2,46 ± 0,26 <sup>b</sup>	-	3,77 ± 0,26 <sup>a</sup>	2,59 ± 0,12 <sup>b</sup>	3,85 ± 0,32 <sup>a</sup>	-
$m_{ad}$ (mg) (corante abs.)	7,41 ± 0,04 <sup>d</sup>	-	21,25 ± 0,81 <sup>b</sup>	13,90 ± 0,39 <sup>c</sup>	20,55 ± 1,04 <sup>a</sup>	-
$V_{efl}$ (mL)	300 ± 14 <sup>d</sup>	-	450 ± 20 <sup>b</sup>	400 ± 16 <sup>c</sup>	600 ± 20 <sup>a</sup>	-
$m_{total}$ (mg)	30,0 ± 2,5 <sup>c</sup>	-	45,0 ± 2,5 <sup>b</sup>	40,0 ± 2,5 <sup>b</sup>	60,0 ± 2,5 <sup>a</sup>	-
$R$ (%)	8,23 ± 0,51 <sup>e</sup>	-	8,40 ± 0,58 <sup>a</sup>	6,50 ± 0,58 <sup>b</sup>	6,42 ± 0,25 <sup>b</sup>	-

\*média ± erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa (p<0,05).

## 5.6. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO COM QUITOSANA

A fim de estudar a interação da quitosana com as partículas recobertas com suspensão B, em pH 6, foi realizada adsorção em um leito fixo, os valores estão apresentados na Tabela 10 e na Figura 26. Assim, a máxima capacidade da coluna foi inferior aos resultados obtidos para as partículas recobertas sem quitosana em pH 3, com exceção dos *pellets* de polietileno (PP). Isso pode ter ocorrido devido o corante apresentar uma estrutura química neutra próxima ao pH 6, e nesse pH a quitosana apresenta seus grupos amino desprotonados, assim a interação entre ambos é fraca, e além disso, as partículas não são porosas. Entretanto, os *pellets* de polietileno apresentaram resultados superiores, em pH 6, e isso pode ter ocorrido

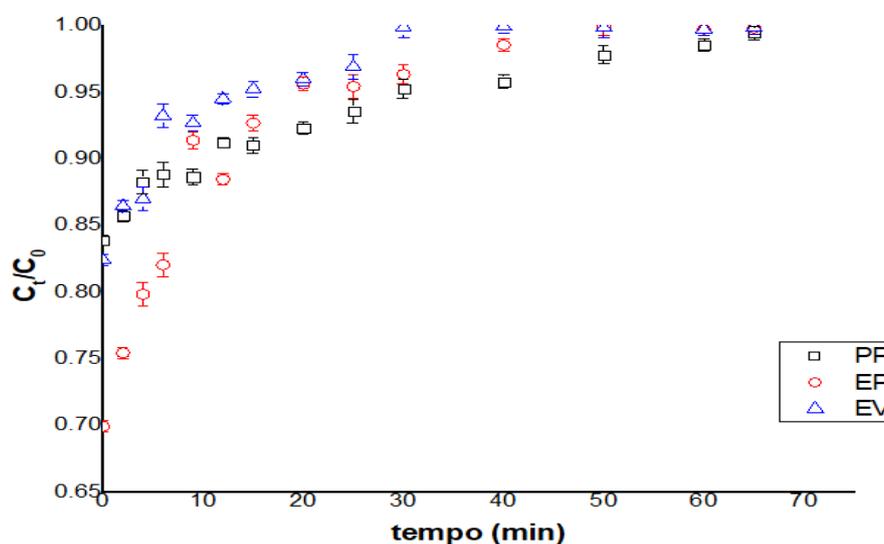
pela capacidade do polietileno de apresentar uma camada elétrica sobre a superfície, como foi mencionado na seção anterior, que interage com a suspensão, podendo contribuir para adsorção física, já que a força de van der Waals são predominantes nesse tipo de interação.

