



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

RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO QUITOSANA MODIFICADA E
BLENDAS DE QUITOSANA E *Spirulina sp.* PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CORANTES EM LEITO FIXO

MERY LUIZA GARCIA VIEIRA

PROF. Dr. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

PROF. Dr. GUILHERME LUIZ DOTTO

Coorientador

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 PARTÍCULAS UTILIZANDO QUITOSANA MODIFICADA E
BLENDAS DE QUITOSANA E *Spirulina sp.* PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CORANTES EM LEITO FIXO

MERY LUIZA GARCIA VIEIRA

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

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Orientador

PROF. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO
Coorientador

RIO GRANDE, RS
2018.

Ficha catalográfica

V658r Vieira, Mery Luiza Garcia.

Recobrimento de partículas utilizando quitosana modificada e blendas de quitosana e *spirulina sp* para aplicação na adsorção de corantes em leito fixo / Mery Luiza Garcia Vieira. – 2018.

142p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2018.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

Coorientador: Dr. Guilherme Luiz Dotto.

1. Adsorção em Coluna 2. Cianoguanidina 3. Quitosana
4. Recobrimento 5. Spirulina sp I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida
II. Dotto, Guilherme Luiz III. Título.

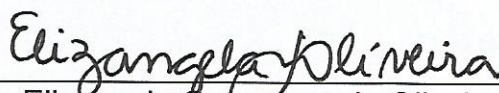
CDU 351.777.61

APROVAÇÃO

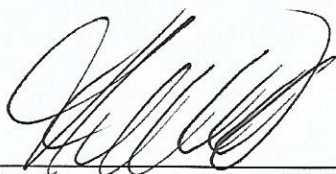
Tese defendida por Mery Luiza Garcia Vieira aprovada em 30 de julho de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



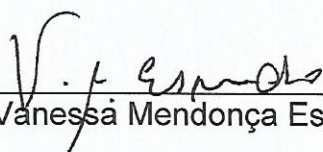
Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG



Profa. Dra. Elizângela Gonçalves de Oliveira - UFPel



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



Dra. Vanessa Mendonça Esquerdo - UNIVATES

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Obrigada Senhor!

Quero o que o Senhor quiser para mim, que se faça a sua vontade.

A meus Pais,

Pai e Mãe, vocês me fizeram crer no incrível, ver o invisível e realizar o impossível.

Ao meu Filho,

Eduardo, você me fez assumir com Deus o dom da criação, da doação e do amor incondicional.

A meu Marido,

Wolnei, quando eu mais precisei, tu seguraste a minha mão.

A minha Afilhada,

Julia, meu primeiro amor incondicional.

A meu Irmão e minha Cunhada,

João e Nara, vocês continuam me ensinando que a felicidade está nas coisas simples.

A meus sogros,

Wolnei e Belga, o que mais me agrada, meus amigos, é a atenção que vocês dedicam a mim.

As Amigas,

Mesmo que as pessoas mudem e suas vidas se reorganizem, as amigas devem ser amigas para sempre, Ionara e Luana, obrigada!

A Escola de Educação Infantil Oficina do Saber,

A segurança necessária para trabalhar tranquilamente está no olhar de uma Mãe que vê seu Filho bem cuidado, cercado de carinho, amor e atenção.

Muita gratidão a toda Equipe da Escola!

Ao Orientador,

No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo, existe O Prof. Pinto!

Ao Coorientador,

Guilherme, você me ensinou sobre o sucesso, soma de pequenos esforços, repetidos dia sim, e no outro dia também.

Aos Técnicos,

Luiz e Jaques (*in memoriam*), o saber se aprende com os livros. A sabedoria se aprende com a vida e com os humildes.

Aos Iniciantes Científicos,

Nosso lema: Se não sabes, aprende; se já sabes, ensina. Vanessa, Matheus, Guilherme, Samuel, Maicon, Letícia, Victória, Winnetou, Tatiane e Keli. Obrigada!

Aos Colegas de Laboratório,

Se vocês conseguem sonhar algo, conseguem realizar! Desejo-lhes Sucesso!

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.

Faça o seu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda!

Mario Sergio Cortella

RESUMO

A adsorção em coluna de leito fixo é uma operação aplicada na remoção de poluentes de efluentes industriais. Para o preenchimento da coluna existem diversos adsorventes sendo estudados, tais como, carvão ativado, resíduos agroindustriais, biopolímeros e biomassas. Dentre estes, destacam-se a quitosana e a *Spirulina sp.*, devido ao potencial de renovação no meio e a afinidade com vários poluentes. A quitosana pode ser modificada quimicamente, a fim de melhorar suas propriedades adsorptivas ou minimizar custos. Além disto, ela pode ser obtida na forma de filmes e blendas, os quais podem ser recobertos em material inerte a fim de eliminar as limitações hidrodinâmicas do leito. O objetivo deste trabalho foi recobrir esferas de vidro com quitosanas de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}), quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}) e blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}), e verificar o potencial das esferas revestidas como adsorvente de corantes em coluna de leito fixo. Primeiramente, a quitosana foi obtida em diferentes graus de desacetilação (GD 75, 85 e 95%). Na melhor condição de GD da quitosana, esta foi modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}), e foram produzidas blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}). Em seguida, estas quitosanas foram aplicadas na superfície das esferas através das técnicas *dip coating* e *casting*. Por fim, o potencial das esferas recobertas como adsorventes de corantes foi verificado mediante a obtenção de isotermas de equilíbrio, curvas de ruptura e cinética de dessorção. Quanto ao grau de desacetilação, a QTS_{GD} 85% foi a melhor em relação ao recobrimento e a adsorção de corantes tartrazina e crepúsculo no leito fixo. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, como demonstrado pelas isotermas de equilíbrio. O melhor desempenho da coluna teve tempo de ruptura de 90 min, a capacidade máxima de adsorção em torno de 60 mg g⁻¹ e o percentual de remoção de 50,4%. A eficiência de eluição foi de 82% no quarto ciclo de adsorção–dessorção. Para o recobrimento utilizando QTS_{GD} 85% verificou-se que este foi dependente da composição e que a técnica *casting* apresentou valores percentuais de revestimento de 92%, enquanto a técnica de *dip coating* apresentou apenas 43%. Com relação às esferas recobertas com QTS_{MC}, estas foram aplicadas na adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo e as curvas revelaram que as esferas recobertas com QTS_{MC} apresentaram bom desempenho, atingindo valores de capacidade de adsorção superiores a 80 mg g⁻¹. No que se refere às blendas QTS_{BS}, seu potencial como adsorvente foi investigado para o corante catiônico azul de metileno, e para o corante aniônico vermelho 40 em coluna de leito fixo. O aumento da quantidade de quitosana favoreceu a adsorção de ambos os corantes. Assim, as esferas recobertas com QTS_{BS} são adequadas para remover corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas. Desta forma, o recobrimento das esferas de vidro com diferentes tipos de quitosanas através da técnica *casting* foi factível, e sua aplicação como adsorvente de corantes em coluna de leito fixo teve resultados relevantes para o meio científico.

Palavras-chave: Adsorção em coluna. Cianoguanidina. Quitosana. Recobrimento. *Spirulina sp.*

ABSTRACT

PARTICLES COATING USING MODIFIED CHITOSAN AND CHITOSAN *Spirulina sp.* BLENDS FOR APPLICATION IN DYES ADSORPTION ON FIXED BED

Fixed bed column adsorption is an operation applied in the removal of pollutants from industrial effluents. To fill the column there are several adsorbents being studied, such as activated carbon, agroindustrial residues, biopolymers and biomass. Among these, highlight chitosan and *Spirulina sp.* due to the potential for renewal in environment and the affinity with various pollutants. Chitosan can be chemically modified in order to improve its adsorptive properties or minimize costs. In addition, it can be obtained in films and blends forms, which can be coated in inert material in order to eliminate the bed hydrodynamic limitations. The objective of this work was to coat glass beads with chitosans of different deacetylation degrees (CTS_{DD}), cyanoguanidine-modified chitosan (CTS_{CM}) and chitosan/*Spirulina sp.* blends (CTS_{SB}) and, to verify the potential of the coated beads as adsorbent of the dyes in fixed bed column. First, chitosan was obtained at different deacetylation degrees (DD 75, 85 and 95%). In the best DD chitosan condition, it was modified with cyanoguanidine (CTS_{CM}), and chitosan and *Spirulina sp.* blends were produced (CTS_{SB}). Then, these chitosan were applied to the beads surface through dip coating and casting techniques. Finally, the beads coated potential as dye adsorbents was verified by obtaining equilibrium isotherms, rupture curves and desorption kinetics. In relation to the deacetylation degrees, chitosan DD 85% was the best adsorbent in relation to the coating and fixed bed performance for tartrazine and sunset yellow dyes adsorption. The adsorption capacity increased with temperature increase as demonstrated by the equilibrium isotherms. The best performance attained in the fixed bed assays was using chitosan DD 85%, being the breakthrough time of 90 min, the column maximum adsorption capacity around 60 mg g⁻¹ and removal percentage of 50.4%. The elution efficiency was of 82% in the fourth adsorption-desorption cycle. For the coating using CTS_{DD} 85% it was verified that this was dependent of the solution composition. The casting technique presented coating percentage values of 92%, while the dip coating technique presented only 43%. In relation to the beads coated with CTS_{CM}, these were applied in the adsorption of the FD&C red 40 dye in fixed bed column, and the breakthrough curves revealed that the use of glass beads coated with cyanoguanidine-modified chitosan (CTS_{CM}) has good performance, reaching adsorption capacity values higher than 80 mg g⁻¹. With respect to CTS_{SB} blends, their potential as biosorbent was investigated for cationic dye methylene blue, and anionic dye FD&C red 40 in a fixed bed column. The increase of chitosan amount favored the adsorption of both dyes. Thus, the beads coated with QTS_{SB} are suitable to remove anionic and cationic dyes from aqueous solutions. Thus, the coating of glass beads with different types of chitosan by casting technique was feasible, and its application as dye adsorbent in a fixed bed column had relevant results for the scientific environment.

Keywords: Chitosan. Coating. Column adsorption. Cyanoguanidine. *Spirulina sp.*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das soluções de recobrimento compostas por quitosana e quitosanas modificadas aplicadas nas esferas.	74
Tabela 2 – Composição das soluções de recobrimento de <i>Spirulina sp.</i> aplicada as esferas. .	74
Tabela 3 – Composição das blendas aplicadas no recobrimento das esferas.	75
Tabela 4 – Caracterização da quitosana.	83
Tabela 5 – Caracterização <i>Spirulina sp.</i> LEB-18.	84
Tabela 6 – Caracterização das partículas.	84
Tabela 7 – Caracterização dos corantes: amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, vermelho 40 e azul de metileno ($T = 293\text{ K}$).	85
Tabela 8 – Condições experimentais de recobrimento, percentual de recobrimento e massa aderida nas esferas recobertas QTS _{GD} e QTS _{MC}	87
Tabela 9 – Componentes da solução, massa aderida e percentual de recobrimento das esferas recobertas com <i>Spirulina sp.</i> e blendas QTS _{BS} após etapa de Cura Física.	90
Tabela 10 – Componentes da solução, massa aderida e percentual de recobrimento das esferas recobertas com <i>Spirulina sp.</i> e blendas QTS _{BS} após etapa de Cura Química.	92
Tabela 11 – Parâmetros de isotermas para a adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85.	96
Tabela 12 – Condições e parâmetros para adsorção do corante tartrazina em coluna de leito fixo em diferentes GD, alturas da coluna e concentrações iniciais de corante.	101
Tabela 13 – Condições e parâmetros para adsorção do corante crepúsculo em coluna de leito fixo em diferentes graus de desacetilação, pHs e vazões.	105
Tabela 14 – Parâmetros da adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas por quitosana através das técnicas <i>dip coating</i> e <i>casting</i>	107
Tabela 15 – Parâmetros da adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas (técnica <i>casting</i>) por quitosana modificada.	109
Tabela 16 – Parâmetros da adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas por <i>Spirulina sp.</i> e QTS _{BS}	114
Tabela 17 – Condições experimentais e constantes do Modelo de Thomas para a adsorção do corante tartrazina (condições operacionais: $\text{pH} = 3,0$, $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ e $T = 293\text{ K}$) e do corante crepúsculo (condições operacionais: $h = 20\text{ cm}$, $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$ e $T = 293\text{ K}$). ...	116
Tabela 18 – Condições experimentais e constantes do Modelo de Yoon – Nelson para a adsorção do corante tartrazina nas condições operacionais de $\text{pH} = 3,0$, $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ e $T = 293\text{ K}$; e do corante crepúsculo nas condições operacionais de $h = 20\text{ cm}$, $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$ e $T = 293\text{ K}$).	117
Tabela 19 – Parâmetros do Modelo de Thomas para a adsorção do corante vermelho 40 nos diferentes tipos de esferas recobertas.	119
Tabela 20 – Parâmetros do Modelo de Yoon-Nelson para a adsorção do corante vermelho 40 nos diferentes tipos de esferas recobertas.	120
Tabela 21 – Parâmetros dos ciclos de adsorção-dessorção do corante tartrazina na coluna empacotada com esferas recobertas por quitosana GD85.	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura básica dos corantes: (a) azo e (b) antraquinona.....	33
Figura 2 – Estruturas químicas da quitina e quitosana.....	38
Figura 3 – Estrutura química da cianoguanidina.....	41
Figura 4 – Rota sintética dos filmes de alginato e quitosana biguanidina.....	43
Figura 5 - Estrutura química dos plastificantes (a) glicerol e do (b) sorbitol.....	47
Figura 6 – Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.....	47
Figura 7 - Estrutura química dos surfactantes: (a) polissorbato 80 e (b) estearato de magnésio.....	48
Figura 8 – Morfologia da <i>Spirulina sp.</i> (Arthrospira).....	50
Figura 9 – Isotermas de adsorção em fase líquida.....	58
Figura 10 – Esquema das etapas de adsorção: (I) difusão externa; (II) difusão da camada limite; (III) adsorção em locais ativos e difusão intra-partícula; (IV) fixação à superfície do material.....	60
Figura 11 – Movimento da ZTM e curva de ruptura.....	63
Figura 12 – Estrutura química dos corantes alimentícios: (a) amarelo crepúsculo, (b) amarelo tartrazina e (c) vermelho 40.....	71
Figura 13 – Estrutura química do corante azul de metileno.....	72
Figura 14 – Espectros de FTIR da quitosana (QTS _{GD}) e quitosana modificada (QTS _{MC}).....	89
Figura 15 – Imagens MEV das esferas do Tipo A (a) sem recobrimento, (b) recoberta com quitosana GD85 e (c) superfície de esfera recoberta com quitosana GD85.....	93
Figura 16 – Imagens MEV das esferas Tipo B recobertas com (d) quitosana (e, f) quitosana modificada com cianoguanidina.....	93
Figura 17 – Imagens MEV das esferas Tipo B recobertas com blendas de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i> (g, j) Blenda 1, (h, k) Blenda 2 e (i, l) Blenda 3.....	94
Figura 18 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD 85%.....	95
Figura 19 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com QTS _{GD}	98
Figura 20 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com QTS _{GD}	98
Figura 21 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 10 cm.....	99
Figura 22 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 20 cm.....	100
Figura 23 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 30 cm.....	100
Figura 24 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 75%.....	103
Figura 25 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 85%.....	104
Figura 26 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 95%.....	104
Figura 27 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 3, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana, C1 a C4.....	106

Figura 28 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 6, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana, C1 a C4.	106
Figura 29 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 3, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina, C5 a C8.	108
Figura 30 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 6, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina, C5 a C8.	108
Figura 31 – Remoção do corante azul de metileno em diferentes valores de pH.	110
Figura 32 – Remoção do corante vermelho 40 em diferentes valores de pH.	112
Figura 33 – Curvas de ruptura para a adsorção em pH 8, do corante azul de metileno em esferas recobertas com <i>Spirulina sp.</i> e com blenda de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i> (QTS _{BS}). .	112
Figura 34 – Curvas de ruptura para a adsorção em pH 4, do corante vermelho 40 em esferas recobertas com <i>Spirulina sp.</i> e com blenda de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i> (QTS _{BS}).	113
Figura 35 – Espectros de FTIR da quitosana antes e após a adsorção do corante vermelho 40.	121
Figura 36 – Espectros de FTIR da quitosana modificada antes e após a adsorção do corante vermelho 40.	122
Figura 37 – EDS das esferas recobertas com blenda de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i> (QTS _{BS}) adsorvidas com os corantes: (a) vermelho 40 e (b) azul de metileno	123
Figura 38 – Cinéticas de dessorção do corante tartrazina em solução de NaOH de diferentes concentrações.	125
Figura 39 – Cinéticas de dessorção do corante crepúsculo em solução de NaOH de diferentes concentrações.	126
Figura 40 – Ciclos de adsorção–dessorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em de leito fixo.	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos corantes de acordo com o cromóforo presente.....	32
Quadro 2 – Estruturas resultantes da interação entre agentes de modificação e quitosana	41

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
C_o	Concentração inicial na fase líquida	mg L^{-1}
C_e	Concentração de equilíbrio na fase líquida	mg L^{-1}
C_t	Concentração no tempo t	mg L^{-1}
C_{ad}	Concentração de corante adsorvido	mg L^{-1}
C	percentual de recobrimento	adimensional
D	Percentual de dessorção	adimensional
D_m	Difusividade molecular	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_p	Diâmetro de partícula	m
E	Eficiência de eluição	adimensional
EMR	Erro médio relativo	adimensional
GD	Grau de desacetilação	adimensional
K_I	Constante de BET	L mg^{-1}
K_2	Constante de BET	L mg^{-1}
K_{AB}	Constante de Adams Bohart	$\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
K_D	Constante de equilíbrio termodinâmico	L g^{-1}
K_F	Constante de Freundlich	$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir	L mg^{-1}
K_S	Constante de Sips	L mg^{-1}
K_T	Constante de Tóth	$[(\text{mg L}^{-1})^{m_T}]$
K_{Th}	Constante de Thomas	$\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$
K_{YN}	Constante de Yoon- Nelson	min^{-1}
L	Altura total do leito	m
m	Massa do adsorvente	g
m_{ad}	Massa total de corante adsorvido na coluna	mg
m_{ds}	Massa de corante em solução	mg
m_i	Massa de corante adsorvido nas esferas	mg
m_{IBC}	Massa inicial das esferas recobertas	g
m_{ISOL}	Massa inicial de sólidos contida na solução de recobrimento.	g
m_{FBI}	Massa final de esferas sem recobrimento	g
m_T	Expoente do modelo de Tóth	adimensional

m_{total}	Massa total de corante alimentada	mg
m_r	Massa de quitosana presente em solução	g
M_W	Massa molar do corante	g mol ⁻¹
N_0	Concentração de saturação do modelo de Adams–Bohart	mg L ⁻¹
n_F	Componente do fator de heterogeneidade de Freundlich	adimensional
n_S	grau de heterogeneidade do sistema	adimensional
Q	Vazão de alimentação	mL min ⁻¹
q_{BET}	Capacidade máxima de adsorção BET	mg g ⁻¹
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg g ⁻¹
q_{eq}	Capacidade máxima de adsorção da coluna	mg g ⁻¹
q_{eq0}	Capacidade de adsorção da coluna original	mg g ⁻¹
q_{eqr}	Capacidade de adsorção da coluna regenerada	mg g ⁻¹
q_{mL}	Capacidade máxima de adsorção de Langmuir	mg g ⁻¹
q_{mS}	Capacidade máxima de adsorção de Sips	mg g ⁻¹
q_{mT}	Capacidade máxima de adsorção de Tóth	mg g ⁻¹
R	Remoção do corante	adimensional
R	Constante universal dos gases	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatura	K
t	Tempo	min
t_b	Tempo de ruptura	min
t_e	Tempo de exaustão	min
t_{total}	Tempo total de fluxo	min
U_0	Velocidade superficial	cm min ⁻¹
v_m	Velocidade superficial do fluido	m s ⁻¹
V	Volume da solução	L
V_m	Volume molar do corante no ponto de bolha	mL mol ⁻¹
x_a	Parâmetro de associação para a água	adimensional
ZTM	Zona de transferência de massa	cm
μ	Viscosidade da água	cP
ρ	Massa específica da água	g L ⁻¹
τ	Tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato	min

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 CORANTES	31
3.1.1 As moléculas dos corantes.....	31
3.1.2 A fixação dos corantes.....	33
3.2 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS CORANTES	34
3.3 PROBLEMAS ASSOCIADOS AO USO DE CORANTES	36
3.4 QUITOSANA	37
3.4.1 Modificação da quitosana	39
3.4.2 Blendas.....	44
3.4.3 Aditivos	46
3.5 <i>Spirulina sp.</i>	49
3.6 RECOBRIMENTO.....	51
3.7 ADSORÇÃO	54
3.7.1 Fatores que afetam a adsorção	55
3.7.2 Adsorção em batelada	57
3.7.3 Adsorção em coluna de leito fixo.....	61
3.7.4 Adsorventes para preenchimento de coluna	65
4 MATERIAL E MÉTODOS	67
4.1 MATERIAL	68
4.2 OBTENÇÃO DA QUITOSANA	68
4.3 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE <i>Spirulina sp.</i> LEB-18	69
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	69
4.5 PROPRIEDADES DOS ADSORBATOS	70
4.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE RECOBRIMENTO.....	73
4.6.1 Soluções de quitosana.....	73
4.6.2 Soluções de <i>Spirulina sp.</i>	74
4.6.3 Blendas de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i>	75
4.7 RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS.....	75
4.7.1 Técnica <i>dip coating</i>	76
4.7.2 Técnica <i>casting</i>	76
4.7.3 Quantificação do recobrimento.....	76
4.8 APLICAÇÃO DAS ESFERAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO	77
4.8.1 Ensaios de equilíbrio	77
4.8.2 Ensaios de adsorção em batelada	78
4.8.3 Ensaios de adsorção em coluna	79
4.8.4 Modelos de adsorção em coluna	80
4.8.5 Dessorção e regeneração da coluna.....	81

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 CARACTERIZAÇÕES	83
5.1.1 Caracterização da quitosana.....	83
5.1.2 Caracterização da <i>Spirulina sp.</i> LEB-18.....	83
5.1.3 Caracterização das partículas.....	84
5.1.4 Caracterização dos corantes	84
5.2 RECOBRIMENTO	86
5.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	95
5.4 CURVAS DE RUPTURA DE ADSORÇÃO	97
5.4.1 Efeito do grau de desacetilação.....	97
5.4.2 Efeito da altura da coluna e concentração do corante.....	99
5.4.3 Efeito do pH e da vazão alimentação da solução de corante.....	102
5.4.4 Efeito da técnica de recobrimento	105
5.4.5 Efeito da modificação da quitosana.....	107
5.4.6 Efeito das blendas de quitosana/ <i>Spirulina sp.</i>	110
5.5 MODELOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA.....	115
5.6 QUALIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO	121
5.7 DESSORÇÃO E REGENERAÇÃO DA COLUNA	124
 6. CONCLUSÃO.....	 129
 7. TRABALHOS FUTUROS	 131
 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 133

1 INTRODUÇÃO

O emprego dos corantes artificiais nas indústrias alimentícias e têxteis tem sido objeto de muitas críticas devido aos impactos negativos causados, tanto para a saúde humana, quanto para o meio ambiente (KAMAL et al., 2016). Parte destes corantes é descartada nos efluentes industriais, sendo estes responsáveis pela poluição aquática (AUTA; HAMEED, 2014). Recentemente, um número expressivo de publicações científicas trata da modificação da quitosana e sua aplicação como adsorvente no tratamento de efluentes (BRION-ROBY et al., 2018; HOSSINI et al., 2017; IGNAT et al., 2016). A quitosana é um eficaz adsorvente em processos em batelada (CADAVAL JR. et al., 2015; KAHYA et al., 2018). A microalga *Spirulina sp.* também tem sido utilizada nestes processos (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009; GUNASUNDARI; KUMAR, 2018; MARZBALI et al., 2017). No entanto, em operações industriais, a maior parte dos processos de adsorção é realizada em sistemas de colunas de leito fixo. Entre as vantagens da utilização de colunas estão: a simples operação, a possibilidade do tratamento de efluentes de forma contínua e a facilidade da transferência de massa (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009). Para que a quitosana e a *Spirulina sp.* possam ser aplicadas na adsorção em coluna de leito fixo é primordial que apresentem uma estrutura rígida, sendo necessária sua modificação estrutural (AUTA; HAMEED, 2014; GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009).

A cadeia polimérica da quitosana contém os grupos amino e hidroxila, os quais permitem sua modificação estrutural e utilização como biomaterial na forma de géis, filmes, membranas, pós, flocos, esferas, esponjas, fibras e apoiada em material inerte (DOTTO et al., 2017). Além disso, a quitosana pode ser modificada com cianoguanidina (GONÇALVES; DOTTO; PINTO, 2015), glutaraldeído (IGBERASE; OSIFO, 2015) e epícloridrina (NISHAD; BHASKARAPILLAI; VELMURUGAN, 2017), a fim de melhorar a sua estabilidade química e resistência mecânica. A *Spirulina sp.*, por sua vez, apresenta uma variedade de macromoléculas em sua composição, as quais possuem diversos grupos funcionais em sua estrutura (FAKHER et al., 2018). Estas macromoléculas podem ser combinadas a outros biomateriais para formar matrizes coesas e firmes, como blendas de *Spirulina sp.* e quitosana (SILVA et al., 2016).

Dentre as técnicas aplicadas para a modificação estrutural estão a *casting*, utilizada para produção de filmes de quitosana (MOURA et al., 2011) e de blendas de *Spirulina sp.*/quitosana (SILVA et al., 2016), e a técnica de *dip coating* utilizada no recobrimento de partículas com quitosana (RIKHARI; MANI; RAJENDRAN, 2018; VIEIRA

et al., 2014). A técnica *casting* tem sido utilizada para a elaboração de filmes e blendas, e esta técnica consiste de uma solução filmogênica, a qual é disposta sobre um suporte de área conhecida e a partir da evaporação do solvente ocorre à formação do filme (DOTTO et al., 2017). A técnica *dip coating* é uma técnica de revestimento em massa, a qual consiste na aplicação da solução de revestimento sobre a superfície de um material com a finalidade de adicionar propriedades químicas e físicas ao mesmo (JITTAVANICH et al., 2010; WAN et al., 2010). Esferas de vidro, quando tem suas superfícies devidamente tratadas formam uma camada superficial rica em sílica, a qual pode interagir com os grupos funcionais de biomateriais. Desta forma, as esferas de vidro podem servir como suporte para recobrimento com quitosana, *Spirulina sp.* e blendas de quitosana/*Spirulina sp.*, visando à aplicação como adsorvente de corantes em coluna de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consistiu na preparação de esferas de vidro recobertas com quitosana e *Spirulina sp.* em variadas formas, e utilizá-las como adsorventes de corantes catiônicos e aniônicos em coluna de leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter quitosana de diferentes graus de desacetilação (GD 75, 85 e 95%) e caracterizá-las;
- Recobrir esferas de vidro com quitosana de diferentes GD através da técnica *dip coating*, caracterizá-las e aplicá-las na adsorção dos corantes alimentícios tartrazina e crepúsculo;
- Verificar o comportamento de equilíbrio e termodinâmico na adsorção em batelada. Além dos efeitos dos diferentes GD da quitosana na adsorção e dessorção em coluna de leito fixo;
- Na melhor condição de GD, modificar a quitosana com cianoguanidina e caracterizá-la;
- Recobrir esferas de vidro com quitosana modificada através das técnicas *dip coating* e *casting*; caracterizá-las e aplicá-las na adsorção do corante alimentício vermelho 40 em coluna de leito fixo;
- Verificar os efeitos da técnica de recobrimento e da composição da solução de recobrimento sobre a capacidade de adsorção da coluna;
- Caracterizar a *Spirulina sp.* LEB-18;
- Preparar blendas de quitosana (na melhor condição de GD) e *Spirulina sp.* LEB-18;
- Recobrir esferas de vidro com as blendas através da técnica *casting*, caracterizá-las e aplicá-las na adsorção dos corantes vermelho 40 e azul de metileno em coluna de leito fixo, verificando os efeitos das diferentes composições das blendas sobre a capacidade de adsorção da coluna.
- Caracterizar as esferas após a adsorção dos corantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

A aplicação dos corantes compensa a perda da cor durante o processo industrial e estocagem, uniformiza e dá cor a produtos originalmente incolores, causando um efeito estético agradável e tornando os produtos mais atrativos aos consumidores (GUPTA; SUHAS, 2009). Os corantes são substâncias naturais ou sintéticas utilizadas para a coloração de substratos. Historicamente, admite-se que o tingimento começou a ser praticado no ano 3000AC na China, Índia e Egito. Até a metade do século XVIII todos os corantes eram obtidos de fontes naturais, como plantas e minerais. O primeiro corante sintético preparado comercialmente foi a anilina, em 1856, por W. H. Perkin. Atualmente, a maioria dos corantes é preparada sinteticamente, tendo como base o alcatrão (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.1.1 As moléculas dos corantes

As moléculas de corantes são constituídas por dois componentes principais responsáveis por proporcionar a cor e a solubilidade, sendo estes, os cromóforos e os auxocromos, respectivamente (GUPTA; SUHAS, 2009).

A cor é formada através do deslocamento de elétrons em sistemas conjugados de ligações duplas e simples. As moléculas que compõem o corante são insaturadas, com predominância de anéis aromáticos ligados entre si por grupos (cromóforos) que fornecem a conjugação necessária. No extremo oposto da molécula estão dispostos os grupos funcionais (auxocromos) que são substituintes doadores ou aceitadores de elétrons. Os cromóforos mais frequentes são os grupos: azo ($-N=N-$), carbonila ($-C=O-$), arilmetano ($-C=C-$), nitrilo ($-NO_2$) e nitroso ($-NO$); e os auxocromos mais importantes são os grupamentos: amina ($-NH_2$), alquilamina ($-NHR$), dialquilamina ($-NR_2$), hidroxila ($-OH$), metoxila ($-OCH_3$), sulfônico ($-SO_3H$) e carboxila ($-COOH$) (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

A diversidade estrutural que os corantes podem exibir é muito ampla e eles podem ser classificados pela estrutura química, aplicação (ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e solventes) e solubilidade (GUPTA; SUHAS, 2009). A classificação dos corantes em função da sua estrutura química é baseada no cromóforo presente na molécula e está apresentada no Quadro 1, juntamente com a aplicação de cada uma destas classes. Além disso, a classificação por aplicação é adotada por um sistema que inclui o nome da classe do corante, sua cor e um número de cinco dígitos é atribuído ao corante quando este tem sua

estrutura química divulgada pelo fabricante. Este sistema de classificação é o *Colour Index* (CI) (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Quadro 1 – Classificação dos corantes de acordo com o cromóforo presente.

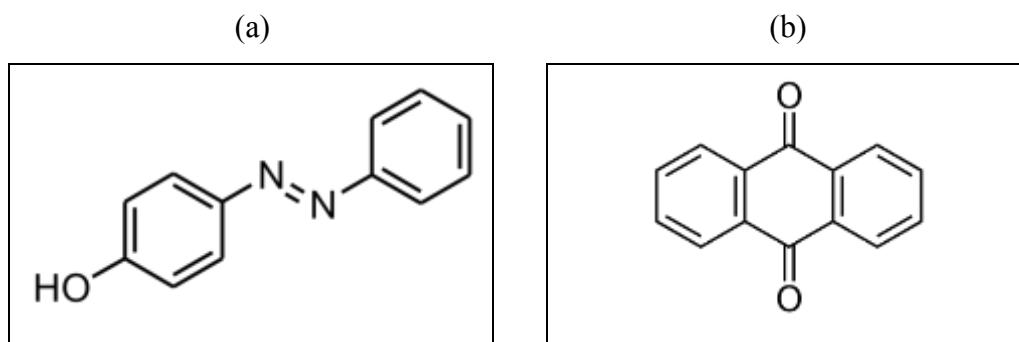
Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminocetona	A tina, mordentes.
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos.
Ao enxofre	Enxofre à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos.
Azóico	Básicos, naftóis.
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelego, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordente.
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos diretos, azóicos, diretos, à cuba, reativos, solventes.
Indanina/Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina/Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinclina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xantano	Ácidos, básico, mordentes, branqueadores ópticos, solventes.

Fonte: Silva (2016).

Dentre as classes químicas de corantes apresentadas no Quadro 1, às empregadas com frequência em escala industrial são azo, antraquinona, derivados de enxofre e

ftalocianina (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Além disso, os cromóforos dos corantes aniônicos e não iônicos são constituídos principalmente por grupos azo e antraquinona. Os corantes azo são responsáveis por 60% das estruturas totais dos corantes conhecidos. Os corantes antraquinona, por sua vez, são mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticas rígidas (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Na Figura 1 está apresentada a estrutura básica de corantes azo e antraquinona.

Figura 1 – Estrutura básica dos corantes: (a) azo e (b) antraquinona.



Fonte: Forgacs, Cserhádi e Oros (2004).

3.1.2 A fixação dos corantes

A forma de fixação da molécula de corante a esses substratos é realizada em solução aquosa através de adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica (ROSALEN et al., 2004), e interações de ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De acordo como exposto no Quadro 1, a aplicação do corante é dependente da sua fixação à fibra, sendo classificados como ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos, solventes, de enxofre, pigmentos orgânicos, a tina, mordentes, azóicos, naftóis, especiais e branqueadores ópticos. Alguns dos quais são mais extensivamente utilizados e terão suas definições e comportamento descritos a seguir.

Os corantes ácidos são assim chamados por serem corantes aniônicos constituídos por um, dois ou três grupos sulfônicos ionizáveis, os quais são responsáveis pela solubilidade em água. Os corantes ácidos são usados no tingimento de substratos com grupos básicos. Um exemplo é o tingimento de fibras, em que o corante previamente neutralizado liga-se à fibra através de uma troca iônica, envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxílico das fibras proteicas, não protonada (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

Os corantes básicos, também conhecidos como catiônicos, apresentam uma solubilidade limitada. A denominação básica é dada pelo fato do corante se ionizar e o componente colorido aparecer na forma de cátion, como sais de cloretos, sais de bases orgânicas (oxalatos) ou sais duplos de cloreto de zinco. Como exemplo de aplicação tem-se o tingimento de fibras acrílicas, lãs, seda, algodão e linho (ROSALEN et al., 2004).

Os corantes dispersos são insolúveis em água. A sua aplicação nas fibras se dá através de uma suspensão deste corante que sofre hidrólise, e é lentamente precipitado na forma dispersa sobre a fibra. Esta classe de corantes é aplicada no tingimento em fibras de celulose, em fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon e poliéster e em outras fibras hidrofóbicas (HOSSINI et al., 2017).

Os corantes diretos são compostos solúveis em água que possuem alta afinidade com fibras de celulose, devido à configuração plana e a dupla ligação conjugada da molécula e também pelo uso de eletrólitos. O tingimento é realizado através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ou transformados em complexos metálicos. Possuem como vantagem a elevada taxa de fixação do corante nas fibras durante o processo de tingimento, e são comumente aplicados no tingimento de tecidos e de papel (VASQUES, 2008).

Os corantes reativos possuem alta solubilidade em água, sua denominação é dada pela presença de um grupo eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. O estabelecimento desta ligação covalente entre o corante e a fibra confere maior estabilidade à cor. Os principais corantes reativos possuem como cromóforos os grupos azo e antraquinona (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes de enxofre são insolúveis em água. Para serem aplicados sobre as fibras sofrem uma redução em banho de ditionito de sódio conferindo-lhes a forma solúvel, que pelo contato com o ar, são reoxidados sobre a fibra. Após a aplicação caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos. Estes corantes têm sido aplicados em fibras celulósicas conferindo uma cor preta, azul marinha, ou castanha, no entanto, a sua aplicação é pouco recomendável, pois origina resíduos altamente tóxicos (VASQUES, 2008).

3.2 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS CORANTES

As indústrias alimentícias e têxteis são as que mais utilizam corantes e pigmentos. Na indústria de alimentos, o uso de corantes tem como finalidade restituir a aparência original

do produto após as etapas de processo de produção, estocagem e embalagem. Além de melhorar as características sensoriais dos produtos, aumentando sua atratividade e a aceitabilidade do frente ao consumidor (PRADO; GODOY, 2003). Corantes alimentícios são aditivos definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010).

Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação brasileira para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. O corante natural é o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento à temperatura superior ao seu ponto de fusão (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002). O corante artificial (sintético) é a substância obtida por processo de síntese. Os corantes sintéticos são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor. Dentre os corantes sintéticos permitidos no Brasil, através das Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os corantes artificiais permitidos são tartrazina, amarelo crepúsculo, azorrubina, amaranto, ponceau 4R, eritrosina, vermelho 40, azul patente v, azul indigotina, azul brilhante e verde rápido (BRASIL, 1999).

No entanto, os mais importantes e utilizados são os pertencentes à classe de corantes azo, dentre eles estão o tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40 (PRADO; GODOY, 2003). Estes corantes possuem alta solubilidade na água. Seu uso mais frequente se dá em condimentos como bala, goma de mascar, gelatina, entre outros, como também em cosméticos e medicamentos (BALBANI; STELZER; MONTOVANI, 2006).

O corante amarelo crepúsculo possui boa estabilidade a luz, calor e ácido, apresentando descoloração na presença de ácido ascórbico e SO_2 . Os Estados Unidos, Japão e países da União Europeia permitem seu emprego em alimentos, em contrapartida o Canadá permite seu emprego em alguns produtos específicos (PRADO; GODOY, 2003).

O corante amarelo tartrazina possui alta estabilidade à luz, calor e ácido, descolore em presença de ácido ascórbico e SO_2 . Este corante tem despertado um maior interesse na medicina, pois vem sendo apontado como responsável por várias reações adversas, causando desde urticária até asma. As estimativas são de que uma em cada 10 mil pessoas apresenta reações a esse corante. Entretanto, a tartrazina continua sendo um dos corantes mais empregados em alimentos e é permitido em muitos países, como Canadá, Estados Unidos e União Europeia (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010).

O corante vermelho 40 apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, além de ser o corante vermelho mais estável para bebidas na presença do ácido ascórbico, um agente redutor. Países da União Europeia permitem seu uso. Estudos metabólicos mostraram que o vermelho 40 é pouco absorvido pelo organismo, e em estudos de mutagenicidade não apresentou potencial carcinogênico, desta forma tendo seu uso liberado para alimentos no Canadá e Estados Unidos (PRADO; GODOY, 2003).

Na indústria têxtil, o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. O consumidor requer um produto com elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, os corantes devem apresentar alta afinidade a fibra, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda ser viável economicamente (GUARATINI; ZANONI, 2000). A tecnologia moderna no tingimento leva em consideração as características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, além das propriedades de fixação compatíveis com a natureza da fibra têxtil e destino do material a ser tingido (LIU et al., 2015). Neste sentido, há uma grande diversidade de corantes disponíveis para escolha do mais adequado as exigências durante o tingimento e a estabilidade da cor (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Um dos corantes que é amplamente utilizado na indústria têxtil é o azul de metileno.

O corante azul de metileno é um corante catiônico, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto, pertence à classe das fenotiazinas. É um corante orgânico, aromático heterocíclico, solúvel em água ou álcool. Este corante possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, seda, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, dentre outras (LIU et al., 2012).

3.3 PROBLEMAS ASSOCIADOS AO USO DE CORANTES

A produção de corantes sintéticos em larga escala e sua aplicação extensiva são fatores de risco à saúde humana e ao meio ambiente. Os riscos toxicológicos de corantes à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão, sensibilização da pele e das vias respiratórias (PRADO; GODOY, 2003). Os corantes podem ser mutagênicos e cancerígenos, além de causar outros danos, tais como disfunção dos rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central (SALLEH et al., 2011). Da mesma forma que para os humanos, os corantes podem conferir toxicidade para a vida aquática. Do ponto de vista ambiental, o problema associado ao uso de corantes é o seu rejeito em efluentes industriais,

causando um grande impacto ambiental no corpo receptor onde são descartados (WAN MAZNAH et al., 2012).

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

A origem sintética e estrutura complexa da molécula torna a maioria dos corantes recalcitrantes, resistentes à descoloração, exposição à luz e muitos produtos químicos (CRINI; BADOT, 2008). Além disso, a presença de corantes em baixas concentrações no efluente é visível e indesejável. A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à alta estabilidade biológica dos corantes, dificultando sua degradação em tratamentos convencionais (DALLAGO et al., 2005). Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. O uso de tecnologia adequada para tratamento de efluentes coloridos tem sido objeto de grande interesse, devido ao aumento da conscientização e das regras ambientais (AMIN; ABDEL HAMEID; ELSTTAR, 2010).

Dentre os métodos físico-químicos de separação, a adsorção tem sido utilizada na remoção de corantes de efluentes. Esta é uma técnica de baixo custo inicial, além da facilidade de operação e eficiência para retirada de uma grande variedade de corantes (YAGUB et al., 2014). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado. No entanto, os custos com procedimentos de regeneração e reativação podem limitar a sua aplicação. Este fato impulsiona o desenvolvimento de adsorventes mais baratos e eficazes como: argila, zeólitas, sílicas, resíduos agroindustriais, biopolímeros e biomassas (GUPTA; SUHAS, 2009).

3.4 QUITOSANA

A quitosana é um polímero natural que possui alto valor comercial e propriedades interessantes no âmbito industrial e de pesquisa. A quitosana é o principal produto proveniente da quitina, a fibra natural mais abundante depois da celulose, e sua estrutura é semelhante a essa fibra vegetal. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamido na posição 2 (ROCHA et al., 2016).

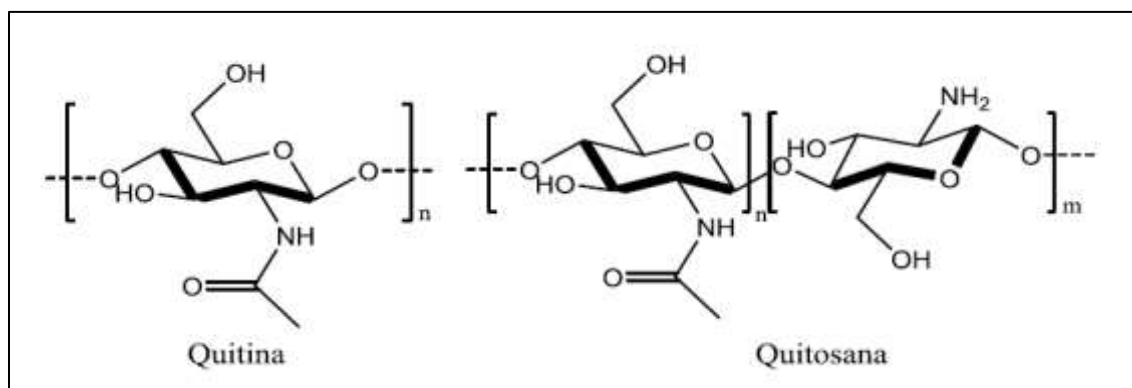
A quitina é um polímero natural extraído de exoesqueleto de crustáceos, composto pelas unidades monoméricas de β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-

acetamida-2-desoxi-D-glicose. Este polímero é insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis, e apresenta uma forma de sólido cristalino ou amorfo. Apresenta também três diferentes formas polimórficas, descritas como α -quitina, β -quitina e γ -quitina, dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

O método mais utilizado para obtenção da quitosana é a desacetilação alcalina da quitina (WESKA et al., 2007). Quando o grau de desacetilação da cadeia for maior que 50%, o polímero passa a ser considerado quitosana. Durante o curso da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glicosamina que contém um grupo amino livre. Este grupo, além de melhorar a solubilidade do polímero em meios aquosos, também é o responsável pela maioria de suas características e aplicações (GUPTA; SUHAS, 2009). Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

Tecnologicamente, estes grupos permitem a utilização da quitosana como biomaterial na forma de micropartículas, géis e membranas. Além disso, a quitosana pode ser modificada fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua preparação em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, filmes, membranas, esponjas, fibras e apoiada em materiais inertes (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). A Figura 2 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

Figura 2 – Estruturas químicas da quitina e quitosana.