**Tabela 10** – Adsorção das partículas recobertas com a suspensão B, em pH 6

Parâmetros*	Polietileno	Porcelana	Vidro
$m_{ads}$ leito (mg)	$910 \pm 10^a$	$480 \pm 12^b$	$1290 \pm 12^c$
$m_{ad}$ (mg) (corante abs.)	$3,80 \pm 0,31^a$	$1,77 \pm 0,21^b$	$0,93 \pm 0,10^c$
$q_{eq}$ (mg/g)	$7,84 \pm 0,40^a$	$1,50 \pm 0,12^b$	$0,72 \pm 0,12^c$
$V_{eff}$ (mL)	$325 \pm 10^a$	$250 \pm 8^b$	$150 \pm 9^c$
$m_{total}$ (mg)	$32,5 \pm 1,0^a$	$25,0 \pm 2,0^b$	$15,0 \pm 2,0^c$
$R(\%)$	$11,59 \pm 0,54^e$	$7,10 \pm 0,22^b$	$6,19 \pm 0,12^c$

\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

**Figura 116** - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão B, em pH 6.



Legenda - EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno.

As características da adsorção do corante com as partículas recobertas com a suspensão B em pH 3 estão apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11** - Características da operação de adsorção, para as partículas recobertas com suspensão B em pH 3.

Parâmetros*	PP	EP	EV
$t_{total}$ (h)	29,0 ± 0,3 <sup>c</sup>	49,8 ± 0,7 <sup>b</sup>	103,3 ± 0,5 <sup>a</sup>
$V_{eff}$ (L)	8,70 ± 1,70 <sup>c</sup>	14,95 ± 2,49 <sup>b</sup>	30,98 ± 3,02 <sup>a</sup>
$m_{ad}$ (mg)	331 ± 3 <sup>c</sup>	376 ± 4 <sup>b</sup>	914 ± 12 <sup>a</sup>
$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	619 ± 21 <sup>b</sup>	414 ± 17 <sup>c</sup>	708 ± 26 <sup>a</sup>
R (%)	38,10 ± 0,46 <sup>a</sup>	25,10 ± 0,50 <sup>c</sup>	29,50 ± 0,42 <sup>b</sup>
ZTM (cm)	-	-	9,96 ± 0,02

\*média ± erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa (p<0,05).

Como pode-se observar na Tabela 11, a máxima capacidade de adsorção foi superior para as esferas de vidros, e esses valores foram superiores aos valores encontrados por Vieira et al. (2014), que utilizou a técnica de *dip-coating* para recobrir as esferas de vidro com quitosana, sendo que o maior valor foi de 108,7 mg g<sup>-1</sup> para o corante FD&C yellow 5, assim como o corante azul brilhante, ele apresenta três grupos sulfonados, contribuindo para adsorção. Além disso, foi utilizado apenas quitosana dissolvida em ácido acético no estudo, ao contrário deste trabalho que utilizou um plastificante (polietilenoglicol), que pode ter favorecido a adsorção, pois eles têm função de melhorar a flexibilidade dos polímeros, penetrando no meio das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumentando o espaço livre entre as cadeias (ZELKÓ et al., 2002; FROS et al., 2006).

Principal vantagem do recobrimento em leite de jorro é a homogeneização alcançada, devido ao movimento cíclico proporcionado pelo leite (MARSHALL, 2017; ARADHYA et al., 2017). Assim, a homogeneização obtida pode ter favorecido a adsorção em leite de jorro em relação a outras técnicas, isso pode ser confirmado pois as três partículas alcançaram uma eficiência de recobrimento superior a 90% para a suspensão B (com quitosana).