Fonte: Regattieri, De Sena e Da Silva Filho (2016).

3.4.1 Modificação da quitosana

A quitosana é solubilizada em ácidos orgânicos diluídos, tais como ácido fórmico, ácido acético, entre outros. Os grupos amino da quitosana estão completamente protonados em pH em torno de 3,0 e as cadeias de polímeros com cargas positivas se desfazem na solução resultando na dissolução do polímero (REGATTIERI; DE SENA; DA SILVA FILHO, 2016). A reação de modificação da quitosana tem sido utilizada para melhorar a sua estabilidade química em meio ácido, suas resistências bioquímica e microbiológica à degradação, e a sua seletividade e a capacidade para a adsorção de metais e corantes de efluentes industriais (ROCHA et al., 2016).

Além disso, existem inúmeros materiais adsorventes reportados na literatura para remover corantes incluindo carvão ativado, o qual é um dos adsorventes mais amplamente utilizados devido à sua capacidade de adsorção excelente para poluentes orgânicos. No entanto, o carvão ativado é muito caro, e adsorventes provenientes de biomateriais com altas capacidades de adsorção ganharam uma atenção crescente, principalmente pela redução na dosagem de adsorvente e de minimização do problema de eliminação. Neste contexto, tem sido dada atenção especial a polissacarídeos tais como a quitosana, que possui versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais (GUPTA; SUHAS, 2009). Alguns exemplos em que a quitosana modificada é empregada para remoção de corantes de soluções aquosas serão expostos a seguir.

Chen e Chen (2009) utilizaram micropartículas de quitosana modificada com glutaraldeído na adsorção de dois corantes azo, sendo eles, preto reativo 5 (RB5) e laranja brilhante reativo (3R). Os autores realizaram cinéticas, isotermas de adsorção e ajuste a modelos de equilíbrio, verificando um comportamento cinético de segunda ordem e um bom ajuste ao modelo de Langmuir. Além disso, constataram que micropartículas de quitosana modificada podiam ser regeneradas e reutilizadas na adsorção de corantes.

Wang et al. (2013) realizaram a preparação e caracterização de um novo nano-adsorvente à base de quitosana magnética modificada com multi-cianoguanidina. A quitosana modificada demonstrou uma recuperação altamente eficaz dos íons de mercúrio, com alta capacidade de adsorção para Hg (II) em ampla faixa de concentração inicial. A capacidade máxima de adsorção foi de até 285 mg g⁻¹, e o percentual de remoção chegou a 96% em baixa concentração de Hg (II). Além de alta seletividade para Hg (II) e entre metal pesado coexistente, e bom desempenho de regeneração.

Gonçalves, Dotto e Pinto (2015) aplicaram a quitosana modificada com cianoguanidina para adsorção de corantes alimentícios em sistema binário aquoso. Os corantes utilizados foram indigotina e tartrazina. Os autores realizaram estudo cinético, de equilíbrio e ajuste de modelos. Os resultados indicaram que o modelo Avrami foi o mais adequado para representar comportamento cinético. As curvas de equilíbrio adequaram-se ao modelo de Langmuir estendido, sendo as capacidades de máxima adsorção em torno de 595 a 680 mg g⁻¹ na temperatura de 288 K. Os autores concluíram que a quitosana modificada com cianoguanidina foi um eficiente adsorvente na remoção de corantes sistemas binários aquosos.

Como podem ser verificados, os compostos para modificação da quitosana recorrentes na literatura são a cianoguanidina e o glutaraldeído. A cianoguanidina é uma molécula altamente reativa com o grupamento amina e nitrila, o que introduz facilmente o grupo cianoguanidina na quitosana (WANG et al., 2013). A reação com glutaraldeído ocorre através da formação de uma base de Schiff entre os grupos aldeídos do glutaraldeído e os grupos amino da quitosana, formando uma ligação imina (CHEN; CHEN, 2009). As estruturas resultantes da interação entre estes compostos reticulantes e a quitosana podem ser vistas no Quadro 2.

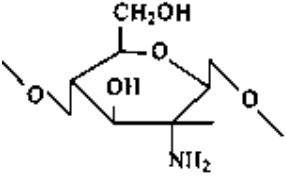
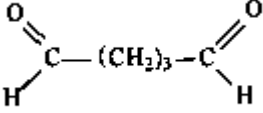
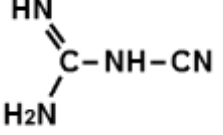
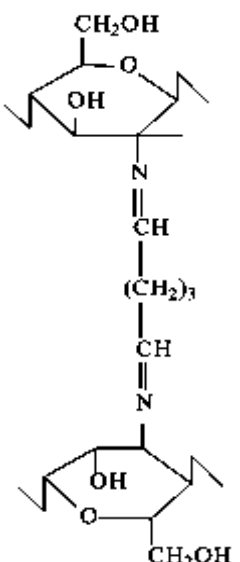
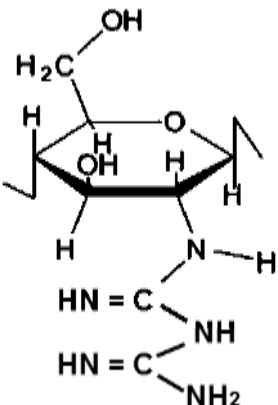
Nesta revisão será dada atenção especial para a cianoguanidina, relatando algumas de suas propriedades químicas e físicas, além das aplicações industriais. O dímero de cianamida é conhecido como dicianodiamida ou cianoguanidina. A ocorrência de dimerização na evaporação de uma solução aquosa já era conhecida em 1851, mas foi em 1862 que o nome dicianodiamida foi aceito (DIEM; MATTHIAS; WAGNER, 2010).

De acordo com Guthner e Ertschenk (2006), a cianoguanidina é um nitrilo derivado da guanidina. Existem duas formas tautoméricas, que diferem na protonação e ligação do azoto ao qual o grupo nitrilo está ligado, como mostra a Figura 3a. A cianoguanidina também pode existir em uma forma íon dipolar (Figura 3b) através de uma reação ácido-base formal entre o nitrogênio. As cargas nos diferentes grupos funcionais equilibram-se e a molécula como um todo é eletricamente neutra. O pH de ocorrência deste é conhecido como o ponto isoelétrico. Além destes, a perda de amônia (NH₃) da forma íon dipolar, seguida pela desprotonação do átomo de nitrogênio central remanescente, produz o ânion dicianamida, [N (CN)₂]⁻.

A principal propriedade química da cianoguanidina é que ela pode reagir com uma grande variedade de compostos, como por exemplo: aminas, compostos heterocíclicos, formaldeído, dentre outros. Este é composto orgânico mais simples que contém os

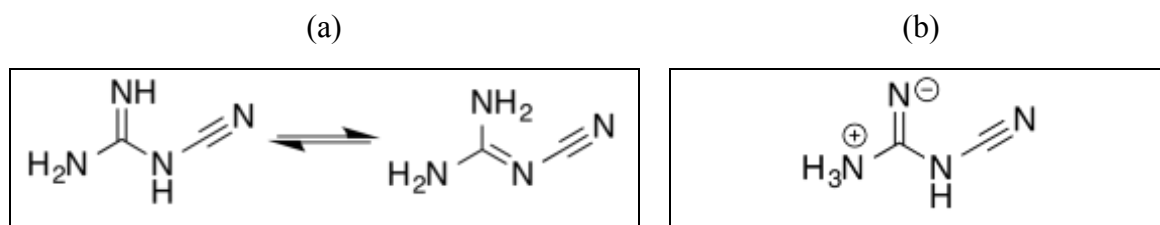
agrupamentos C–N, C=N e C≡N, sendo que a reação pode ocorrer em um ou mais desses sítios (GUTHNER; ERTSCHENK, 2006).

Quadro 2 – Estruturas resultantes da interação entre agentes de modificação e quitosana.

 Quitosana	 Glutaraldeído	 Cianoguanidina
 Quitosana glutaraldeído		 Quitosana cianoguanidina

Fonte: Wang et al. (2013); Chen e Chen (2009).

Figura 3 – Estrutura química da cianoguanidina.



Fonte: Guthner e Ertschenk (2006).

Como propriedades físicas pode-se destacar que a cianoguanidina é um pó inodoro, incolor, não volátil, com uma estrutura cristalina prismática monoclinica, com massa

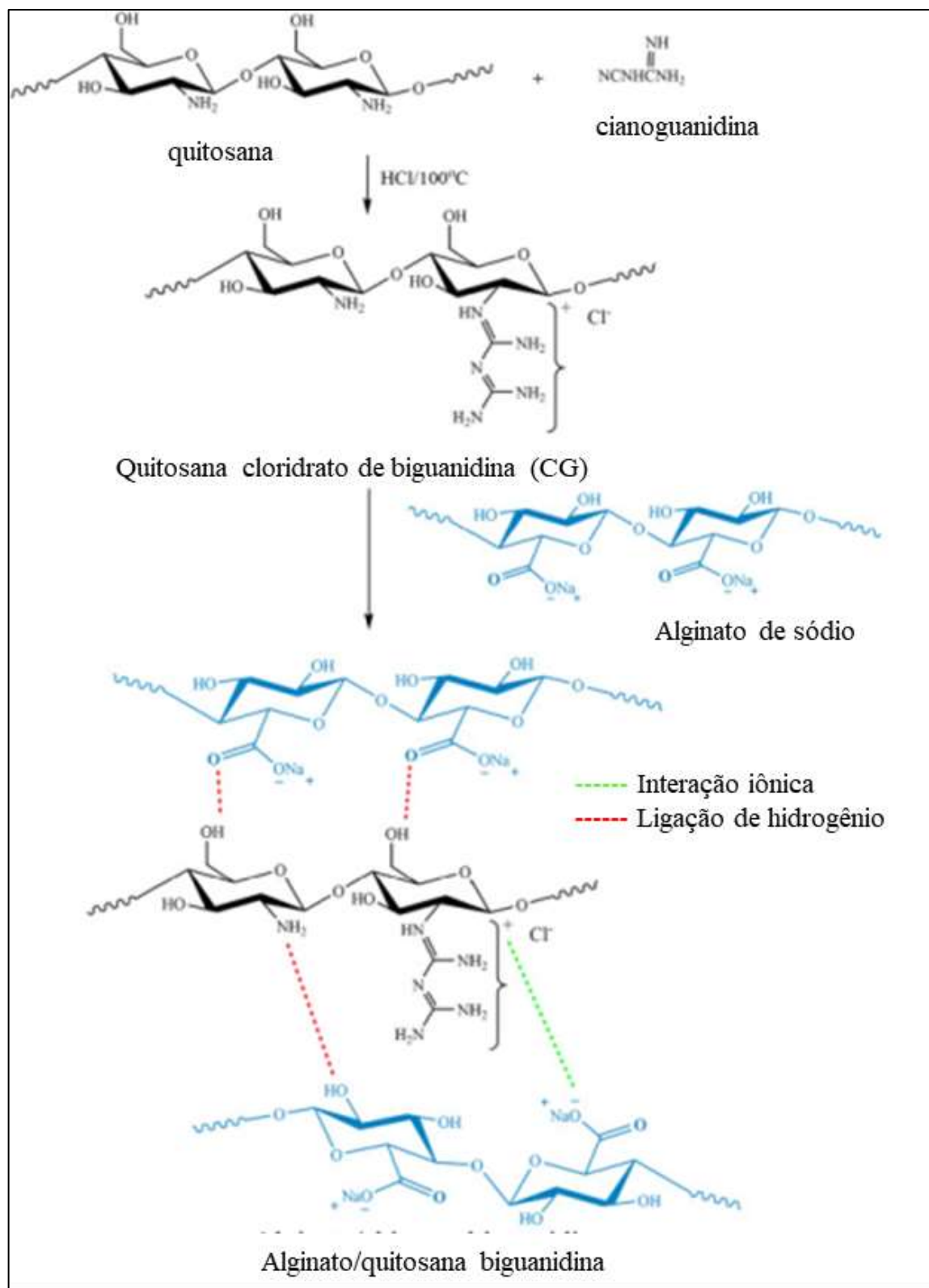
molar de $84,08 \text{ g mol}^{-1}$ (WANG et al., 2013). Este composto é solúvel em água, acetona e álcool, etileno glicol, entre outros. Em algumas misturas de solventes, especialmente com forte capacidade de ligação de hidrogênio, a cianoguanidina apresenta um alto efeito de cosolvente com o aumento solubilidade (SALAMA; ABDEL AZIZ; SABAA, 2018).

A cianoguanidina alcançou importância industrial como intermediário para a produção de sais de guanidina, guanaminas e melamina. Fosfato de guanidina é usado como um retardador de fogo em sistemas à base de água; guanaminas são empregadas como copolímeros em composições de resina; e melamina é usada como um agente de modificação em revestimentos e laminados (DIEM; MATTHIAS; WAGNER, 2010). Atualmente, a cianoguanidina é utilizada na indústria de adesivos como agente de cura para resinas epóxi. Na indústria farmacêutica sua aplicação é como matéria prima de material antidiabético, antimalárico e antiviral. Na agricultura é usada como um aditivo em fertilizante que prolonga a vida útil do nitrogênio no solo (REGATTIERI; DE SENA; DA SILVA FILHO, 2016). Na pesquisa, a cianoguanidina vem sendo aplicada como reticulante em polímeros na preparação de derivados como filmes, pós, esferas, emulsões com o intuito de aplicá-los na adsorção de corantes e íons metálicos de efluentes industriais.

Mais recentemente, além da modificação da quitosana estão sendo incorporados mais biomateriais, como mostra o estudo de Salama, Abdel Aziz e Sabaa (2018) que produziu novos filmes comestíveis biodegradáveis e antibacterianos baseados no cloridrato de biguanidina de alginato e quitosana. Estes filmes comestíveis bioativos foram sintetizados a partir de alginato de sódio (A) e cloridrato de biguanidina (CG) de quitosana. Dentre outras características, os filmes A/CG exibiram uma reduzida permeabilidade ao vapor de água e boas propriedades de cor. Com base nos resultados, os autores concluíram que o estudo revelou que os filmes A/CG podem ser um candidato alternativo aos filmes comestíveis antibacterianos utilizados em indústrias alimentícias. A Figura 4 mostra a rota sintética dos filmes de alginato e quitosana biguanidina. Deste estudo, pode-se destacar através das características ressaltadas pelo autor que este tipo de filme pode ser desenvolvido para aplicação na adsorção de poluentes.

Além da modificação da quitosana com cianoguanidina, a Figura 4 mostra um exemplo nítido de blenda polimérica, em que os polímeros quitosana e alginato foram misturados e a interação molecular estabelecida entre as cadeias é intermolecular. No tópico a seguir serão expostas algumas considerações, definições e vantagens respeito de blends.

Figura 4 – Rota sintética dos filmes de alginato e quitosana biguanidina.



Fonte: Adaptado de Salama, Abdel Aziz e Sabaa (2018).

3.4.2 Blendas

As blendas são sistemas originados da mistura física de dois ou mais componentes, cujo objetivo principal é incorporar em um mesmo material as propriedades dos compostos distintos (LUNA et al., 2015). Além deste, a produção de blendas visa à redução de custo de um material, sem alterar em demasia as propriedades de interesse para determinada aplicação. Neste sentido, para a escolha dos componentes que constituirão a blenda é necessário ter conhecimento com relação à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamentos, necessidade de aditivos, etc (KAMAL et al., 2017).

As blendas tem recebido muita atenção como técnica para a modificação de polímeros. Este fato se deve as inúmeras vantagens relacionadas ao seu preparo, dentre elas: tecnológica, financeira, ambiental e mercadológica (LUNA et al., 2015). A vantagem tecnológica vem da possibilidade de combinar as propriedades de diferentes componentes de modo a obter características mecânicas, térmicas e químicas melhores do que aquelas dos componentes de origem. Além disto, o custo de desenvolvimento de uma blenda é menor que o custo da síntese de um novo material. Do ponto de vista ambiental, há possibilidade de reciclagem industrial; e com vistas no mercado, a composição da blenda pode ser ajustada de acordo com o desejado pelos clientes (ABDUL KALIL et al., 2016).

As blendas podem ser classificadas de acordo com o processo de obtenção, sendo estes: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido (LUNA et al., 2015). O processo de obtenção de blenda por solução é realizado através da dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção de um filme. A solubilidade dos componentes individuais ou da mistura pode ser aumentada através de aquecimento. A formação do filme é dada pela evaporação do solvente, a qual é realizada em estufa ou sob vácuo (ABDUL KALIL et al., 2016). Nas blendas obtidas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN), cada constituintes da mistura polimérica está na forma de reticulados, estes se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles (LUNA et al., 2015). Quando apenas um dos constituintes está na forma modificada estes tipos de blendas são conhecidos como semi-IPNs. O processo de obtenção de blendas por mistura mecânica requer aquecimento e alto cisalhamento e é realizado por meio de extrusão, injeção ou misturadores intermitentes. Razões econômicas e a possibilidade de mistura dos polímeros em grande escala faz deste processo o mais utilizado industrialmente. Diante da variabilidade

nas técnicas de fabricação e da diversidade de compostos que podem ser utilizados no preparo de blendas, é que estas vêm despertando o interesse nas áreas acadêmica, industrial e comercial (KAMAL et al., 2017).

Silva et al. (2016) desenvolveram filmes de blendas de quitosana/*Spirulina sp.*, para aplicação na remoção de corantes de soluções aquosas. O potencial das blendas foi investigado frente à adsorção dos corantes azul de metileno (catiônico), tartrazina e preto reativo 5 (catiônicos). Os autores constataram que os filmes das blendas preservaram suas estruturas mecânicas em pH de 4,0 a 8,0. As capacidades de adsorção dos filmes de blendas variaram de 100 a 120 mg g⁻¹, sendo que o aumento na proporção de quitosana nas blendas favoreceu na adsorção dos corantes ácidos, e o aumento na proporção de *Spirulina sp.* favoreceu a adsorção do corante básico. Assim, os filmes das blendas de quitosana/*Spirulina sp.* foram nomeadas como adsorvente renovável adequado para remover corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas.

Balti et al. (2017) desenvolveram filmes à base de quitosana e extrato de *Spirulina sp.* (SE) para aplicação como embalagem em alimentos. Os autores avaliaram os efeitos da incorporação do SE sobre as características físicas e mecânicas dos filmes de quitosana. Os resultados obtidos sugeriram que a incorporação de SE em filmes de quitosana melhorou as propriedades mecânicas e de barreira. Com isto, a conclusão do estudo foi de que os filmes comestíveis de quitosana incorporados com SE apresentaram grande potencial para serem utilizados em embalagens de alimentos ativos devido às suas excelentes atividades antioxidantes e antibacterianas.

A literatura exposta dá margem para um novo viés de estudo com respeito a blendas, a qual trata da possibilidade de elaboração de blendas combinando materiais à base de polissacarídeos, proteínas, lipídios e poliésteres, entre outros (KAMAL et al., 2017). Mais especificamente, a quitosana é um polissacarídeo que contém monômeros que são capazes de participar de interações intermoleculares, através da presença dos grupos reativos hidroxila e amina. Além disso, apresenta excelente capacidade de formação de filme (MOURA et al., 2015). Por outro lado, a *Spirulina sp.* tem como componente majoritário proteína, que é constituída por mais de 20 aminoácidos, os quais possuem arranjos sequenciais com uma grande diversidade grupos funcionais que podem participar de interações e reações químicas através de ligações covalentes (peptídicas e dissulfureto) e interações não covalentes (ligações iônicas, hidrogênio e van der Waals) (HERNANDEZ-IZQUIERDO; KROCHTA, 2008). Levando em conta os estudos citados e as características da quitosana e da *Spirulina sp.*,

verifica-se que estes biomateriais satisfazem as propriedades de interesse para ser constituintes de blendas e, posterior aplicação em embalagens ou para adsorção de corantes.

3.4.3 Aditivos

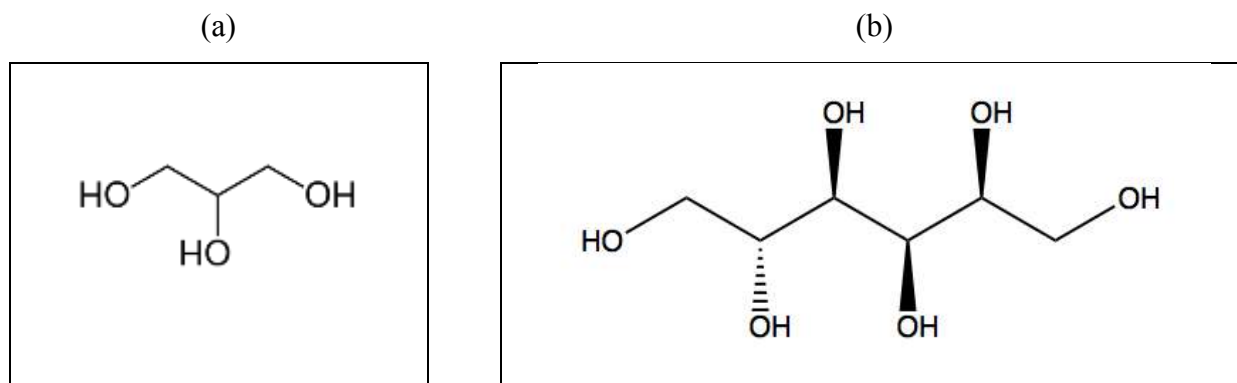
As blendas podem conter aditivos, tais como plastificantes e tensoativos, que devem favorecer a coesão e a miscibilidade entre os materiais utilizados. Miscibilidade é a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. As propriedades desse sistema multicomponente são dependentes do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. A propriedade que irá reger as demais é a miscibilidade. Desta forma, a mistura de diferentes tipos de biomateriais produzirá blendas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis (ABDUL KALIL et al., 2016).

A maioria das blendas é imiscível devido às baixas dispersão e adesão entre as fases. Em blendas poliméricas existe a possibilidade de contornar este inconveniente através da adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, reduzindo a tensão interfacial. Nas blendas miscíveis, os componentes formam uma única fase e nela encontram-se dispersos com ocorrência de interações intermoleculares entre os dois componentes (KAMAL et al., 2017).

Os plastificantes são uma classe importante de compostos não voláteis, de baixa massa molar, utilizados em indústrias de polímeros como aditivos. Dentre os plastificantes disponíveis para aplicação encontram-se os mono, di ou oligossacarídeos (glicose, xaropes de frutose e sacarose), os polióis (glicerol, sorbitol, derivados de glicerol, e polietileno glicóis), os lipídios e seus derivados (fosfolipídios, ácidos graxos, e surfactantes) (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Um fator importante é a compatibilidade dos plastificantes com o polímero. Em estudos de filmes de quitosana, a combinação mais frequente é com os polióis, como o glicerol e o sorbitol. Estes possuem a habilidade de redução das forças intermoleculares entre as cadeias, aumentando o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, assim a flexibilidade e extensibilidade do material são melhoradas (KAHYA et al., 2018). A concentração de plastificante usado na elaboração de filmes geralmente varia de 10 a 60 g/100g de matéria seca de polímero, dependendo da flexibilidade desejável. Além disso, a presença de hidroxilas na estrutura destes polióis é responsável pela miscibilidade com os polímeros e os solventes utilizados no preparo de blendas (LUCENA et al., 2017). A Figura 5 mostra a estrutura química do (a) glicerol e do (b) sorbitol.

Figura 5 - Estrutura química dos plastificantes (a) glicerol e do (b) sorbitol.

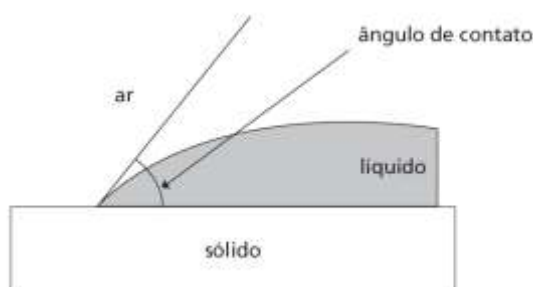


Fonte: Lucena et al. (2017).

Os tensoativos são substâncias capazes de diminuir a tensão superficial. Essas características são devidas a sua estrutura, a qual é composta por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica). Os tensoativos também são comumente chamados de surfactantes (KOSKELA et al., 2018). As propriedades dos tensoativos dependem basicamente de sua estrutura química. A maior parte das propriedades dos tensoativos está relacionada a fenômenos de superfície, destacando-se a redução da tensão superficial ou interfacial, a detergência, a umectância ou molhabilidade, a formação, estabilização, quebra ou supressão de espuma, a emulsificação, entre outras (DALTIM, 2011).

Na produção de filmes e blendas para aplicação em recobrimento de materiais é necessário que haja um bom espalhamento da solução de recobrimento sobre a superfície do material. O uso de tensoativos nestas soluções tem como principal objetivo aumentar a molhabilidade, sendo os mais utilizados o polissorbato 80 e estearato de magnésio.

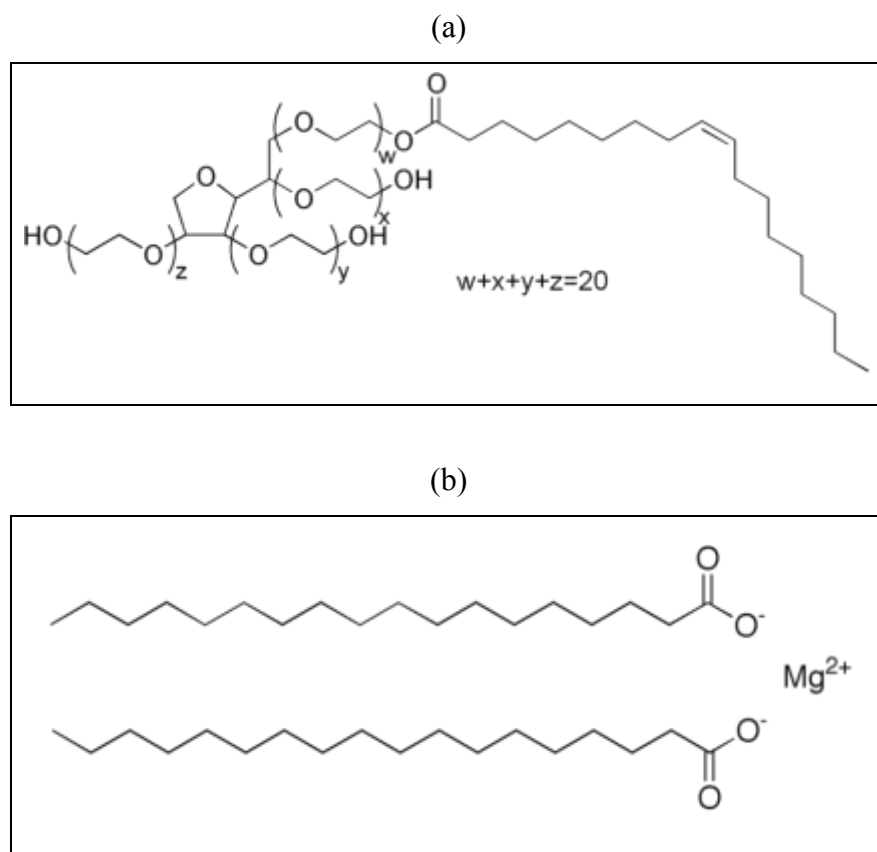
Figura 6 – Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.



Fonte: Daltin (2011)

O termo molhabilidade é utilizado para descrever o quanto uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície, molhando-a. Compostos de elevada tensão superficial tendem a se comportar como gotas esféricas sobre uma superfície, molhando-a pouco, já que as moléculas apresentam forte atração entre si e tendem a se manter juntas. Quando a tensão superficial é menor, o líquido se espalha mais sobre a superfície, adquirindo um formato chamado de lente. Esta apresenta um determinado ângulo de contato com a superfície sólida que depende diretamente da tensão superficial do líquido, como pode ser exemplificado na Figura 6. O sólido se mostrará completamente molhado pelo líquido se o ângulo de contato for zero, e somente parcialmente molhado se o ângulo de contato tiver valor finito. Desta forma, a redução da tensão superficial do líquido diminui o ângulo de contato e aumenta a área da superfície molhada (DALTIM, 2011).

Figura 7 - Estrutura química dos surfactantes: (a) polissorbato 80 e (b) estearato de magnésio.



Fonte: Koskela et al. (2018).

O polissorbato 80 (Tween 80) é um tensoativo não-iônico e emulsificante usado com frequência em alimentos e cosméticos. Este composto sintético é um líquido amarelo viscoso, solúvel em água. Quimicamente, o polissorbato 80 é derivado de sorbitano

polietoxilado e ácido oleico. Os grupos hidrofílicos neste composto são poliéteres, também conhecidos como grupos polioxietileno, que são polímeros de óxido de etileno. Na nomenclatura dos polissorbato, a designação numérica a seguir ao polissorbato refere-se ao grupo lipofílico, neste caso o ácido oleico (STEELE et al., 2005). A estrutura química do polissorbato 80 está apresentada na Figura 7(a)

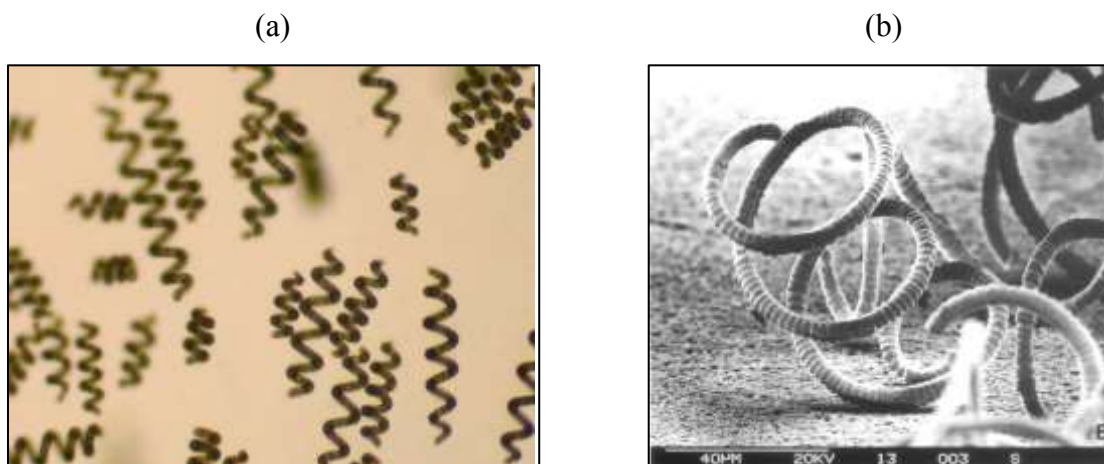
O estearato de magnésio apresenta-se como um pó fino, branco, oleoso, coesivo e hidrofóbico. Sua aplicação é baseada em propriedades como a insolubilidade em água e em muitos solventes, além da baixa toxicidade. É usado como agente de liberação e como lubrificante em produtos farmacêuticos e cosméticos. Este composto com fórmula molecular $\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ é um sabão, consistindo de sal contendo dois equivalentes de estearato (o ânion do ácido esteárico) e um cátion de magnésio (Mg^{2+}) (KOSKELA et al., 2018). A estrutura química do estearato de magnésio pode ser vista na Figura 7b.

3.5 *Spirulina sp.*

As primeiras formas de vida fotossintética conhecidas na Terra datam de 3,6 bilhões anos atrás. Sendo as algas verde-azuladas foram a ponte de evolução entre bactérias e plantas verdes. A *Spirulina sp.*, também chamada de *Arthrospira platensis*, é uma microalga fotossintética, filamentosa, em forma de espirais, multicelular e azul esverdeada (KORU, 2012). Devido este microorganismo conter clorofila, assim como plantas superiores, é classificado pelos botânicos como uma microalga pertencente à classe das *Cyanophyceae*; no entanto a sua estrutura procariótica faz com que seja denominada como uma bactéria (PELAEZ, 2006). Por conseguinte, a *Spirulina sp.* se enquadra na divisão filogenética das eubactérias, pertencentes ao grupo I: Cianobactérias; Subsecção III: ordem *Oscillariales*; Gênero I: *Spirulina sp.* (VONSHAK, 1997). As células da *Spirulina sp.* medem de 3,5 a 10 μm , e os filamentos têm a forma de espiral com diâmetro de 20-100 μm (DESMORIEUX, DECAEN, 2006). Estas características podem ser vistas na Figura 8, que apresenta a visão microscópica da microalga *Spirulina sp.* (Figura 8(a)) e sua morfologia através de micrografia eletrônica de varredura (Figura 8(b)).

A produção comercial de *Spirulina sp.* geralmente é realizada em tanques abertos do tipo *raceway*, apesar de algumas companhias utilizarem biorreatores tubulares fechados. O cultivo em tanques *raceway* é realizado em Israel, EUA e China. Tanques circulares são utilizados no Japão, Taiwan e Indonésia. (COSTA; MORAIS, 2011).

Figura 8 – Morfologia da *Spirulina sp.* (Arthrospira).



Fonte: Koru (2012)

A microalga *Spirulina sp.* possui um elevado conteúdo proteico (60 – 70% massa, base seca), ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido γ -linolênico, vitaminas, principalmente do complexo B, minerais e pigmentos, destacando a ficocianina. Devido a extensa variedade de biomoléculas na sua composição, a biomassa seca dispõe de diversos grupos funcionais em sua estrutura (aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos) (CELEKLI et al., 2010). Além disso, peculiaridades como o potencial de renovação no meio, a grande disponibilidade e seu relativo tornam a *Spirulina sp.* uma microalga que vem sendo extensivamente estudada, está sendo mundialmente aplicada como produto alimentar e suplemento dietético (KORU, 2012).

Sob o ponto de vista ambiental, a *Spirulina sp.* vem ganhando espaço na aplicação como adsorvente de poluentes de soluções aquosas. Em recente revisão da literatura Hassan e Carr (2018) relatam os desafios e as direções futuras para o desenvolvimento de novos adsorventes. Os autores ressaltam que a adsorção é uma grande promessa para a remoção de cor dos efluentes industriais e que futuramente as biomassas poderão competir com as resinas de troca iônica e carvão ativado.

Dotto et al. (2012a, 2012b, 2012c) desenvolveram diversos trabalhos abordando a aplicação de *Spirulina sp.* na adsorção de corantes alimentícios e íons metálicos. Os estudos abordam a utilização de micro e nanopartículas de *Spirulina sp. platensis* para a remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas por bioadsorção. O comportamento da *Spirulina sp.* foi avaliado com base nas análises da cinética, do equilíbrio e termodinâmica da bioadsorção da biomassa. Na continuidade dos estudos, Silva et al. (2016) desenvolveram bio-blendas de quitosana/*Spirulina sp.* em forma de filmes para aplicação como um bioadsorvente alternativo,

capaz de remover corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas. Através desses estudos, os autores demonstraram que a microalga *Spirulina sp.* é um potencial bioissorvente para remoção de corantes a partir de soluções aquosas. No entanto, todos estes estudos citados se referem a processo de adsorção em batelada. Desta forma, o potencial da biomassa de *Spirulina sp.* como bioissorvente pode ser aproveitado aplicando a biomassa em processo de adsorção em coluna de leito fixo.

3.6 RECOBRIMENTO

O recobrimento é uma operação utilizada em diversas indústrias, tais como: alimentícia, química, farmacêutica e agrícola (MARTIN, 2009). A aplicação do recobrimento em partículas tem como finalidades modificar ou adicionar propriedades à superfície do material, como mascarar sabores e odores desagradáveis, aumentar a resistência mecânica, e reduzir a taxa de dissolução de substâncias químicas. Neste sentido, o recobrimento de comprimidos (indústria farmacêutica) e o recobrimento de sementes, fertilizantes e pesticidas (agricultura) são algumas das formas como o recobrimento é empregado comercialmente (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). Sendo assim, alguns aspectos do recobrimento, como o controle da estrutura química da camada, a adesão da camada sobre um substrato, a taxa de deposição tem sido um desafio tecnológico (JITTAVANICH et al., 2010).

Para depositar os recobrimentos de forma adequada em cada substrato existem inúmeras técnicas disponíveis. De acordo com Freire e Oliveira (1992), os principais tipos de recobrimento podem ser enquadrados em: recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar, recobrimento por cristalização de materiais fundidos e recobrimento por película.

O recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar é aplicado na indústria farmacêutica e alimentícia, recobrindo comprimidos, balas e confeitos. A aplicação do recobrimento é realizada em várias etapas, sendo elas, o selamento, que consiste na aplicação de uma cera sobre o material, na sequência há um pré-recobrimento com um xarope de baixa viscosidade, e por fim o recobrimento propriamente dito com a solução, seguido de um polimento (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). O produto final chega a apresentar o dobro do tamanho original, aumentando a proteção das condições externas, e no caso de fármacos mascarando o sabor e/ou odor indesejável.

O recobrimento por cristalização de materiais é realizado pela atomização do material sobre as partículas no estado fundido; geralmente sem uso de solventes. Com o

resfriamento das partículas ocorre a solidificação do material de cobertura sobre as partículas (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). Este tipo de recobrimento é bastante utilizado em fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

O recobrimento por película consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas. Na operação de recobrimento por película, o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material. Os componentes principais de uma composição para o recobrimento por película são um polímero base, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente, sendo os principais polímeros utilizados os derivados de celulose e solúveis em água ou em solventes de base orgânica (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). A incorporação de um plastificante na formulação tem a finalidade de dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. Já os solventes têm a função de facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato.

Este tipo de recobrimento foi realizado por Bueno (2016) que estudou o recobrimento de partículas esféricas de vidro em leito de jorro do tipo CSB. As suspensões aquosas utilizadas no recobrimento foram compostas por duas bases poliméricas (quitosana e hidroxietilcelulose), um plastificante (polietilenoglicol) e um surfactante (estearato de magnésio). A eficiência do processo foi de 67%. Posteriormente estas partículas recobertas foram aplicadas na remoção de corantes de soluções aquosas em coluna de leito fixo, obtendo capacidade de adsorção em torno de 330 mg g^{-1} para o corante tartrazina. Através dos resultados encontrados, o autor ressaltou que técnica de recobrimento foi viável na obtenção de material adsorvente.

Bunshah (1994) relatou que existem diversas formas de classificação dos processos de recobrimento. As classificações podem ser dadas pelo tipo de processo (químico; físico; úmidos; de pulverização), pela reação química ocorrida, pelo método de preparação (galvanoplastia; substrato), pela técnica de deposição (vácuo). No entanto, nestes casos ocorre sobreposição de técnicas. O autor ainda destaca a classificação com ênfase na estrutura do recobrimento e nas propriedades da deposição. MATTOX (1981) é a que melhor classifica as técnicas, e esta classificação é dividida em deposição atomística; deposição de partículas; revestimento em massa e modificação de superfície.

As técnicas de deposição atomística consistem na formação de uma película formada por átomos. Estes são depositados através da condensação sobre o substrato, seguido por nucleação e crescimento. Nas técnicas de deposição de partículas ocorre a fusão de partículas, que após a solidificação ou sinterização resultam em uma microestrutura. Os revestimentos em massa consistem apenas na aplicação de grandes quantidades de material de

revestimento sobre a superfície; enquanto as técnicas de modificação da superfície alteram a composição ou propriedades da mesma, através de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos (MATTOX, 1981).

A técnica de deposição em massa (ou recobrimento por película) se destaca das demais pela simples operação, na qual, a geometria do substrato a ser recoberto pode ser variável (JITTAVANICH et al., 2010). As vantagens de aplicação desta técnica estão no maior rendimento, pequena variação de peso, tamanho e forma da partícula. Além da possibilidade de alterações na formulação do recobrimento, como a incorporação de um plastificante, este tem como finalidade dar flexibilidade à película final, enquanto o solvente é responsável por garantir uma deposição controlada dos materiais formadores de película na superfície do substrato (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). Dentre as técnicas de deposição em massa estão ditos processos molhantes, os quais englobam pintura, revestimento por imersão (*dip coating*), filme espesso (*casting*) e esmaltação.

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

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

A etapa de cura é a última das etapas do processo de recobrimento, sendo necessária para a fixação do recobrimento na superfície desejada. O processo de cura pode ocorrer por reação química ou física, diferentes processos estão disponíveis, como a cura térmica, química, raios UV, feixe de elétrons, entre outras, embora a escolha do processo adequado dependa do tipo de revestimento aplicado (LAPORTE, 1997). No recobrimento por quitosana, utiliza-se a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial,

seguida da coagulação do recobrimento por mudança de pH, através da imersão em uma solução de pH alto, como uma solução de NaOH (VIEIRA et al., 2014).

A eficiência do processo de recobrimento é dependente das interações entre a partícula e os componentes da formulação do recobrimento (HALL, 1990). Estas interações são dependentes das propriedades físicas dos materiais e dos processos físicos ou físico-químicos envolvidos, e são denominadas como forças de adesão. As quais podem ser classificadas em: forças intermoleculares, forças eletrostáticas, pontes líquidas e pontes sólidas.

As forças de Van de Waals (intermoleculares) atuam em uma faixa de aproximação entre as partículas inferior a 1000 Å e desta maneira não influenciam no recobrimento, enquanto as forças eletrostáticas mantêm ou orientam as partículas em uma ampla região de contato, para atuação de outros mecanismos de ligação. Nas pontes líquidas, as forças atuantes se devem a tensão superficial, pressão hidrostática e sucção capilar. A quantidade de líquido presente irá determinar o tipo de ponte líquida (pendular, funicular, capilar e saturado). As pontes líquidas se convertem em uma estrutura permanente denominada de pontes sólidas. Estas, por sua vez, podem ser formadas por cristalização de materiais dissolvidos, endurecimento de ligantes, fusão das partículas ou pontos de fusão localizados, solidificação de materiais fundidos e reação química (CAPES, 1980; FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

3.7 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de separação em que ocorre a concentração de componentes presentes em fase líquida ou gasosa na superfície de um sólido. A transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um fluido, e a concentração de determinado componente deste fluido é menor nesta superfície do que no interior do fluido (RUTHVEN, 1984). Os componentes que se ligam a superfície são chamados de adsorbatos, e a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente (ELWAKEEL, 2009).