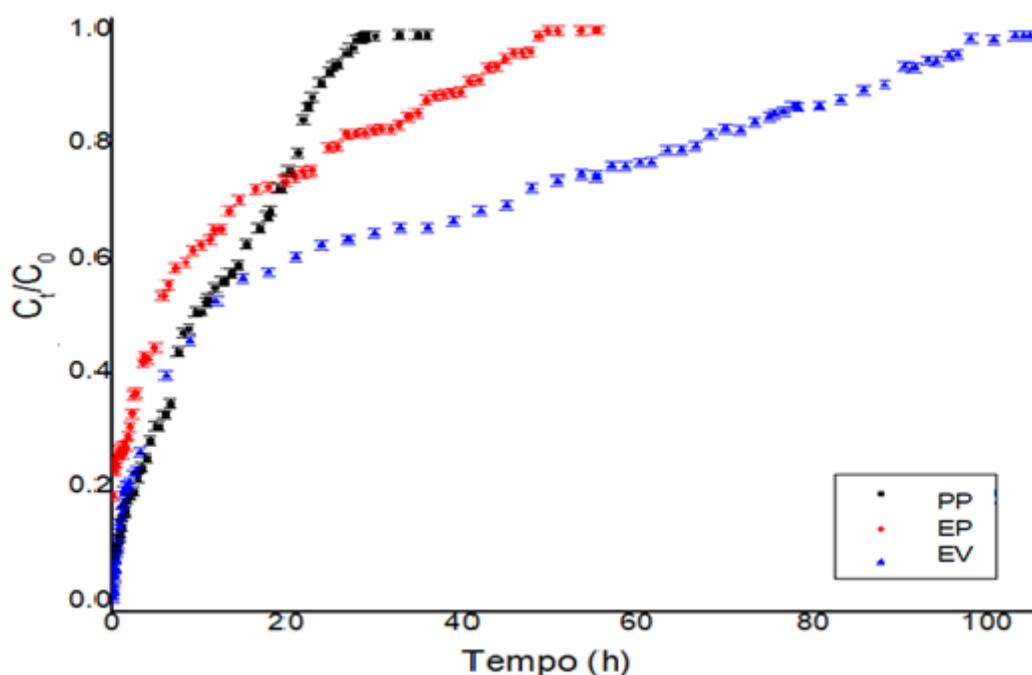
A capacidade de adsorção de corantes utilizando quitosana como adsorvente, pode variar entre 50 e 2500 mg g<sup>-1</sup> (CRINI; BADOT, 2008), e como pode-se observar na Tabela 11 as capacidades máximas da coluna para as três partículas estão entre esses valores. Apesar das esferas de porcelana e de vidro apresentarem características semelhantes, o valor de  $q_{eq}$  das partículas de porcelana foi 69% do valor das partículas de vidro. Essa diferença pode estar associada ao fato que durante o processo físico/químico de cura, parte da massa com quitosana

desprende das esferas de porcelana, provavelmente interferindo na estrutura do filme formado sobre as esferas de porcelana.

As principais vantagens do polietileno em relação ao vidro, é seu custo e o fato dele ser um material que pode ser aplicado para diferentes adsorbatos, como compostos alimentícios nos quais as esferas de vidros não poderiam ser aplicadas. Os *pellets* de polietileno apresentaram um valor de máxima capacidade da coluna de 88% em relação as esferas de vidro, como pode se observar na Tabela 11, apesar de apresentar uma quantidade maior de suspensão B. Essa diferença pode estar associada a geometria das duas partículas. Como observado na Tabela 4, a esfericidade dos *pellets* de polietileno foi menor do que as esferas de vidro, pois sua geometria se aproxima a uma dupla calota esférica, além disso, a massa específica do polietileno é menor do que a da água, assim os *pellets* de polietileno tendem a se mover, ao contrário das partículas de vidro e de porcelana. Na adsorção com os *pellets* de polietileno, a massa da suspensão B utilizada foi de 41,40% da massa utilizada pelas esferas de vidro, adsorvendo 36,21% da quantidade de corante adsorvido pelas esferas de vidro.

Na Figura 27 observa-se que não atingiu tempo de ruptura, pois este seria correspondente a um adimensional de concentração ( $C_t/C_0$ ) de 0,05. Desta forma, pode-se inferir que toda a altura da coluna foi ocupada pela *ZTM*. Veit et al. (2009) evidenciaram a influência da vazão de alimentação sobre a *ZTM*. Assim seria necessário aumentar o tamanho da coluna ou diminuir a vazão para ocorrência de um tempo de ruptura.

Foi realizado adsorção do corante azul brilhante, utilizando os *pellets* de polietileno recobertos com a suspensão (B), utilizando a mesma massa de suspensão (B) encontrada para as esferas de vidro. As condições utilizadas foram as mesmas para as esferas de vidro recobertas com a suspensão (B) em pH 3, apenas com a diferença que a altura que as partículas de vidro ocuparam na coluna foi de 10 cm, enquanto a altura ocupada pelos *pellets* de polietileno foi de aproximadamente 25 cm. Isso é devido a menor massa específica o dos *pellets* de polietileno. Como pode se observar na Tabela 12, a capacidade de adsorção dos *pellets* de polietileno foi superior, isso pode ter ocorrido pelo fato que o corante tem mais tempo em contato com o adsorvente, pois a altura era superior e a vazão volumétrica era a mesma nos dois experimentos. Assim, ocorreu a adsorção de uma quantidade maior de corante em um tempo inferior, comparado as esferas de vidro, conseqüentemente o rendimento também foi superior. Neste experimento é possível falar de rendimento pois existe paridade entre as massas de adsorvente.