A superfície do adsorvente apresenta forças residuais livres na superfície dos adsorventes que criam pontos ativos de valências parciais. Quando moléculas presentes na fase fluída são postas em contato com o sólido e incidem nesses pontos ativos, forças de natureza física ou química entre o adsorvente e as moléculas da fase fluída podem provocar a

concentração desta na superfície do mesmo. Desta forma, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (PICCIN, 2009).

A adsorção química, ou quimiossorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e, também por um aumento de pressão (YAGUB et al., 2014).

Já a adsorção física, ou fisissorção, constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio (ARAÚJO; AZEVEDO, 2004).

Nos processos de adsorção a maioria dos adsorventes são produzidos a partir de subprodutos agrícolas e, nestes casos, normalmente as interações são controladas por interações físicas, com raras exceções ocorre a quimiossorção. As principais interações físicas que controlam a adsorção são forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, polaridade, interação dipolo-dipolo π - π , etc (ALI, 2010). Devido a toda essa versatilidade a adsorção pode ser considerada superior, em relação a outras técnicas, principalmente em termos de simplicidade de operação, custo inicial e insensibilidade a poluentes tóxicos, além de não produzir substâncias nocivas durante o processo (YAGUB et al., 2014).

3.7.1 Fatores que afetam a adsorção

A adsorção é influenciada por inúmeros fatores, dentre eles o tamanho de poros e área superficial do adsorvente, a temperatura, o pH, a interação adsorvente/adsorbato, a proporção adsorvente/adsorbato, o tempo de operação, concentração do adsorbato, a velocidade de agitação (processo descontínuo) e altura da coluna (processo contínuo).

Com relação ao pH da solução, este parâmetro é particularmente importante no processo de adsorção de corantes. A magnitude das cargas eletrostáticas que são transmitidas pelas moléculas de corante ionizado é controlada pelo pH da solução. Como resultado, a capacidade de adsorção varia com o pH do meio utilizado (ÖNAL et al., 2006). Em geral, em

soluções de pH baixo, corantes catiônicos possuem baixos percentuais de remoção, enquanto que para corantes aniônicos esse percentual aumentará. Em contrapartida, soluções com pH elevado são mais efetivos na adsorção de corantes catiônicos do que na adsorção de corantes aniônicos (SALLEH et al., 2011). Este fato está relacionado com a carga adquirida na interface da solução e superfície do adsorvente. Em baixos valores de pH adquirem carga positiva dando preferencia a adsorção de corantes aniônicos. Em altos valores de pH adquirem carga negativa e a preferencia é dada a adsorção de corantes catiônicos (ÖZCAN et al., 2007).

Quanto ao parâmetro concentração inicial do corante em solução, este possui uma relação direta com os locais de interação disponíveis na superfície do adsorvente. Em altas concentrações a remoção de corante é menor devido a rápida saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente (EREN; ACAR, 2006). No entanto, quanto maior a concentração, maior será a força motriz, favorecendo a transferência de massa do adsorbato para o adsorvente (BULUT; AYDIN, 2006).

A dosagem de adsorvente é um parâmetro importante na determinação da capacidade de adsorção em determinadas condições operacionais. Este efeito é estudado através da variação da quantidade de adsorvente em solução de corante com uma concentração fixa. Geralmente, há um aumento da remoção do corante com o aumento da dosagem do adsorvente (SALLEH et al., 2011).

A temperatura é o fator que indica se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico. Este efeito é estudado através da variação da temperatura em solução com adsorvente e adsorbato em concentrações fixas. Se o aumento na temperatura ocasionar um aumento na capacidade de adsorção, diz-se que o processo é endotérmico. No entanto, se o aumento na temperatura ocasionar uma diminuição na capacidade de adsorção, diz-se que o processo é exotérmico (PICCIN et al., 2012).

Outro fator importante é o tamanho dos poros do adsorvente, pois a adsorção sofre influência do tamanho das moléculas presentes no fluido que se deseja separar. A classificação que é feita devido ao tamanho dos poros; microporos não excedem 2 nm, mesoporos estão entre 2 nm a 50 nm e macroporos são maiores que 50 nm (GEANKOPLIS, 1995).

A avaliação de um sistema sólido/líquido de adsorção é geralmente abordada de duas formas: testes de adsorção em batelada e estudos de adsorção com fluxo contínuo (CRINI; BADOT, 2008).

3.7.2 Adsorção em batelada

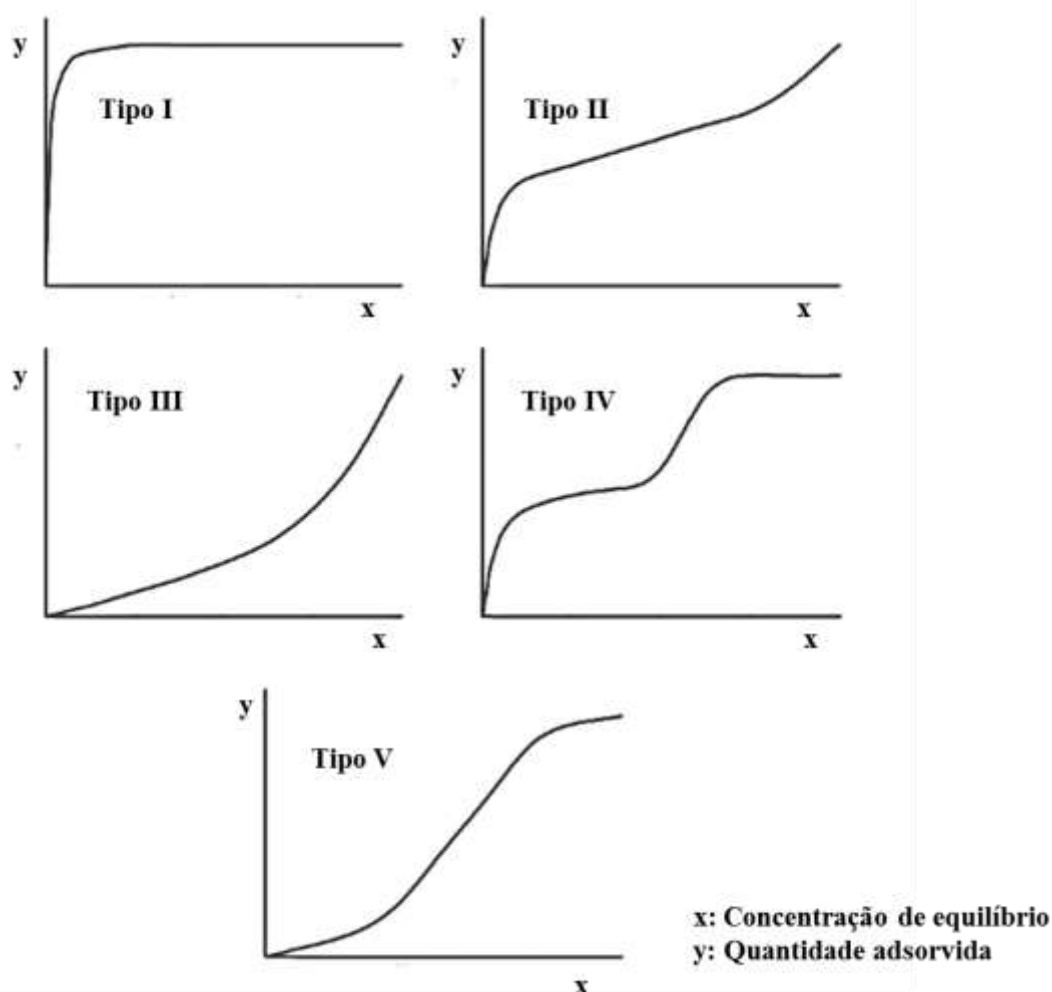
Os métodos descontínuos são amplamente utilizados para descrever a capacidade de adsorção no equilíbrio (isotermas) e cinética de adsorção. Como o fenômeno de adsorção na interface sólido/líquido conduz a uma alteração na concentração da solução, a quantidade de corante adsorvida, seja ela no equilíbrio ou no tempo t , é calculada a partir do balanço de massa, e é geralmente expressa em miligrama de adsorbato adsorvido por grama do adsorvente (CADAVAL JR., 2015).

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

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente. As isotermas de equilíbrio mostram a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvida e a quantidade remanescente na solução em uma temperatura fixa. Além disso, as isotermas são fundamentalmente importantes, pois, fornecem a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente (CRINI; BADOT, 2008).

A distribuição de moléculas de corantes entre a fase adsorvente sólida e a fase líquida, em equilíbrio, é descrita por isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio podem ser avaliados de acordo com a classificação de Blázquez (2010), conforme apresentado na Figura 9, com o intuito de obter informações sobre os mecanismos de adsorção e avaliar os modelos propostos de previsão de dados de equilíbrio. As isotermas do tipo I apresentam um platô convexo, o qual está associado à formação de uma camada monomolecular em adsorventes não porosos ou microporosos. Os tipos II e III descrevem a adsorção em multicamadas geralmente em adsorventes macroporosos. Isotermas do tipo IV são relativas à adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. As curvas do tipo V descrevem comportamento similar ao tipo IV, considerando interações fortes e/ou fracas entre o adsorvente e o adsorbato (Blázquez et al., 2010).

As isotermas de adsorção podem ser representadas por modelos matemáticos empíricos e semi-empíricos, estes se destinam a correlacionar os dados experimentais em equações simples com dois ou três parâmetros empíricos. Alguns desses modelos são os de Freundlich, Langmuir, Sips, BET e Tóth (ZHANG et al., 2010).

Figura 9 – Isotermas de adsorção em fase líquida.

Fonte: Blázquez et al. (2010)

O modelo de isoterma de Freundlich é uma correlação empírica normalmente utilizada para descrever sistemas de superfície heterogêneos. Primeiro são ocupados os sítios com tendência a ligação mais forte, e em seguida, o grau de ocupação diminui com a força de ligação. O modelo de Freundlich está representado na Equação 1, onde k_F é a constante de Freundlich, que está relacionada à energia de ligação e a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que o adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e prevê a formação de uma monocamada na superfície externa do adsorvente. A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 2, onde q_{mL} é a máxima capacidade de adsorção de Langmuir (mg g^{-1}) e k_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo de isoterma de Sips incorpora as características dos modelos de Langmuir e Freundlich em uma única equação, na qual q_{mS} é a máxima capacidade de adsorção de Sips (mg g^{-1}), k_S é a constante de Sips (L mg^{-1}) e n_S representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $n_S=1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e, $n_S<1$ representa aumento da heterogeneidade (ZHANG et al., 2010). A isoterma de Sips é representada pela Equação 3.

O modelo de isoterma de Tóth foi obtido a partir de uma modificação do modelo de Langmuir, e sugere que a adsorção ocorre em multicamadas (TÓTH, 2000). A isoterma de Tóth é representada pela Equação 4, onde q_{mT} é a máxima capacidade de adsorção de Tóth (mg g^{-1}), k_T é a constante de Tóth (mg L^{-1}) e m_T é o expoente do modelo de Tóth.

O modelo de isoterma de BET é uma extensão da teoria de Langmuir para e monocamada e considera várias camadas adsorvidas, obedecendo às seguintes restrições: (a) a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; (b) o equilíbrio é alcançado para cada camada; (c) além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à precipitação. A isoterma de BET é representada pela Equação 5, na qual, q_{BET} é a máxima capacidade de adsorção de BET (mg g^{-1}), k_1 e k_2 são constantes de BET (L mg^{-1}).

$$\text{Freundlich} \quad q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir} \quad q_e = \frac{q_{mL} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Sips} \quad q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{n_S}}{1 + (k_S C_e)^{n_S}} \quad (3)$$

$$\text{Tóth} \quad q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{k_T} + C_e^{m_T}\right)^{m_T}} \quad (4)$$

$$\text{BET} \quad q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (5)$$

A termodinâmica de adsorção é determinada utilizando os coeficientes de equilíbrio. Estes são obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, e têm como finalidade verificar a intensidade energética da adsorção. Estas características do sistema de adsorção podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos, como variação na energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS), os mesmos são

estimados pelas Equações 6 e 7, respectivamente (MILONJIC, 2007). Onde, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (K), ρ é a massa específica da água (g L^{-1}) e K_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L g^{-1}). O K_D é calculado a partir da declividade da curva de equilíbrio, considerando a primeira parte linear da curva de equilíbrio (PICCIN *et al.*, 2012).

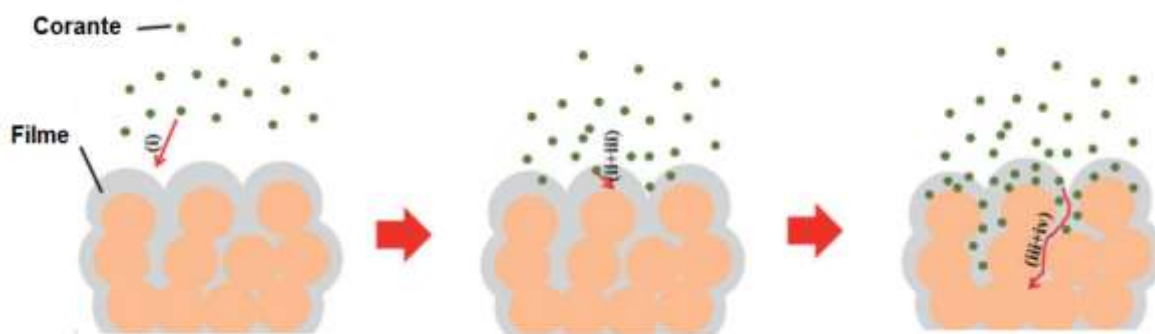
$$\Delta G = -RT \ln(\rho K_D) \quad (6)$$

$$\ln(\rho K_D) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de variações da energia de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS) indicam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico, e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (ELWAKEEL, 2009).

A adsorção pode ser avaliada sob o ponto de vista dos mecanismos de transferência de massa envolvidos em seu processo. Estes mecanismos são levados em consideração nos modelos de difusão, os quais derivam de equações de conservação aplicadas a um problema específico (QIU *et al.*, 2009). Geralmente, na adsorção sólido-líquido, a transferência do adsorbato contido na solução até o sítio de adsorção e sua posterior fixação, consiste em quatro etapas consecutivas, conforme esquema apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema das etapas de adsorção: (I) difusão externa; (II) difusão da camada limite; (III) adsorção em locais ativos e difusão intra-partícula; (IV) fixação à superfície do material.



Fonte: Li *et al.*, (2016), com modificações.

A primeira etapa (I) envolve a difusão ou convecção de moléculas de adsorbato através da solução. No próximo estágio (etapa II), as moléculas de adsorbato se difundem através de uma camada limite difusional (difusão no filme), que é seguida pela difusão de moléculas de adsorbato da superfície para o interior dos materiais adsorventes (etapa III). Por fim, as moléculas de adsorbato são anexadas à superfície dos materiais através de interações moleculares (etapa IV). A concentração adsorbato e a velocidade de agitação podem afetar a etapa (II). A etapa (III) é a determinante da velocidade que afetará a adsorção de moléculas de adsorbato no substrato; enquanto que a etapa (IV) é dependente da natureza das moléculas de adsorbato, tais como estruturas aniônicas e catiônicas. É importante ressaltar que a etapa (III) poderia envolver dois fenômenos diferentes. A primeira é a difusão porosa (o adsorvente difuso no líquido que primeiramente enche os poros e depois é adsorvido), outro é a difusão superficial (o adsorvente é primeiro adsorvido, em seguida, difunde de um sítio para outro) (NOROOZI; SORIAL, 2013).

3.7.3 Adsorção em coluna de leito fixo

Os processos industriais que utilizam adsorção como método de separação, podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação. O modo de operação mais aplicado industrialmente utiliza uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), através da qual a mistura vai percolar, adsorvendo um ou mais componentes na mistura. Após um determinado tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, a coluna atingirá a saturação e não continuará a reter os componentes de interesse, sendo necessário trocar o adsorvente ou regenerá-lo (LUZ, 2012).

Industrialmente, um sistema de adsorção utiliza duas colunas, em que a primeira trabalha em um ciclo de adsorção e a segunda num ciclo de dessorção, o qual é necessário para a regeneração do adsorvente. A regeneração é o tratamento do adsorvente para remover o soluto adsorvido e poder reutilizar este adsorvente; esta geralmente consiste na passagem de um solvente químico através do leito, porém, se o produto adsorvido tem uma alta volatilidade, pode se utilizar uma regeneração térmica mediante passagem do vapor (AHMED; HAMEED, 2018).

O custo associado à etapa de recuperação dos componentes adsorvidos e da regeneração do adsorvente, pode ser uma limitação à aplicação do método de separação por adsorção em coluna. Se o produto de interesse for o componente adsorvido, é necessário

realizar uma eluição com um solvente adequado para recuperá-lo. Posteriormente, este solvente deve ser separado dos componentes dessorvidos (BRION-ROBY, 2018).

Ainda assim, o processo de adsorção em colunas de leito fixo é vantajoso devido ao pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de adsorbato na alimentação, e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009).

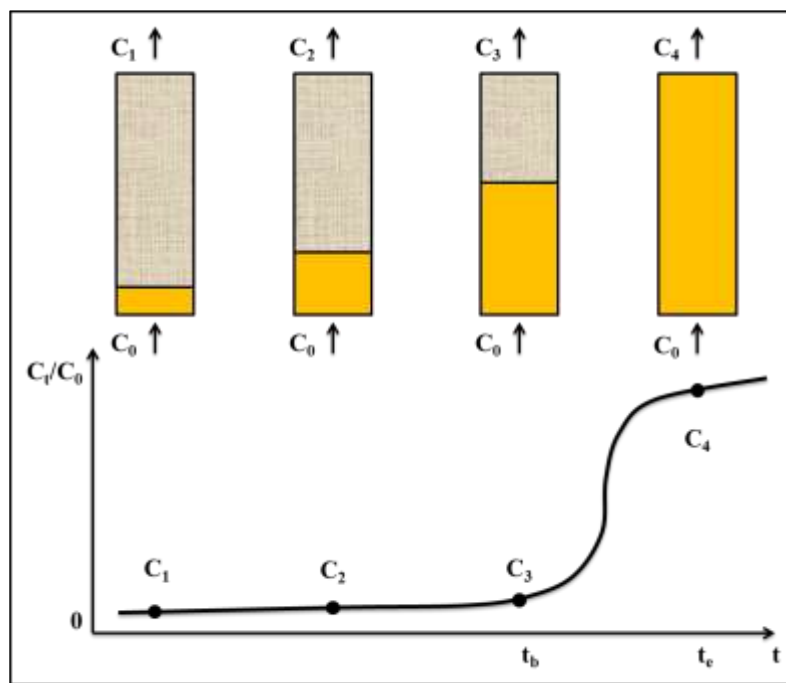
Em processos de adsorção em leito fixo, o fluido passa através do leito de partículas sólidas, a uma vazão constante. Os componentes desta corrente de gás ou líquido são adsorvidos sobre a superfície sólida. Nesta situação, a resistência à transferência de massa ganha grande importância e o processo é não estacionário. Com isto a eficiência do processo depende da dinâmica global e não apenas das considerações de equilíbrio, como é o caso da adsorção em batelada (AHMED ; HAMEED, 2018). Neste contexto, parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido através da coluna, tempo de residência, zona de transferência de massa e capacidade de adsorção devem ser avaliados para determinar as melhores condições operacionais (GEANKOPLIS, 1998).

A coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorção, a fim de que na saída da coluna o contaminante obedeça aos níveis permitidos de concentração para seu despejo no corpo receptor. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada *breakthrough* ou curva de ruptura. Esta, por sua vez, é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delineia 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 11.

A Figura 11 descreve um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorbato no primeiro contato (C_1). 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 por C_2 , 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 de *breaktrough*, em C_3 . O ponto de exaustão, representado por C_4 ocorre quando a *ZTM* atinge o topo do leito e a concentração do soluto na

saída da coluna aumenta rapidamente até igualar-se ao valor da concentração inicial da solução (GEANKOPLIS,1993).

Figura 11 – Movimento da ZTM e curva de ruptura.



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

O projeto bem sucedido de um processo de adsorção em coluna de leito fixo requer previsão do perfil de concentração *versus* tempo. Vários modelos matemáticos têm sido usados para descrever a adsorção em coluna de leito fixo. Entre estes, muitos estudos testam o modelo Bohart-Adams na cinética de adsorção em coluna. Outros modelos que são testados para ajustar os dados de adsorção em coluna de leito fixo são os modelos de Thomas e Yoon-Nelson.

O modelo de Adams-Bohart foi estabelecido por Adams e Bohart em 1920. Este modelo foi aplicado a um sistema de gás-sólido e descreve a relação entre C_t/C_0 e t em um sistema contínuo, e tem sido amplamente utilizado para descrever e quantificar outros tipos de sistemas. Este modelo pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração da substância adsorvida. Como o modelo é adequado para descrever a parte inicial da curva de ruptura ($C_t < 0,15 C_0$), pode ser reduzido e expresso pela forma simplificada conforme Equação 8. Nesta abordagem pode-se estimar os parâmetros de concentração de saturação (N_0 , mg L⁻¹) e a constante cinética (K_{AB} , L mg⁻¹ min⁻¹), onde Z é altura da coluna (cm) e U_0 é velocidade superficial (cm min⁻¹).