**Figura 127** - Curvas de ruptura utilizando partículas recobertas com a suspensão B, em pH 3.

Legenda - EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno.

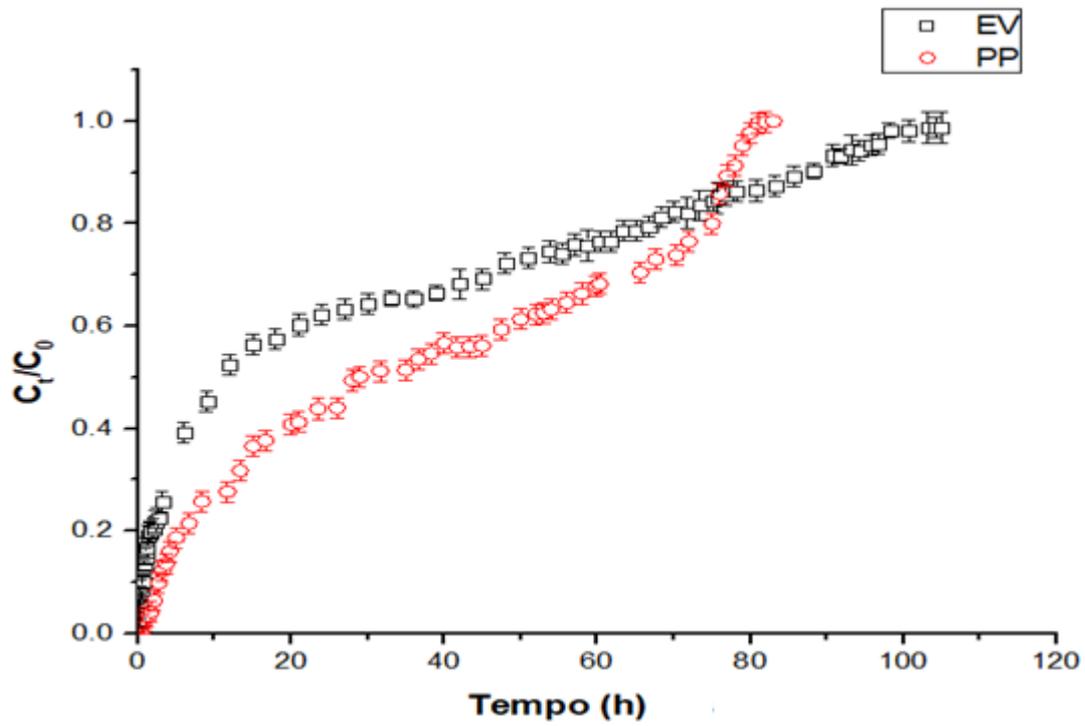
**Tabela 12** - Adsorção utilizando a mesma massa de suspensão B para as esferas de vidro e pellets de polietileno, em pH 3.

Parâmetros*	PP	EV
$t_{total}$ (h)	$83,0 \pm 0,7^b$	$103,3 \pm 0,5^a$
$V_{eff}$ (L)	$24,90 \pm 3,82^b$	$30,98 \pm 3,02^a$
$m_{ad}$ (mg)	$1115 \pm 16^b$	$914 \pm 12^a$
$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$862 \pm 28^b$	$708 \pm 26^a$
R (%)	$44,80 \pm 0,52^b$	$29,50 \pm 0,42^b$
ZTM (cm)	$24,89 \pm 0,08^a$	$9,96 \pm 0,02^b$

\*média  $\pm$  erro padrão (n=3). EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno. Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Como pode se observar a Figura 28, a curva de ruptura dos *pellets* de polietileno com a mesma massa de suspensão (B) das esferas de vidro, foi mais curta, o que é mais desejável, além do fato que o formato dela se aproxima do formato de uma curva tradicional de adsorção em leito fixo. Essas curvas são obtidas para adsorvatos pequenos e adsorventes com poros grandes.

**Figura 138** - Curvas de ruptura utilizando a mesma massa de suspensão B para as esferas de vidro e *pellets* de polietileno, em pH 3.



Legenda - EV: esferas de vidro; EP: esferas de porcelana; PP: *pellets* de polietileno.



## 6. CONCLUSÃO

A técnica de leito de jorro se mostrou viável para aplicação de recobrimento de diferentes tipos de partículas. As partículas de porcelana vidro e polietileno foram recobertas com suspensões com e sem quitosana. A eficiência do processo para a suspensão B (com quitosana) foi superior, obtendo-se os resultados de 92%, 93% e 96% para as esferas de porcelana, de vidro e os *pellets* de polietileno, respectivamente.

Os melhores resultados para a adsorção do corante azul brilhante em coluna de leito fixo com partículas recobertas foram obtidos em pH 3, para as três partículas recobertas com a suspensão B (com quitosana). Os *pellets* de polietileno apresentaram um valor de  $q_{eq}$  próximo ao das esferas de vidro, esse resultado é promissor, pois eles apresentam um custo menor além de possibilidade de ampliar sua aplicação. Quando se utilizou as mesmas massas de suspensão B (com quitosana) para os *pellets* de polietileno e as esferas de vidro, porém com alturas diferentes no leito devido a diferença de suas massas específicas, os *pellets* de polietileno apresentaram uma capacidade de adsorção superior. Assim, para a adsorção do corante azul brilhante o mais indicado é o pellet de polietileno, pois apresentou maior  $q_{eq}$  para a mesma massa de adsorvente do vidro recoberto.



## 7. REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. J. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010.
- ALLOUCHE, F. N.; GUIBAL, E.; MAMERI, N. Preparation of a new chitosan-based material and its application for mercury sorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 446, p. 224-232, 2014.
- AL-SAGHEER, F.; MUSLIM, S. Thermal and mechanical properties of chitosan/SiO<sub>2</sub> hybrid composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 1-7, 2010.
- ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 159, p. 810-818, 2015.
- ARADHYA, S.; TAOFEEQ, H.; AL-DAHMAN, M. Evaluation of the dimensionless groups based scale-up of gas–solid spouted beds. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 94, p. 209-218, 2017.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 352-361, 2014.
- BACELOS, M. S.; FREIRE, J. T. Flow regimes in wet conical spouted beds using glass bead mixtures. **Particuology**, v. 6, p. 72-80, 2008.
- BACH, H.; KRAUSE, D. **Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics**. New York: Springer-Verlag, 1999.
- BALAN, V.; VERESTIUC, L. Strategies to improve chitosan hemocompatibility: A review. **European Polymer Journal**, v. 53, p. 171-188, 2014.
- BARRON-ZAMBRANO, J.; SZYGULA, A.; RUIZ, M.; SASTRE, A. M.; GUIBAL, E. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: column studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2669-2675, 2010.
- BEHESHTI, H.; IRANI, M.; HOSSEINI, L.; RAHIMI, A.; ALIABADI, M. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 557-564, 2016.
- BENEŠ, P.; PAULENOVÁ, M. Surface charge and adsorption properties of polyethylene in aqueous solutions of inorganic electrolytes. **Colloid and Polymer Science**, v. 251, p. 766-771, 1973.
- BI, H. T.; MACCHI, A.; CHAOUKI; LECROS, R. Minimum spouting velocity of conical spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 75, p. 460-465, 1997.

BILBAO, J.; OLIZAR, M.; ROMERO, A.; ARANDES, J. M. Design and operation of a jet spouted bed reactor with continuous catalyst feed in the benzyl alcohol polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 1297-1304, 1987.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁNZ, 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.

BODDU, V. M.; ABBURI, K.; TALBOTT, J. L.; SMITH, E. D.; HAASCH, R. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. **Water Research**, v. 42, p. 633-642, 2008.

BUENO, P. D. F.; VIEIRA, M. L. G.; FELIPE, C. A. S.; PINTO, L. A. A. Recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro e sua utilização na adsorção de corantes. **Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v. 1, p. 1-8, 2016.

CADAVAL, T. R.; DOTTO, G. L.; SEUS, E. R.; MIRLEAN, N.; PINTO, L. A. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 16583-16591, 2016.