O modelo de Thomas é um dos modelos mais gerais e amplamente utilizados na teoria do desempenho das colunas. Assume o comportamento de fluxo pistonado no leito, e usa isoterma de Langmuir para o equilíbrio. Este modelo é adequado para processos de adsorção em que as limitações de difusão externa e interna estão ausentes. Com a expressão desenvolvida por Thomas pode-se determinar a concentração máxima do soluto no adsorvente (necessário no projeto da coluna), além da constante cinética, conforme está apresentado na Equação 9. Em que, k_{Th} é a constante cinética de Thomas (L mg⁻¹ min⁻¹), q_e é o concentração máxima em fase sólida (mg g⁻¹) e m é a quantidade de adsorvente na coluna (g), Q é a vazão volumétrica (L min⁻¹) (THOMAS, 1944).

O modelo de Yoon-Nelson foi desenvolvido para investigar o comportamento da curva de ruptura de adsorção de gases sobre carvão ativado. Este modelo baseia-se no pressuposto de que, a taxa de decréscimo de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à de adsorção e à curva de ruptura do adsorvido no adsorvente (YOON; NELSON, 1984). O modelo de Yoon-Nelson é dado pela Equação 10. Em que, k_{YN} é a constante cinética do modelo Yoon-Nelson (min⁻¹) e τ é o tempo necessário para avanço de 50% do adsorbato no modelo de Yoon-Nelson (min).

Modelo de Adams- Bohart	$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}$	(8)
-------------------------	---	-----

Modelo de Thomas	$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp \left(\frac{k_{Th} q_e m}{Q} - k_{Th} C_0 t \right)$	(9)
------------------	---	-----

Modelo de Yoon-Nelson	$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN} t)$	(10)
-----------------------	--	------

3.7.4 Adsorventes para preenchimento de coluna

A adsorção em coluna de leito fixo tem se destacado por ser uma técnica aplicável para a remoção de diversos poluentes de efluentes industriais (AHMAD; HAMEED, 2018). Esta operação possui um baixo investimento inicial e alta eficiência, se comparado aos processos convencionais, tais como, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização e filtração em membranas (CRINI; BADOT, 2008).

Os adsorventes utilizados na adsorção em colunas de leito fixo são selecionados pelas propriedades da sua superfície, como área total e polaridade. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente; logo a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção (LEMUS et al., 2017). Desta forma, é desejável que um adsorvente seja altamente poroso, de forma que a adsorção se dê no interior das partículas sobre as paredes dos poros em pontos específicos. A área da superfície interna é várias ordens de magnitude superior a área externa e pode alcançar valores tão elevados como $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ (GEANKOPLIS, 1998).

Para o preenchimento da coluna de leito fixo existem inúmeros materiais adsorventes sendo empregados, tais como, carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, biomassas, polímeros e biopolímeros (GUPTA; SUHAS, 2009). Dentre estes adsorventes, a aplicação de quitosana na adsorção apresenta como principais vantagens: a quitosana possui uma matéria-prima de relativo baixo custo, obtido a partir de fontes naturais; boa capacidade de adsorção em relação a outros adsorventes, alta seletividade e elevada afinidade para muitas variedades de poluentes; apresenta versatilidade para o desenvolvimento de filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, esferas, nanopartículas (CRINI; BADOT, 2008). Já esferas de quitosana e quitosana recoberta em partículas, que se destacam pela boa resistência mecânica para aplicação em processos de adsorção contínuos.

Além destas vantagens, a possibilidade de regeneração da quitosana deve ser levada em consideração (CRINI; BADOT, 2008; IGBERASE; OSIFO, 2015). A reutilização do adsorvente é importante para manter os baixos custos do processo de adsorção, bem como regenerar adsorvente para um novo ciclo de adsorção (MARTÍN-LARA et al., 2012).

Diante da revisão bibliográfica apresentada e de estudos realizados no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI/EQA/FURG) abordando o recobrimento de esferas com

quitosana para aplicação como adsorvente de corantes em leito fixo, pode-se salientar que este é um tema promissor. Este fato deve-se a união das propriedades dos biomateriais (quitosana, quitosana modificada, *Spirulina sp.*, blendas quitosana/*Spirulina sp.*) e das esferas de vidro. Estes biomateriais podem alcançar altas capacidades de adsorção e possuem versatilidade para o recobrimento. As esferas, por sua vez, podem ser utilizadas para o empacotamento do leito sem afetar a hidrodinâmica do sistema. Desta forma, as esferas de vidro recobertas com biomateriais permitem a flexibilidade de *design*, engenharia e fabricação necessárias para viabilizar o uso destes no processo de adsorção em leito fixo.

Por outro lado, as indústrias que fazem uso de corantes necessitam um tratamento específico para estes poluentes devido aos problemas causados para a vida aquática do corpo receptor. Em vista disto, diversos governos estabeleceram restrições ambientais em relação ao despejo de efluentes contendo este tipo de poluente. Alguns métodos têm sido utilizados para a remoção de corantes de efluentes, tais como, filtração em membranas, destruição eletroquímica, troca iônica, irradiação, precipitação e ozonização. No entanto, estes métodos são caros ou aplicáveis a uma pequena parcela de efluentes. A adsorção, por sua vez, possui um baixo investimento inicial e alta eficiência em relação aos processos convencionais. Além disso, a adsorção de corantes vem sendo amplamente investigada e inúmeros materiais adsorventes tem sido empregados, tais como, carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, bactérias, polímeros e biopolímeros. Dentre estes adsorventes, a quitosana e a *Spirulina sp.* vem sendo utilizadas de forma abrangente na remoção de corantes.

No entanto, a maioria dos trabalhos remete a sistemas de adsorção em batelada, que dificilmente podem ser ampliados para escala industrial. Neste contexto, alguns autores têm realizado modificações na quitosana a fim de melhorar os aspectos hidrodinâmicos do sistema de adsorção e utilizá-la em coluna de leito fixo.

A adsorção em coluna de leito fixo é de simples operação, possibilita o tratamento de efluentes de forma contínua e facilita a transferência de massa. Mesmo assim, poucos trabalhos tratam da aplicação da quitosana na adsorção de corantes em coluna de leito fixo. Desta forma, a obtenção de quitosana de diferentes graus de desacetilação, sua modificação química com cianoguanidina, e sua obtenção na forma de blendas com *Spirulina sp.* para aplicação em esferas de vidro através de técnicas de recobrimento, como as técnicas *dip coating* e *casting*, se caracterizam como um importante avanço no que diz respeito aos processos de recobrimento de partículas e processo contínuo de adsorção.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Em linhas gerais, o presente trabalho foi realizado através do estudo do recobrimento de esferas com quitosana em diferentes formas para aplicação na adsorção de corantes em coluna de leito fixo. Foi utilizada quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}), quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}) e blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}). Para cada tipo de quitosana obtida foram avaliados os efeitos sobre o recobrimento e sobre a adsorção de corantes em coluna de leito fixo. A caracterização do recobrimento foi realizada pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDX), análise de infravermelho (FT-IR).

Primeiramente, a quitosana foi obtida em diferentes graus de desacetilação (GD, 75, 85 e 95%), e caracterizada quanto à massa molar e ao grau de desacetilação. A QTS_{GD} foi utilizada no recobrimento de esferas através da técnica *dip coating*. As esferas recobertas com QTS_{GD} foram aplicadas na adsorção dos corantes tartrazina e crepúsculo. Verificou-se o comportamento da quitosana GD85% recoberta como adsorvente frente a obtenção de isothermas, termodinâmica e ajuste de modelos aos dados de equilíbrio, adsorção em coluna, dessorção e regeneração da coluna. Na adsorção em coluna foram obtidas curvas de ruptura em diferentes alturas, concentração inicial de corante, pH e vazões. Além disso, foram ajustados modelos de adsorção dinâmica às curvas de ruptura. Para continuidade do estudo foi utilizada a quitosana com GD 85%.

A QTS_{GD} foi aplicada na superfície das esferas utilizando as técnicas *dip coating* e *casting*. O efeito das diferentes técnicas de recobrimento e da adição de plastificante (glicerol e sorbitol) foi avaliado sobre a massa de sólidos aderida nas esferas. Na sequência, a quitosana GD85 foi modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}). As esferas foram recobertas com quitosana QTS_{MC} através da técnica *casting*. Neste caso, foram avaliados os efeitos da adição de plastificante (glicerol), da quantidade de reticulante (0,16 e 0,25 g) e do tipo de coagulante (hidróxido de sódio e cloreto de cálcio) sobre a massa de sólidos aderida nas esferas. As esferas recobertas com QTS_{GD} e QTS_{MC} foram aplicadas na adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo. Foram ajustados modelos de adsorção dinâmicos as curvas de ruptura obtidas em diferentes pH (3,0 e 6,0).

Para o desenvolvimento das blendas de quitosana e *Spirulina sp.* foi realizado um estudo prévio recobrindo esferas somente com *Spirulina sp.*. No recobrimento com *Spirulina sp.* foram avaliados os efeitos da adição de plastificante (glicerol e sorbitol) e surfactante (Tween 80 e estearato de magnésio) sobre a massa aderida nas esferas, antes e após a etapa de

adesão. Ensaios de adsorção em batelada foram realizados a fim de avaliar o efeito do pH (4,0; 6,0 e 8,0) sobre o percentual de remoção dos corantes vermelho 40 e azul de metileno. Definida a melhor condição de recobrimento e adsorção das esferas recobertas com *Spirulina sp.* foram preparadas as blendas de quitosana com *Spirulina sp.* (QTS_{BS}). A QTS_{BS} foi aplicada nas esferas utilizando a técnica *casting*. A QTS_{BS} foi aplicada na adsorção dos corantes vermelho 40 (pH = 4,0) e azul de metileno (pH = 8) em coluna de leito fixo. Modelos de adsorção dinâmicos foram ajustados às curvas de ruptura.

4.1 MATERIAL

O material utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi adsorventes, adsorbatos, partículas e reagentes de grau analítico. Os adsorventes utilizados foram quitosana e *Spirulina sp.*. A quitosana foi obtida de resíduos de camarão provenientes de Indústrias locais da cidade de Rio Grande, RS. A *Spirulina sp.* LEB-18 foi cedida pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Os adsorbatos utilizados foram corantes alimentícios, adquiridos da Plury Química Ltda (Diadema, Brasil), e corante têxtil, adquirido da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). As partículas utilizadas foram esferas de vidro de diferentes diâmetros obtidas da Nacional Esferas Ltda (Brasil). O agente para modificação da quitosana foi a cianoguanidina adquirida da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

4.2 OBTENÇÃO DA QUITOSANA

A quitina foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) através das etapas sequenciais de desmineralização, desproteinização e desodorização (WESKA et al., 2007). A desacetilação da quitina foi realizada em um reator de pequena escala, utilizando 45 g (b.s.) de quitina e 3 L de solução de hidróxido de sódio (42,1% m v⁻¹) sob agitação constante (50 rpm) e temperatura de 130 ± 2 °C. A reação de desacetilação da quitina foi realizada em diferentes tempos, sendo estes de 40, 90 e 240 min, com a finalidade de obter amostras de quitosana com graus de desacetilação GD de 75, 85 e 95%, respectivamente, de acordo com trabalhos anteriores (MOURA et al., 2011). Após, as amostras de quitosana foram purificadas e secas.

A purificação da quitosana foi realizada pela dissolução em ácido acético (1% v v⁻¹). A solução foi centrifugada (modelo Sigma 6-15, D-37520, Alemanha) a 6650 × g por 30

min para retirada do material não dissolvido. Após, foi realizada a precipitação da quitosana pela adição de hidróxido de sódio até pH 12,5 e, posterior neutralização até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante e obtenção da quitosana na forma de pasta (DOTTO et al., 2011). A pasta de quitosana com teor de sólidos de $0,04 \text{ g g}^{-1}$ (b.u.) foi seca em leito de jorro com temperatura de entrada de ar de 90°C , pressão de atomização de 105 Pa man e vazão de alimentação de $0,18 \text{ kg}_{\text{pasta}} \text{ kg}_{\text{inerte}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011).

4.3 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE *Spirulina sp.* LEB-18

O cultivo da microalga foi realizado em planta piloto utilizando fotobiorreatores abertos com 450 L de água proveniente da Lagoa da Mangueira, localizada no município de Santa Vitória do Palmar, RS. As condições do cultivo não foram controladas de acordo com MORAIS et al. (2008). Ao longo do cultivo foi acrescentada água com 20% de meio sintético Zarrouk. A concentração da biomassa foi acompanhada através de medições de densidade óptica a 670 nm usando espectrofotômetro (Quimis, Q108, Brasil). Quando a concentração atinge $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (final do cultivo), a biomassa foi recuperada por filtração, lavada com água destilada e prensada até atingir o teor de umidade de 76% m/m (b.u.).

A secagem da biomassa foi realizada no Laboratório de Secagem, da Escola de Química e Alimentos da FURG, em um secador de bandejas com escoamento paralelo do ar. A biomassa úmida na forma de *pellets* cilíndricos com 4 mm de diâmetro foi submetida a secagem nas condições: temperatura do ar de secagem de 55°C , velocidade do ar de $2,5 \text{ m s}^{-1}$, umidade relativa entre 7 e 10%, e carga da bandeja de 4 kg m^{-2} (OLIVEIRA et al., 2010). As amostras foram secas até atingirem o valor da umidade comercial, cerca de 10% (m m^{-1} , b.u.).

A redução de tamanho da biomassa seca de *Spirulina sp.* LEB-18 foi realizada através de moinho de facas (Wiley Mill Standard, 03, EUA). Após a moagem, as partículas de biomassa foram classificadas por ensaio de peneiras (CREMASCO, 2012). Foram utilizadas as partículas na faixa de granulometria de 68 a $75 \mu\text{m}$.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A quitosana foi caracterizada quanto a umidade, massa molar e grau de desacetilação. A *Spirulina sp.* foi caracterizada quanto a sua composição centesimal. As

esferas foram caracterizadas em relação ao diâmetro médio, esfericidade, massa específica e morfologia da superfície. O grau de desacetilação da quitosana foi determinado através de titulação potenciométrica (TOLAIMATE et al., 2000) e a massa molar foi determinada através do método viscosimétrico (WESKA et al., 2007). O conteúdo de umidade e cinzas da biomassa seca de *Spirulina sp.* LEB-18 foram determinados através do método gravimétrico (nº 950.46 e nº 920.153, respectivamente); o percentual de proteína foi obtido através do método de Kjeldhal (nº 928.08) utilizando fator de conversão 6,25; o conteúdo de lipídios foi determinado pelo de Soxhlet (nº 960.39), conforme as normas da A.O.A.C. (1995), e o conteúdo de carboidratos foi obtido por diferença.

O diâmetro médio ($D_{médio}$) das partículas foi determinado por paquimetria. A esfericidade (ϕ) foi determinada segundo o método de Peçanha e Massarani (1986). A massa específica (ρ_p) foi determinada de acordo com Adolfo Lutz (1985). Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) foi realizado nas esferas antes e após o recobrimento, a fim de verificar a presença do recobrimento sobre a superfície das esferas, e espectroscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificar as características superficiais das esferas recobertas (Jeol, JSM-6610LV, Tokyo, Japão) (GOLDSTEIN et al., 1992). Os recobrimentos (filmes) utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}) e quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}) foram submetidos à determinação espectroscópica na região do infravermelho (450-4500nm) (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão). Os espectros foram obtidos usando a técnica de reflexão difusa em KBr (ROYER et al., 2009).

4.5 PROPRIEDADES DOS ADSORBATOS

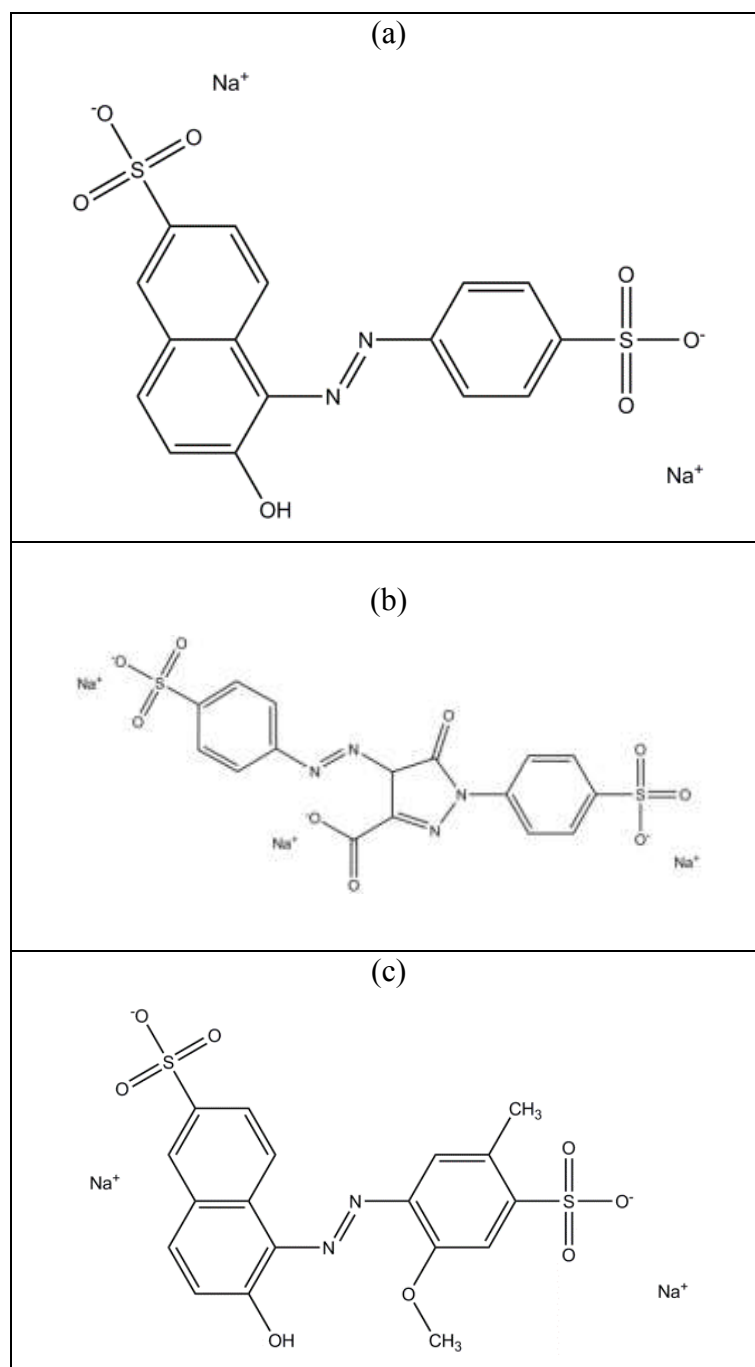
Os adsorbatos utilizados neste estudo foram os corantes amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, vermelho 40 e azul de metileno. As propriedades destes corantes são especificadas a seguir e suas estruturas químicas estão apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Amarelo crepúsculo é um corante alimentício da classe química dos monoazo, seu nome químico é sal di-sódio 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil) azo]-naftaleno-2-sulfonato, e sua fórmula molecular é $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$, possui massa molar de $452,4 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo em 480 nm. No Brasil é identificado como E-110 e mundialmente como 15985 (Color Index) (PRADO; GODOY, 2003)

Amarelo tartrazina é um corante alimentício da classe química dos monoazo, seu nome químico é sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil) azo]-pirazole-3-

carboxilato e sua fórmula molecular é $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, possui massa molar de $534,4 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo em 425 nm. No Brasil é identificado como E-102 e mundialmente como 19140 (color index) (AMIN et al., 2010)

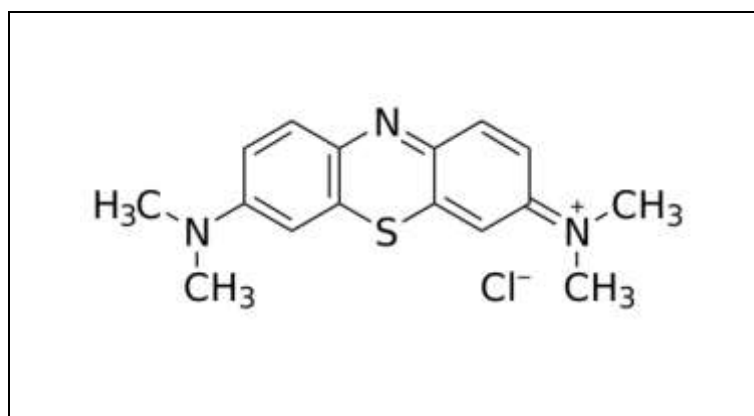
Figura 12 – Estrutura química dos corantes alimentícios: (a) amarelo crepúsculo, (b) amarelo tartrazina e (c) vermelho 40.



Vermelho 40 é um corante alimentício da classe química dos monoazo, seu nome químico é sal di-sódico de 1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfonato e sua fórmula molecular é $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$, possui massa molar de $496,4 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo em 500 nm. No Brasil é identificado como E-129 e mundialmente como 16045 (color index) (PICCIN et al., 2009).

Azul de metileno é corante têxtil, se apresenta como um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar de $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, o nome químico deste corante é 3,7-bis (dimetilamino)-cloreto de fenotiazina-5-ium (LIU et al., 2012).

Figura 13 – Estrutura química do corante azul de metileno.



A fórmula molecular de cada corante foi utilizada para obter a estrutura química otimizada e o tamanho molecular dos corantes utilizando o software *ChemBio Office 2010* (Cambridge software, EUA) (LIMA et al., 2008). A difusividade molecular dos corantes (D_m) em água foi obtida pela Equação 11 (WILKE; CHANG, 1955). Na qual, x_a é o parâmetro de associação (2,6 para a água), M_w a massa molar do corante (g mol^{-1}), T a temperatura da solução (K), μ a viscosidade da água (cP) e V_m o volume molar do corante no ponto de bolha (mL mol^{-1}). O valor de V_m foi obtido pelo método de adição de Le Bas (GEANKOPLIS, 1998).