CALAGUI, M. J.; SENORO, D. B.; KAN, C. C.; SALVACION, J. W.; FUTALAN, C. M.; WAN, M. W. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 120-126, 2014.

CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E. Extraction, structures and properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -chitin. **Química Nova**, v. 30, p. 644-650, 2007.

CHEN, L.; BONACCURSO, E. Effects of surface wettability and liquid viscosity on the dynamic wetting of individual drop. **Physical Review E**, v. 90, p. 1-9, 2014.

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.

CHEN, Y.; ZHOU, Y.; YANG, S. Novel bone substitute composed of chitosan and strontium-doped  $\alpha$ - calcium sulfate hemihydrate: Fabrication, characterisation and evaluation of biocompatibility. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 66, p. 84-91, 2016.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. **Textile dyes: dyeing process and environmental impact**. Melih Günay: InTech, 2013.

CHINOUNE, K.; BENTALEB, K.; BOUBERKA, Z.; NADIM, A.; MASCHKE, U. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 64-75, 2016.

CHOI M.; A. MEISEN, A. Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 70, p. 916-924, 1992.

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

DAHLBY, M. R.; BARHOUM, M.; BARTL, M. H. Sol-gel-derived thin-film stacks with high radiation stability. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 435-439, 2014.

DJIOUA, T.; CHARLES, F.; FREIRE, M.; FILGUEIRAS, H.; COLLIN, M. N.; SALLANON, H. Combined effects of postharvest heat treatment and chitosan coating on quality of fresh-cut mangoes (*Mangifera indica* L.). **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 849-855, 2010.

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, p. 685-704, 2002.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design** v. 92, p. 2324-32, 2014.

DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. A. **Chitosan based materials and its applications**. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2017.

DOTTO, G. L.; CUNHA, J. M.; CALGARO, C. O.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 29-36, 2015.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R.; PINTO, L. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8-16, 2013.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, p. 784-1791, 2011.

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

DUARTE, C. R.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Experimental and numerical study of spouted bed fluid dynamics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. online, 2008.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 33, p. 1819-1841, 2013.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and Spout-Fluid Beds: Fundamentals and Applications**. New York: Cambridge University Press, 2011.

ESQUERDO, V. M.; CADAVAL, T. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 7-15, 2014.

FISCHER, C.; HSIEH, E. J. Export Chinese blue-and-white porcelain: compositional analysis and sourcing using non-invasive portable XRF and reflectance spectroscopy. **Journal of Archaeological Science**, v. 80, p. 14-26, 2017.

FLURY, M.; FLÜHLER, H. J. Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies—a toxicological overview. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, p. 1108-1112, 1994.

FROST, H.; DÜREN, T.; SNURR, R. Q. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal–organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 110, p. 9565-9570, 2006.

FURUIIWA, T.; UEMATSU, Y.; ASAKAWA, K.; WADA, Y. Piezoelectricity, pyroelectricity, and thermoelectricity of polymer films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, p. 2675-2689, 1968.

FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; PASCUA, C.; WAN, M. W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 697-704, 2011.

GARG, A.; BHAT, K. L.; CHARLES, W. Mutagenicity of aminoazobenzene dyes and related structures: a QSAR/QPAR investigation. **Dyes and Pigments**, v. 55, p. 35-52, 2002.

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

GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Cyanoguanidine-crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 425-30, 2015.

GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G.L.; PINTO, L. A. Use of chitosan with different deacetylation degrees for the adsorption of food dyes in a binary system. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 42 p. 767-74, 2014.

GUIBAL, E. Interactions of metal 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.

GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSES, M. A. **Dyes and Pigments**. Switzerland: Springer, 2016.

HAN, R.; WANG, Y.; ZHAO, X. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. **Journal Desalination**, v. 245, p. 284-297, 2009.

HAN, Y. H., ROBERT H. V. R.; VERPOORTE, R. Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of the Rubiaceae. **Plant Cell Tissue Organ**, v. 67, p. 201-220, 2001.

HARISH, P. 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.

HASHIMOTO, T.; SHIRAKI, M.; SAKAI, T. Current reversal in the thermally stimulated current spectra of polyethylene. **Journal of Polymer Science**, v. 13, p. 2401-2410, 1975.