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{(x_a M_w)^{0,5} T}{\mu (V_m)^{0,6}} \right] \quad (11)$$

A quantificação dos corantes em solução foi realizada por método espectrofotométrico na região do visível (PICCIN et al., 2009; DOTTO et al., 2011). O

comprimento de onda de máxima absorção para cada corante ($\lambda_{\text{máx}}$) foi determinado através de varreduras espectrofotométricas na região do visível. Após, foram obtidas as curvas de calibração de cada corante, as quais correspondem à relação gráfica entre os valores de absorbância e concentração.

4.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE RECOBRIMENTO

As soluções de quitosana, *Spirulina sp.* e blendas de quitosana e *Spirulina sp.* foram preparadas pela dissolução do polímero e da biomassa em solvente adequado com agitação mecânica, conforme descrição detalhada a seguir.

4.6.1 Soluções de quitosana

A solução de recobrimento de quitosana foi preparada pela dissolução de 0,5 g (b.s.) de quitosana em pó em 100 mL de ácido acético 1,0% ($v v^{-1}$), sob agitação de 600 rpm por 2 h à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) de acordo com Vieira et al. (2014).

Primeiramente foram preparados três tipos de soluções de recobrimento de quitosana com diferentes graus de desacetilação (GD de 75%, 85% e 95%), a fim de definir o grau de desacetilação mais adequado para o recobrimento. Tendo definido o GD, partiu-se para a verificação do efeito da adição de plastificante (glicerol e sorbitol) na solução de recobrimento, e da técnica utilizada para o recobrimento (*dip coating* e *casting*). Além disso, verificou-se o efeito do uso de agente reticulante (cianoguanidina) e de agente para auxiliar na adesão (alginato de sódio). Para isto, foram preparados oito tipos de soluções de recobrimento compostas por quitosana e quitosana modificada, com ou sem a adição de plastificantes e de agente para auxiliar na adesão, conforme proporções expressas na Tabela 1.

O agente para modificação utilizado foi cianoguanidina (Sigma-Aldrich, Brasil). As soluções de recobrimento com quitosana modificada foram preparadas pela adição de diferentes massas de cianoguanidina (0,16 e 0,25 g) na solução de quitosana sob agitação por 3 h na temperatura de 90°C , de acordo com metodologia empregada por Gonçalves, Dotto e Pinto (2015). Os plastificantes utilizados foram glicerol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ($\text{MM} = 92 \text{ g mol}^{-1}$) e sorbitol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ($\text{MM} = 182 \text{ g mol}^{-1}$), (Synth, Brasil). A adição do plastificante foi de 0.3 g (b.u). Alginato de sódio foi adicionado para auxiliar na adesão do recobrimento, foi utilizado 0.05 g (b.s.).

Tabela 1 – Composição das soluções de recobrimento compostas por quitosana e quitosanas modificadas aplicadas nas esferas.

Exp.	Técnica	Componentes da solução de recobrimento				Coagulante
		Quitosana (g)	Plastificante 0,3 g	Cianoguanidina (g)	Alginato Na (g)	
GD75	<i>Dip coating</i>	0,50	-	-	-	NaOH
GD85	<i>Dip coating</i>	0,50	-	-	-	NaOH
GD95	<i>Dip coating</i>	0,50	-	-	-	NaOH
C1	<i>Dip coating</i>	0,50	-	-	-	NaOH
C2	<i>Casting</i>	0,50	-	-	-	NaOH
C3	<i>Casting</i>	0,50	Glicerol	-	-	NaOH
C4	<i>Casting</i>	0,50	Sorbitol	-	-	NaOH
C5	<i>Casting</i>	0,50	-	0,16	-	NaOH
C6	<i>Casting</i>	0,50	-	0,16	0,05	CaCl ₂
C7	<i>Casting</i>	0,50	Glicerol	0,16	0,05	CaCl ₂
C8	<i>Casting</i>	0,50	Glicerol	0,25	0,05	CaCl ₂

4.6.2 Soluções de *Spirulina sp.*

A solução de recobrimento de *Spirulina sp.* foi preparada pela adição de 0,75 g (b.s.) de biomassa em pó em 75 mL de água destilada, sob agitação de 25000 rpm por 10 min a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), conforme metodologia descrita por Silva et al. (2016).

Tabela 2 – Composição das soluções de recobrimento de *Spirulina sp.* aplicada as esferas.

Exp.	<i>Spirulina sp.</i> LEB-18 (g)	Plastificante (0,20 g)	Surfactante (0,05 g)
S1	0,75	-	-
S2	0,75	-	Tween 80
S3	0,75	-	Estearato de magnésio
S4	0,75	Sorbitol	-
S5	0,75	Sorbitol	Tween 80
S6	0,75	Sorbitol	Estearato de magnésio
S7	0,75	Glicerol	-
S8	0,75	Glicerol	Tween 80
S9	0,75	Glicerol	Estearato de magnésio

Foram preparados nove tipos de soluções de recobrimento conforme composição expressa na Tabela 2. O delineamento experimental foi realizado através de tratamentos em que se avaliou a adição de plastificante (sorbitol e glicerol) e de surfactante (Tween 80 e estearato de magnésio) na solução de recobrimento. A adição do plastificante foi de 0.2 g (b.u) e de surfactante foi de 0,05 g (b.s.) A resposta foi a massa de filme aderida nas esferas após o recobrimento (%R1) e após a cura físico-química (%R2).

4.6.3 Blendas de quitosana/*Spirulina sp.*

A escolha de um potencial adsorvente para a coluna de leito fixo depende da massa aderida nas esferas e de seu percentual de remoção de corante. Com base na massa aderida nas esferas dos ensaios de recobrimento com *Spirulina sp.* (S1 a S9) foi eleita uma melhor condição para serem preparadas as blendas com quitosana. Para o preparo das blendas foi utilizada uma solução de *Spirulina sp.* acrescida de uma solução de quitosana. As blendas foram preparadas pela adição gradual solução de quitosana na solução de *Spirulina sp.* até atingir a proporção de 1:1, sendo as massas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Após preparo das blendas estas foram utilizadas para recobrimento de esferas conforme procedimento do item 4.7.2. As esferas recobertas provenientes de cada um dos ensaios foram nomeadas como B1, B2 e B3 e aplicadas na adsorção em coluna de leito fixo.

Tabela 3 – Composição das blendas aplicadas no recobrimento das esferas.

Exp.	<i>Spirulina sp.</i> LEB-18 (g)	Glicerol (g)	Quitosana (g)
B1	0,75	0,20	0,25
B2	0,75	0,20	0,50
B3	0,75	0,20	0,75

4.7 RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O recobrimento de partículas foi realizado pelas etapas sequenciais de preparação da superfície, aplicação do recobrimento e cura (VIEIRA et al., 2014). As partículas utilizadas foram esferas de vidro. Primeiramente, as esferas foram colocadas em frascos e suas superfícies foram limpas com solução de ácido acético 3,0% (v v⁻¹). Após um período de 6 h à temperatura ambiente (25 ± 2°C) as esferas foram separadas da solução por filtração. Para realizar o recobrimento foram utilizadas as técnicas *dip coating* e *casting*. Para a aplicação do

recobrimento foi mantida uma proporção de 1 g de esferas para 1 mL de solução de recobrimento. Em cada etapa as esferas são pesadas para efetuar o cálculo do rendimento. Os ensaios de recobrimento foram realizados em três repetições ($n = 3$).

4.7.1 Técnica *dip coating*

Na técnica *dip coating*, as esferas permaneceram imersas na solução de recobrimento por 12 h, na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Este ensaio foi realizado com as placas fechadas. O excesso de solução foi retirado por filtração. A cura físico-química (adesão) foi realizada pela secagem a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ por 12 h. As esferas ficaram imersas em solução coagulante (NaOH 1,0 %) por 4 h para propiciar a coagulação da película formada nas esferas recobertas. As esferas foram lavadas com água destilada até neutralizar o pH (VIEIRA et al., 2014).

4.7.2 Técnica *casting*

Na técnica *casting*, as esferas permaneceram em contato com a solução de recobrimento por 24 h, na temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ (DOTTO et al., 2011). As placas permanecem abertas para que ocorresse a evaporação do solvente e formação de um filme sobre a superfície das esferas. Na etapa de cura as esferas permanecem imersas na solução coagulante por 4 h. A cura química foi realizada com NaOH 1,0%. Além deste, utilizou-se o CaCl_2 10% para as esferas recobertas com quitosana modificada, que também continham alginato de sódio, pois este precipita ao entrar em contato com CaCl_2 . As esferas foram lavadas com solução salina de NaCl 0,85% para remoção do excesso de ions cálcio, conforme método descrito por Gokhale et al. (2009).

4.7.3 Quantificação do recobrimento

A massa aderida nas esferas foi determinada por ensaio de desprendimento do recobrimento. Alíquotas de 25 g de esferas recobertas foram transferidas para becker contendo solução de ácido acético 3.0%, e deixadas sob agitação de 900 rpm em agitador magnético (Marte, MAG-01H, Brasil) por 30 min. Após foram lavadas, secas e pesadas em balança analítica (Marte, AY220, Brasil). O percentual de recobrimento (%C) foi dado pela diferença de massa inicial das esferas recobertas, m_{ICB} (g) e a massa final de esferas sem

recobrimento, m_{FIB} (g), conforme a Equação 12, na qual m_{ISOL} (g) é a massa inicial de sólidos contida na solução de recobrimento.

$$\%C = \frac{m_{IBC} - m_{FBI}}{m_{ISOL}} \times 100 \quad (12)$$

Além desta, a massa de sólidos aderida nas esferas (m_{coa}) foi expressa como uma razão de miligramas de sólidos por gramas de esferas, para determinar a massa de adsorvente contida na coluna de adsorção. As esferas recobertas tiveram as características de sua superfície analisada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Jeol, JSM-6060, Japão) (GOLDSTEIN et al., 1992). As películas formadas sobre as esferas foram avaliadas com relação às mudanças químicas através de espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, Prestige 21210045, Japão) (SILVERSTEIN et al., 2007).

4.8 APLICAÇÃO DAS ESFERAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO

4.8.1 Ensaios de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em batelada, com agitação de 200 rpm utilizando um agitador orbital (Nova Ética, modelo 109–1 TCM, Vargem Grande Paulista, Brasil), a fim de determinar a capacidade de adsorção. As soluções foram preparadas em balões volumétricos (100 mL), nos quais foi adicionado 10 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico (0,1 mol kg⁻¹) para correção do pH (pH=3). Diferentes volumes de solução de corante (1,0 g L⁻¹) foram utilizados para variar a concentração inicial de 100 a 700 mg L⁻¹, e o volume foi completado com água destilada. Estas soluções foram transferidas para frascos com esferas recobertas com quitosana (50 mg de quitosana em 22 g de esferas), e colocadas em agitador orbital por 24 h nas temperaturas de estudo (293, 303 e 313K). Considerou-se o equilíbrio da adsorção após obter três leituras consecutivas de igual concentração na fase líquida. Isto ocorreu dentro de 24 h. Os ensaios de equilíbrio foram realizados em triplicata (n=3). Todos os resultados apresentados são valores médios de três repetições. A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (Quimis modelo Q108 DRM, São Paulo, Brasil). A capacidade de adsorção q_e (mg g⁻¹) foi calculada

pela Equação 13, na qual C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio do corante na fase líquida (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (13)$$

As variações de energia livre de Gibbs (ΔG , kJ mol^{-1}), entalpia (ΔH , kJ mol^{-1}) e entropia (ΔS , $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) foram estimadas pelas Equações 6 e 7 (da seção de Revisão), respectivamente (MILONJIC, 2007). O K_D foi obtido através da plotagem de q_e/C_e vs. q_e e extrapolando q_e para zero (CRINI; BADOT, 2008; CADAVAL JR., 2015; VIEIRA et al., 2014).

O modelo de BET foi utilizado para verificar o ajuste aos dados experimentais. Este modelo considera o número de camadas adsorvidas, e a qualidade do ajuste foi determinada através do coeficiente de determinação (R^2) e do erro médio relativo (EMR). (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012). A isoterma de BET é representada na Equação 5 (da seção de Revisão).

4.8.2 Ensaios de adsorção em batelada

As esferas recobertas obtidas das diferentes soluções de recobrimento (S1a S9) foram submetidas a ensaio de adsorção para avaliar o efeito do pH (4, 6 e 8) e do tipo de corante (ácido e básico). Os corantes utilizados foram vermelho 40 e azul de metileno. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, com agitação de 200 rpm utilizando um agitador orbital (Nova Ética, modelo 109–1 TCM, Vargem Grande Paulista, Brasil), a fim de determinar o percentual de remoção do corante. As soluções de corantes foram preparadas de forma similar ao item (4.8.1), a concentração das soluções de foi de 100 mg L^{-1} e o volume total de 100 mL. A massa de 25 g de esferas recobertas foi adicionada na de solução de corante em cada pH de estudo. Foram coletadas amostras a cada 12 h até que fosse atingido o equilíbrio. A concentração do corante remanescente na solução foi determinada em espectrofotômetro no comprimento de onda máximo de 500 nm para vermelho 40 e de 660 nm para o azul de metileno. O percentual de remoção do corante $R(\%)$ foi calculado através da Equação 14 na qual C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio do corante na fase líquida (mg L^{-1}).

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (14)$$

4.8.3 Ensaios de adsorção em coluna

Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados em coluna acrílica (diâmetro interno de 3,4 cm) com altura máxima de 30 cm, empacotada com esferas ($D_p = 1,0$ mm) recobertas com quitosana de diferentes GD (75%, 85% ou 95%) e conectada a bomba peristáltica (Master Flex, 07553–75, Ottawa, Canada). As soluções de corantes com concentração inicial de 100 mg L^{-1} , pH 3 e 293 K foram bombeadas em fluxo ascendente através da coluna a uma vazão de 5 mL min^{-1} . No topo da coluna foram coletadas as amostras em intervalos de tempo regulares até a saturação da coluna. A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108 DRM, São Paulo, Brasil). A saturação do leito foi considerada quando a concentração da saída da coluna (C_t) se igualou a concentração na entrada (C_0).

Na melhor condição de operação encontrada para o GD, os efeitos da altura do leito (10,20 e 30 cm, correspondendo a massa de 300, 600 e 900 mg de quitosana contida na coluna de leito fixo, respectivamente) e da concentração inicial de corante de (50, 100 e 150 mg L^{-1}) foram avaliadas na adsorção do corante amarelo tartrazina em pH 3 e vazão 5 mL min^{-1} . Os efeitos do pH (3,0 e 6,0) e da vazão ($3,0$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$) foram avaliados para a adsorção do corante amarelo crepúsculo na concentração de 100 mg L^{-1} e altura de 20 cm.

Na continuidade dos estudos de adsorção em coluna de leito fixo algumas condições operacionais foram modificadas de acordo com o exposto a seguir. Para as esferas recobertas provenientes dos ensaios C1 a C8 utilizou-se 125 g de esferas recobertas para compor uma coluna de altura de 10 cm. O corante utilizado foi o vermelho 40 em solução numa concentração inicial de 75 mg L^{-1} , vazão de 5 mL min^{-1} e pH 3,0 e 6,0. Para as esferas recobertas provenientes dos ensaios S7, B1, B2 e B3 utilizaram-se 125 g de esferas recobertas para compor uma coluna de altura de 10 cm. As soluções de corantes utilizados foram o vermelho 40 (pH = 4,0) e azul de metileno (pH = 8) na concentração de 100 mg L^{-1} . As condições experimentais foram baseadas em testes preliminares e na literatura (AUTA; HAMEED, 2014; CRINI; BADOT, 2008; DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017). Os ensaios foram realizados em triplicata ($n=3$) e ensaios em branco utilizando esferas sem recobrimento foram realizados.

Os tempos de ruptura (t_b) e de exaustão (t_e) foram definidos quando a concentração na saída da coluna atingiu valores de, respectivamente, 5,0% e 95,0% da concentração inicial do corante (LEMUS et al., 2017).

Os dados coletados foram expressos como curvas de ruptura. Estas são dadas pela relação entre a concentração de corante na saída da coluna pela concentração inicial de corante (C_t/C_0) como uma função do tempo. A partir das curvas de ruptura foram calculadas: a massa total de corante adsorvido na coluna, m_{ad} (mg); a capacidade de adsorção do corante no equilíbrio, q_{eq} (mg g⁻¹); a massa total de corante alimentada na coluna, m_{total} (g) e o percentual de remoção do corante da solução, $R(\%)$, conforme Equações 15 a 18, respectivamente (ESFANDIAN et al., 2017; BRION-ROBY et al., 2018). Em que, Q é a vazão de alimentação (mL min⁻¹); C_{ad} é a concentração de corante adsorvido (mg L⁻¹); t é o tempo (min); m é a massa de adsorvente na coluna (g); e C_0 é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹).

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

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

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

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

4.8.4 Modelos de adsorção em coluna

Os modelos dinâmicos de Thomas e Yoon-Nelson foram utilizados para representar as curvas de ruptura. O modelo de Thomas determina a concentração máxima de soluto na fase sólida no adsorvente e a taxa constante de adsorção para a coluna. O modelo de Thomas é dado pela Equação 9 (da seção de Revisão), na qual C_t é a concentração de corante (mg L⁻¹), K_{Th} é a taxa constante do modelo de Thomas (mL mg⁻¹ min⁻¹) e q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio do modelo de Thomas (mg g⁻¹) (THOMAS, 1944). O modelo Yoon-Nelson baseia-se no pressuposto de que a diminuição da probabilidade da taxa de adsorção

(para cada molécula de adsorvente) é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorbato e à probabilidade do adsorbato avançar sobre o adsorvente na coluna. O modelo Yoon–Nelson é dado pela Equação 10 (da seção de Revisão), na qual K_{YN} é a taxa constante do modelo Yoon–Nelson (min^{-1}) e τ é o tempo necessário para 50% de saturação do adsorbato no modelo de Yoon–Nelson (min) (YOON–NELSON, 1984).

Os parâmetros dinâmicos foram determinados pelo ajuste dos modelos com os dados experimentais, utilizando regressão não linear. A qualidade do ajuste foi medida pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo erro relativo médio (EMR) (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012). Os cálculos foram realizados pelo método de estimação *Quasi-Newton* usando o *software Statistic 7.0* (Statsoft, EUA).

4.8.5 Dessorção e regeneração da coluna

Os estudos de dessorção e regeneração foram realizados em batelada e em coluna de leito fixo, respectivamente. No estudo da dessorção, as esferas recobertas com quitosana e adsorvidas com corante amarelo tartrazina utilizadas para a dessorção foram obtidas de ensaio de adsorção em leito fixo, na melhor condição experimental definida. Nesta condição, a massa de corante presente nas esferas foi de 0,145 mg corante/g esfera. Desta forma, foi utilizada amostra de 14,0 g esfera, a qual corresponde a 36,8 mg de quitosana recoberta e 2,0 mg de corante adsorvido. Primeiramente, 14,0 g de esferas recobertas com quitosana e adsorvidas foram imersas em solução de NaOH em diferentes concentrações (1,0; 0,5; 0,25 e 0,1M) sob agitação de 50 rpm (Fisatom, 752, Brasil). Em seguida, foram retiradas amostras em tempos pré-estabelecidos (0 a 50 min). Por fim, foi determinada a concentração do corante em solução por espectrofotometria. O percentual de dessorção $D(\%)$ foi calculado pela Equação 19, na qual m_i é a massa de corante adsorvido nas esferas (mg), m_{ds} é a massa de corante na solução (mg).

$$D(\%) = \left(\frac{m_i - m_{ds}}{m_i} \right) \times 100 \quad (19)$$

No estudo da regeneração, realizaram-se ensaios de adsorção-eluição em coluna de leito fixo na melhor condição definida para estudo com QTS_{GD}. A solução de corante amarelo tartrazina (pH 3,0 e 293 K) foi bombeada em fluxo ascendente numa vazão de 5 mL

min^{-1} até a saturação do leito. A regeneração foi realizada utilizando solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a uma vazão de 5 mL min^{-1} . Após o processo de regeneração, a coluna foi lavada com água destilada até atingir pH neutro. Os ciclos de adsorção–eluição foram realizados por quatro vezes. A eficiência de regeneração ($E\%$) foi obtida através da Equação 20, onde q_{egr} é a capacidade de adsorção da coluna regenerada (mg g^{-1}) e q_{eq0} é a capacidade de adsorção original da coluna de leito fixo (mg g^{-1}).

$$E(\%) = \frac{q_{egr}}{q_{eq0}} \times 100 \quad (20)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES

A quitosana, a *Spirulina sp.* LEB-18, as partículas e os corantes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram caracterizados conforme descrição detalhada a seguir.

5.1.1 Caracterização da quitosana

A quitosana foi caracterizada quanto o grau de desacetilação e a massa molar conforme apresenta a Tabela 4, e os grupamentos funcionais conforme mostra Figura 14.

Tabela 4 – Caracterização da quitosana.

Quitosana	Grau de Desacetilação (%)*	Massa molar (kDa)*
GD75	75,1 ± 1,2	215,6 ± 3,4
GD85	85,0 ± 1,0	146,0 ± 5,0
GD95	94,7 ± 0,8	121,2 ± 4,2

*Média ± desvio padrão (n = 3).