HETHNAWI, A.; NASSAR, N.; MANASRAH, A. D.; VITALE, G. Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 389-404, 2017.

LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, 1985.

JOSÉ, M. J. S.; OLAZAR, M.; PEÑAS, F. J.; BILBAO, J. Segregation in conical spouted beds with binary and tertiary mixtures of equidensity spherical particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1838-1844, 1994.

KARTHIK. V.; SARAVANAN, K.; BHARATHI, P.; DHARANYA, V.; MEIARAJ, C. An overview of treatments for the removal of textile dyes. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, p. 301-307, 2014.

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

KUMAR, R. M. N. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46: p. 1-27, 2000.

KURITA, K.; SANNAN, T.; IWAKURA, Y. Studies on chitin 4: Evidence for formation of block and random copolymers of N-Acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine by hetero and homogeneous hydrolyses. **Makromol Chemistry**, v. 178, p. 3197-3202, 1977.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

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

LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; SÁNCHEZ-DUARTE, R. G. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. **Adsorption Science & Technology**, v. 0, p. 1-18, 2017.

MARKOWSKI A.; KAMINSKI, W. Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 61, p. 377-381, 1983.

MARLON DE S. GAMA, M. S.; LUNA, F. M. T.; ALBARELLI, J. Q.; BEPPU, M. M.; VIEIRA, R. S. Adsorption of copper on glass beads coated with chitosan: stirred batch and fixed bed analysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1164-1170, 2016.

MARSHALL, D. W. Spouted bed design considerations for coated nuclear fuel particles. **Powder Technology**, v. 316, p. 421-425, 2017.

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, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470-477, 2015.

MOURA, J. M.; GRÜNDMANN, D. D.; CADAVAL, T. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259-2267, 2016.

OLAZAR, M.; JOSE, M. J. S.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Pressure drop in conical spouted beds. **The Chemical Engineering Journal**, v. 51, p. 53-60, 1993.

OLAZAR, M.; JOSÉ, M. J. S.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 1784-1791, 1992.

OLAZAR, M.; JOSE, M. J. S.; ANDRBS, T.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 1245-1250, 1993.

OLAZAR, M.; JOSÉ, M. J. S.; PEÑAS, F. J.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Stability and hydrodynamics of conical spouted beds with binary mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2826-2834, 1993.

ONG, S. T.; KENG, P. S.; LEE, W. N.; HA, S. T.; HUNG, Y. T. Dye waste treatment. **Water**, v. 3, p. 157-176, 2011.

OZCAN, A.; OMEROGU, C.; ERDOGAN, Y. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 173-179, 2007.

Paint & Coating Industries, **Growth in key industries drives pigments and dyes market**, 2015. Disponível em: <<http://www.pcimag.com/articles/96518-growth-in-key-industries-drives-pigments-and-dyesmarket/>>. Acessado em: 15 dez. 2017.

PEÇANHA, R. P.; MASSARANI, G. Dimensão característica e forma de partícula. **Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meio Porosos**, v. 1, p. 302, 1986.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L.; PINTO, L. A. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C red 40 adsorption onto chitosan. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 3759-3765, 2011.

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

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16-20, 2009.

PILLAI, C. K.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.

POURREZA, N.; GHOMI, M. Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples. **Talanta**, v. 84, p. 240-243, 2011.

QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University - SCIENCE A**, v. 10, p. 716-24, 2009.

RAZZAZ, A.; GHORBAN, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M. Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 333-43, 2016.

REDDY, M. C.; SIVARAMAKRISHNA, L.; REDDY, A. V. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203-204, p. 118-127, 2012.

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

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA, S. C. S.; DONIDA, M. W.; MARQUES, A. M. M. Liquid-particle surface properties on spouted bed coating and drying performance. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 87, p. 695-703, 2009.

ROCHA, S. F.; CRISTINA, M. K. R.; LEGEMANN, M. M.; LARROSA, A. P. Q.; PINTO, L. A. A. Product characteristics and quality of bovine blood-enriched dried vegetable paste. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, p. 3255-3262, 2014.

ROSA, G. S. R.; ROCHA, S. C. S. Effect of process conditions on particle growth for spouted bed coating of urea. **Chemical Engineering and Processing**, v. 49, p. 836-842, 2010.

ROTHON, R. **Pigment and nanopigment dispersion technologies**. Sharjah: Smithers Rapra Publishing, 2012.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P. J.; QUINN, E. M. **Handbook of pharmaceutical excipients**. Washington: Pharmaceutical Press, 2009.

Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; ALTZIBAR, H.; ATXUTEGI, A.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Minimum spouting velocity for conical spouted beds of vegetable waste biomasses. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1-11, 2016.

SALDARRIAGA, J. F.; ATXUTEGI, A.; AGUADO, R.; ALTZIBAR, H.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Correlations for calculating peak and spouting pressure drops in conical spouted beds of biomass. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1-8, 2017.

SALDARRIAGA, J. F.; ATXUTEGI, A.; AGUADO, R.; ALTZIBAR, H.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Influence of contactor geometry and draft tube configuration on the cycle time distribution in sawdust conical spouted beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 102, p. 80-89, 2015.

SHAH, M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical and microbiological process. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, p. 231-242, 2014.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K.; JEON, Y. J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 37-51, 1999.

SHAIK, S. The lewis legacy: the chemical bond-a territory and heartland of chemistry. **Journal of Computational Chemistry**, v. 28, p. 51-61, 2007.

SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 46-58, 2013.

SINGH, H. B. **Handbook of natural dyes and pigments**. 1 ed. New Delhi: Woodhead Publishing, 2014.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TANHAEI, B.; AYATI, A.; LAHTINEN, M.; SILLANPAA, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for

kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1-10, 2015.

TORRES, M. A.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Characterization of chemically modified chitosan microspheres as adsorbents using standard proteins (bovine serum albumin and lysozyme). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 325-336, 2007.

TRIPATI, S.; PARTHIBAN, G.; PATTAN, J. N.; MENEZES, A. J. ARCHAEOLOG. Chemical composition and provenance of Chinese porcelain shards recovered from Old Goa, west coast of India. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 14, p. 467-478, 2017.

TUTUNARU, B.; TIGAE, C.; SPÎNU, C.; PRUNARU, I. Spectrophotometry and electrochemistry of brilliant blue fcf in aqueous solution of NaX. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 396-412, 2017.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2010.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FEGUNDES, M. R.; TAVARES, C. R.; GONÇALVES, C. G. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). **Estudos Tecnológicos**, v. 5, p. 192, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; ROCHA, S. C. S. Adhesion of an aqueous polymeric suspension to inert particles in a spouted bed. **Drying Technology**, v. 22, p. 1069-1085, 2004.

VIEIRA, M. G. A.; ROCHA, S. C. S. Influence of the liquid saturation degree on the fluid dynamics of a spouted-bed coater. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 1275-1280, 2004.

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. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 20, p. 3387-3393, 2014.

VIEIRA, R. S.; OLIVEIRA, M. L.; GUIBAL, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; BEPPU, M. M. Copper, mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 374, p. 108-114, 2011.

WALDOMIRO, P.; PREGNOLOTTO, N. P. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 1 ed. São Paulo: El Instituto. Impreso, 1985.

WAN, D.; LI, W.; WANG, G.; CHEN, K.; LU, L.; HU, Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 988-996, 2015.

WAN, M. W.; KAN, C. C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. 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. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WAN-NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; TOH, R. H.; HANAFIAH, M. A. Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 46-53, 2012.

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.

YADAV, S.; TYAGI, D. K.; YADAV, O. P. An overview of effluent treatment for the removal of pollutant dyes. **Asian Journal of Research in Chemistry**, v. 5, p. 01-07, 2012.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics i. a theoretical model for respirator cartridge service life. **AIHA Journal**, v. 45, p. 509-516, 1984.

ZELKÓ, R.; ORBAN, A.; SÜVEGH, K.; RIEDL, Z. Effect of plasticizer on the dynamic surface tension and the free volume of Eudragit systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 244, p. 81-86, 2002.

ZHANG, L.; HU, P.; WANG, J.; HUANG, R. Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solutions onto Zr (IV) surface-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. **Applied Surface Science**, v. 369, p. 558-566, 2016.

ZHAO, L. M.; SHI, L. E.; ZHANG, Z. L. Preparation and application of chitosan nanoparticles and nanofibers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 353-362, 2011.