Pode-se observar na Tabela 4 que a quitosana obtida teve diferentes graus de desacetilação. Isto se deve ao rompimento gradual das unidades N-acetil-D-glucosamina do polímero durante o curso da desacetilação. As unidades de D-glicosamina formadas contém um grupo amínico livre, aumentando a proporção deste na estrutura do polímero. Com o aumento do grau de desacetilação observou-se uma redução no valor da massa molar devido à degradação ocorrida nas cadeias do polímero durante a reação.

5.1.2 Caracterização da *Spirulina sp.* LEB-18

A biomassa seca de *Spirulina sp.* LEB-18 foi caracterizada quanto a sua composição centesimal conforme apresenta a Tabela 5.

A composição centesimal obtida para a biomassa de *Spirulina sp.* LEB-18 (Tabela 5) foi similar a obtida por Dotto et al. (2012) e Silva et al. (2016). De acordo com Moraes et al. (2008), a biomassa seca de *Spirulina sp.* é composta majoritariamente por proteínas, sendo que estas variam de 64,0% a 74,0%.

Tabela 5 – Caracterização *Spirulina sp.* LEB-18.

<i>Spirulina sp.</i> LEB-18	Valor (% , m m ⁻¹) *
Proteínas	67,2 ± 0,8
Lipídios	8,3 ± 0,3
Carboidratos	10,5 ± 0,4
Umidade	8,6 ± 0,6
Cinzas	5,4 ± 0,2

*Média ± desvio padrão (n = 3);

5.1.3 Caracterização das partículas

As partículas foram caracterizadas quanto ao diâmetro médio, esfericidade e massa específica, conforme mostra a Tabela 6. Além destes, a composição superficial foi avaliada.

Tabela 6 – Caracterização das partículas.

Características	Partículas Tipo A	Partículas Tipo B
Diâmetro (D_p) (mm)	1,0 ± 0,1	3,0 ± 0,2
Esfericidade (ϕ)	0,99 ± 0,01	0,98 ± 0,01
Massa específica (ρ) (kg m⁻³)	2400 ± 70	2300 ± 50

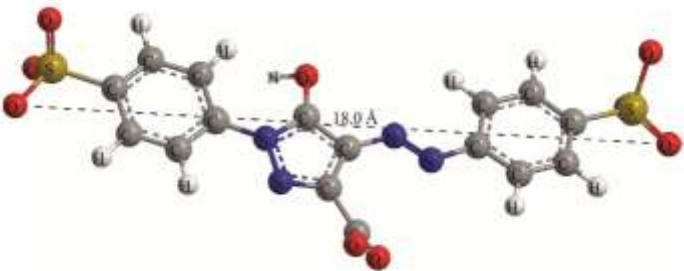
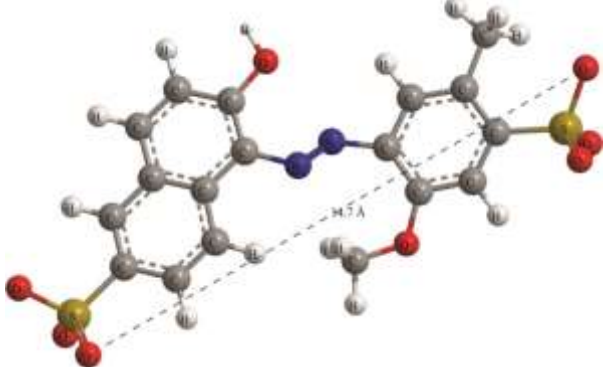
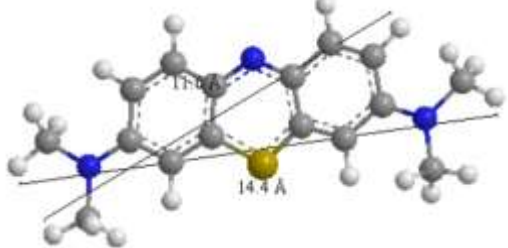
*Média ± desvio padrão (n = 3);

As características das partículas presentes na Tabela 6 indicam que seu diâmetro médio para as partículas do Tipo A e B, respectivamente. Pode-se afirmar que as partículas são compostas por vidro, devido sua massa específica estar bem próxima a massa específica do vidro, que é de 2500 kg m⁻³ (MC LELLAN; SHAND, 1984). Através dos altos valores de esfericidade pode-se afirmar que a forma das partículas é aproximadamente esférica. A superfície das partículas foi verificada através da análise de EDS. Os resultados mostraram como elementos majoritários na superfície foram oxigênio (54,5±2,6%) e silício (45,6±1,9%), sendo estes constituintes da sílica vítrea.

5.1.4 Caracterização dos corantes

Os corantes foram caracterizados quanto a estrutura química otimizada, tamanho molecular (t_m), volume molar (V_m) e difusividade molecular (D_m) conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização dos corantes: amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, vermelho 40 e azul de metileno (T = 293 K).

Estrutura 3D otimizada	Características	
Amarelo Crepúsculo		
	t_m (Å)	13,7
	V_m (m ³ mol ⁻¹)	0,42
	$D_m \times 10^{11}$ (m ² s ⁻¹)	2,9
Amarelo tartrazina		
	t_m (Å)	18,0
	V_m (m ³ mol ⁻¹)	0,46
	$D_m \times 10^{11}$ (m ² s ⁻¹)	3,2
Vermelho 40		
	t_m (Å)	14,7
	V_m (m ³ mol ⁻¹)	0,47
	$D_m \times 10^{11}$ (m ² s ⁻¹)	3,0
Azul de metileno		
	t_m (Å)	14,4
	V_m (m ³ mol ⁻¹)	0,39
	$D_m \times 10^{11}$ (m ² s ⁻¹)	2,7

Através da estrutura química otimizada dos corantes pode-se observar que as moléculas são constituídas por dois componentes principais: os cromóforos e os auxocromos. Os cromóforos responsáveis por proporcionar a cor e são constituídos principalmente por antraquinona (responsável por introduzir radicais $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{NR}_2$) e grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Os auxocromos são responsáveis pela solubilidade e são representados pelos grupos sulfonados ($-\text{SO}_3^-$) e nitrogenados ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$). Nos corantes amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina e vermelho 40 pode-se observar a presença dos grupos azo, sulfonados e radicais ($-\text{OH}$), e no corante azul de metileno a presença de grupos nitrogenados. Além disso, os corantes alimentícios podem ser classificados como aniônicos, enquanto o azul de metileno é um corante catiônico. Estas características são muito importantes, pois influenciam na afinidade do corante com o adsorvente (DOTTO et al., 2017). Com relação aos valores de volume molar dos corantes (Tabela 7), pode-se observar que a molécula do corante vermelho 40 possui o maior volume molar, seguida pela molécula do corante amarelo tartrazina. No caso destas duas moléculas, verifica-se que quando maior o volume molar, menor foi o valor para a difusividade molecular 20°C . Enquanto que, para as moléculas dos corantes amarelo crepúsculo e azul de metileno, os valores de V_m e D_m foram bem próximos. O maior volume molar do corante vermelho 40 pode ser explicado por sua estrutura conter um maior número de elementos.

5.2 RECOBRIMENTO

O recobrimento das partículas foi realizado com soluções de quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}) e quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}), soluções de *Spirulina sp.* e blendas de quitosana/*Spirulina sp.* (QTS_{BS}).

Os efeitos do grau de desacetilação da quitosana (GD: 75, 85 e 95%), da técnica de recobrimento (*dip coating* e *casting*), da adição de plastificante (glicerol e sorbitol), da modificação da quitosana (cianoguanidina) e do agente coagulante (NaOH e CaCl_2) foram avaliados sobre o percentual de recobrimento e a massa de quitosana aderida nas esferas (QTS_{GD} e QTS_{MC}). A massa de quitosana aderida nas esferas está apresentada na Tabela 8.

Esferas de vidro do Tipo A foram recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}). Pode-se verificar na Tabela 8 que o grau de desacetilação da quitosana teve influência significativa ($p < 0,05$) sobre a massa de quitosana recoberta. A maior quantidade de massa recoberta foi encontrada quando realizado o recobrimento com quitosana de grau de desacetilação 85% (GD85). Com isto, pode-se inferir que a adesão da quitosana ao

vidro teve influência tanto das propriedades físicas, como a massa molar da quitosana, quanto das propriedades químicas, como os grupos amina disponíveis para interagir com o vidro. Neste caso, as propriedades citadas foram igualmente importantes no recobrimento, uma vez que a maior massa de quitosana recoberta foi obtida no grau de desacetilação intermediário.

Tabela 8 – Condições experimentais de recobrimento, percentual de recobrimento e massa aderida nas esferas recobertas QTS_{GD} e QTS_{MC}.

Ensaio	Técnica	Plast.	Reticul.	Auxiliar	Coag.	Massa recoberta (mg g ⁻¹)*	Percentual recoberto, R(%)*
GD75	<i>Dc</i>	-	-	-	NaOH	2,04 ± 0,05 ^e	54,5 ± 1,1 ^c
GD85	<i>Dc</i>	-	-	-	NaOH	2,63 ± 0,12 ^d	45,6 ± 2,1 ^d
GD95	<i>Dc</i>	-	-	-	NaOH	1,93 ± 0,06 ^e	38,9 ± 1,3 ^e
C1	<i>Dc</i>	-	-	-	NaOH	2,18 ± 0,23 ^e	43,6 ± 4,6 ^d
C2	<i>C</i>	-	-	-	NaOH	4,49 ± 0,47 ^c	89,8 ± 9,4 ^a
C3	<i>C</i>	G	-	-	NaOH	4,57 ± 0,36 ^c	91,5 ± 7,2 ^a
C4	<i>C</i>	S	-	-	NaOH	4,70 ± 0,15 ^c	94,8 ± 2,6 ^a
C5	<i>C</i>	-	Cianog.	-	NaOH	5,11 ± 0,20 ^b	77,4 ± 3,0 ^b
C6	<i>C</i>	-	Cianog.	Alg.Na	CaCl ₂	5,08 ± 0,30 ^b	70,6 ± 4,1 ^b
C7	<i>C</i>	G	Cianog.	Alg.Na	CaCl ₂	0,83 ± 0,11 ^f	11,5 ± 1,6 ^f
C8	<i>C</i>	G	Cianog.	Alg.Na	CaCl ₂	5,96 ± 0,65 ^a	74,4 ± 8,1 ^b

*Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p<0,05).
Dc: *Dip coating*; C: *Casting*; G: Glicerol; S: Sorbitol.

Esferas de vidro do Tipo B foram recobertas com quitosana e quitosana modificada através de diferentes técnicas (Ensaio C1 a C8). A técnica *dip coating* (Ensaio C1) foi utilizada com a finalidade de manter uma comparação com trabalhos prévios (VIEIRA et al., 2014), e verificar o real avanço no recobrimento proporcionado pela técnica *casting* (Ensaio C2 a C8). As soluções utilizadas para o recobrimento tiveram diferentes composições, como a adição de plastificantes. No entanto, a principal mudança foi a uso da quitosana com o agente reticulante cianoguanidina. Em virtude desta modificação, fez-se necessário o estudo de diferentes coagulantes e a inclusão de um agente para auxiliar na adesão do recobrimento nas esferas.

A Tabela 8 apresenta a massa de sólidos aderida nas esferas e percentual de recobrimento obtido para as diferentes soluções de recobrimento utilizadas. Para estes

cálculos, levou-se em consideração a massa de plastificante em base seca. Ensaios em branco demonstraram que o glicerol tem em média, 97,3% de sua massa evaporada, enquanto o sorbitol tem 73,3%.

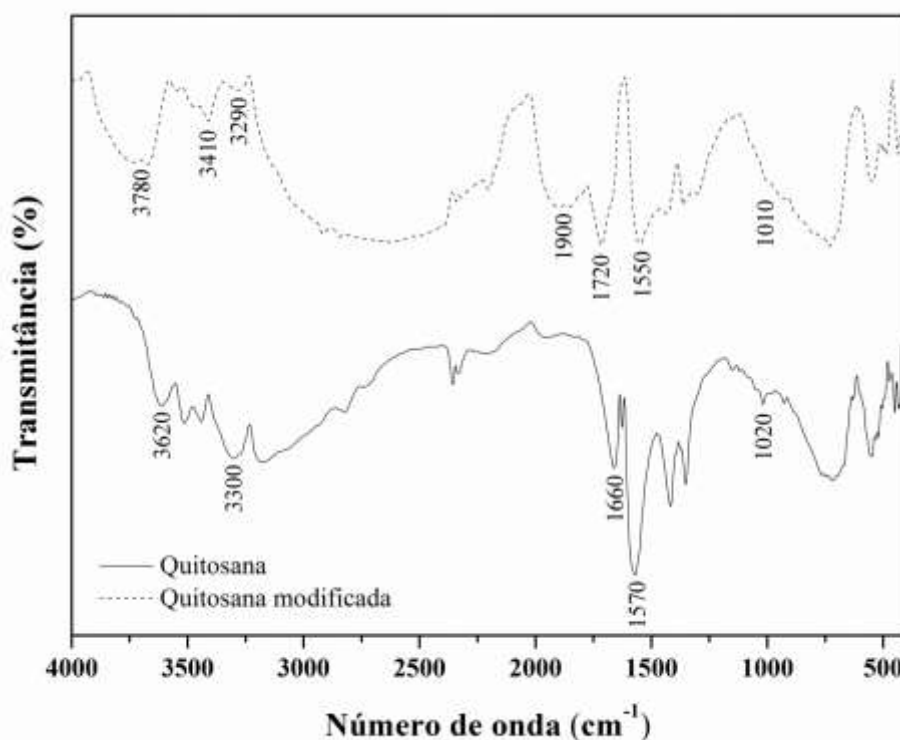
Pode ser observado na Tabela 8 (Ensaios C1 a C4) que a técnica de recobrimento teve influencia significativa sobre a massa de quitosana recoberta nas esferas, ao nível de significância de 95% ($p>0,05$). O percentual de recobrimento foi de 43,6% para a técnica *dip coating* (C1), e alcançou uma média de 92,0% para a técnica *casting* (C2, C3 e C4), independente do uso ou não do plastificante. Nas duas técnicas há formação de uma camada de quitosana sobre as esferas, no entanto a técnica *casting* há um melhor aproveitamento da quitosana devido a evaporação do solvente e com isso, maior deposição em massa sobre as esferas. Enquanto na técnica *dip coating* mais de 50% da quitosana foi retirada na etapa de filtração. Em relação à adição de plastificante (Ensaios C3 e C4), este não teve influência sobre a massa de quitosana recoberta, ao nível de significância de 95% ($p>0,05$). Verificou-se que a técnica *casting* apresentou avanço em relação à técnica *dip coating* e pode ser utilizada para o recobrimento de esferas de vidro, pois a mesma teve um rendimento duas vezes maior que a técnica tradicional de recobrimento *dip coating*. Em relação à adição do plastificante, 0,027 g (b.s.) de glicerol e 0,27 g (b.s.) de sorbitol, pode-se eleger o glicerol como plastificante mais indicado a ser utilizado, pois mesmo com uma massa dez vezes menor que a do sorbitol, manteve a mesma massa de recobrimento.

Em relação à quitosana modificada com cianoguanidina (Ensaios C5 a C8) pode-se observar que o tipo de coagulante (C5 e C6) não teve influencia significativa sobre a massa recoberta ($p>0,05$). Uma das características da quitosana é a coagulação em pH básico, este fato auxilia na adesão da quitosana na partícula. A quitosana modificada manteve esta característica, podendo manter o uso do hidróxido de sódio como agente coagulante. Da mesma forma, o cloreto de cálcio demonstrou bons resultados. No que diz respeito à adição do plastificante na solução de recobrimento (C6 e C7), esta teve influencia significativa sobre a massa recoberta nas esferas, ao nível de significância de 95% ($p>0,05$). A quitosana modificada com 0,16 g de cianoguanidina mostrou um valor muito inferior aos demais, demonstrando que o plastificante pode ter contribuído negativamente para o recobrimento no ensaio C7. Nos demais ensaios (C5, C6 e C8) o percentual de recobrimento foi em média 74%. Com relação à massa do agente reticulante, um aumento de 0,16 g (C5 e C6) para 0,25 g (C8) de cianoguanidina na solução de recobrimento manteve o percentual de recobrimento em torno de 74%.

Este estudo demonstrou a importância de cada componente da solução de recobrimento. Quando combinados e utilizados nas devidas proporções atingem altos rendimentos. Além disso, os resultados deste estudo se equiparam ao recobrimento em leito de jorro. Bueno et al. (2016) ao recobrir esferas de vidro com quitosana e outros aditivos através do processo de recobrimento em leito de jorro, teve uma massa aderida de quitosana de 5,84 mg de quitosana por grama de esfera. Desta forma, a técnica *casting* mostrou-se efetiva e de fácil aplicação para o recobrimento de esferas de vidro com quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina.

Os recobrimentos (filmes) utilizando QTS_{GD} e QTS_{MC} foram submetidos à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 14 mostra os espectros FTIR da quitosana e quitosana modificada.

Figura 14 – Espectros de FTIR da quitosana (QTS_{GD}) e quitosana modificada (QTS_{MC}).



Na Figura 14, as faixas características de quitosana das ligações N-H e O-H podem ser observados em 3620 e 3300 cm⁻¹, respectivamente. A banda a 1660 cm⁻¹ é devida a faixas axiais C=O de locais não desacetilados. O alongamento de C-N relacionado à amida é observado em 1570 cm⁻¹ e o alongamento de C-N relacionado à amina é observado em 1020 cm⁻¹. O espectro de quitosana modificada mostra várias bandas em torno de 3000 cm⁻¹

relacionadas as faixas de ligação N–H. Estas bandas podem ser atribuídas à presença de cianoguanidina, uma vez que apresentam ligações N–H em diferentes ambientes químicos. Além disso, a banda a 1900 cm^{-1} é devida a faixas C=N presentes na cianoguanidina. A modificação na banda a 1020 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da amina C–N, indica a inserção de cianoguanidina no grupo amino da quitosana.

Na continuidade dos estudos de recobrimento, esferas do Tipo B foram recobertas com *Spirulina sp.* e blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}). No recobrimento com *Spirulina sp.* (Ensaio S1 a S9) foi verificado o efeito da adição de plastificante (sorbitol e glicerol) e de surfactante (Tween 80 e estearato de magnésio) sobre a massa de sólidos aderida nas esferas e o percentual de recobrimento após as etapas de fixação do recobrimento. Os componentes de cada recobrimento e resultados da cura física e da cura química estão apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Na melhor condição de recobrimento com *Spirulina sp.* foram produzidas as blendas (Ensaio B1 a B3), nas quais foi avaliado o efeito da proporção dos componentes (*Spirulina sp.* e quitosana) sobre a massa aderida nas esferas.

Tabela 9 – Componentes da solução, massa aderida e percentual de recobrimento das esferas recobertas com *Spirulina sp.* e blendas QTS_{BS} após etapa de Cura Física.

Componentes				Cura física (CF)	
Ensaio	Biomassa: Biopolímero	Plastificante	Surfactante	Massa recoberta CF (mg g ⁻¹)*	Percentual recoberto RI(%)*
S1	Spi	–	–	$6,84 \pm 0,09^f$	$68,4 \pm 0,9^b$
S2	Spi	–	T 80	$7,69 \pm 0,09^e$	$72,0 \pm 0,8^a$
S3	Spi	–	E Mg	$8,05 \pm 0,04^d$	$74,8 \pm 0,3^a$
S4	Spi	S	–	$8,61 \pm 0,06^c$	$67,8 \pm 0,4^b$
S5	Spi	S	T 80	$5,64 \pm 0,13^g$	$42,2 \pm 1,0^e$
S6	Spi	S	E Mg	$8,12 \pm 0,16^d$	$60,9 \pm 1,2^c$
S7	Spi	G	–	$8,66 \pm 0,08^c$	$68,1 \pm 0,6^b$
S8	Spi	G	T 80	$6,75 \pm 0,11^f$	$50,5 \pm 0,8^f$
S9	Spi	G	E Mg	$5,11 \pm 0,16^h$	$38,3 \pm 1,2^h$
B1	Spi:Qts	G	–	$9,17 \pm 0,12^b$	$57,3 \pm 0,7^d$
B2	Spi:Qts	G	–	$10,31 \pm 0,32^a$	$53,3 \pm 1,7^e$
B3	Spi:Qts	G	–	$10,88 \pm 0,17^a$	$48,0 \pm 0,7^g$

*Média $\pm$ desvio padrão (n = 3); Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p<0,05); Spi: *Spirulina sp.* LEB-18, Qts: Quitosana, S: Sorbitol, G: Glicerol, T80: Tween 80, EMg: Estearato de magnésio.

Pode-se observar na Tabela 9 que os resultados para o percentual de recobrimento tiveram uma grande variação, indo desde 38% até 75%. Esta variação pode ser explicada pelos diferentes componentes na solução de recobrimento e interação entre os mesmos. A presença dos surfactantes Tween 80 e estearato de magnésio na solução favoreceu a adesão da *Spirulina sp.* nas esferas, como pode ser observado pelos altos valores de $RI(\%)$ encontrados nos ensaios S2 e S3. O surfactante tem a função de reduzir a tensão superficial, permitindo que o líquido em contato com a superfície tenha um melhor espalhamento, com isso, a *Spirulina sp.* deve ter atingido uma área maior sobre a superfície das esferas de vidro e, conseqüentemente, o contato com uma maior quantidade de locais ativos disponíveis na superfície do vidro. No entanto, o uso simultâneo de surfactante e plastificante reduziu o percentual de recobrimento nas esferas, conforme resultados encontrados nos ensaios S5, S6, S8 e S9. Com relação ao uso dos plastificantes sorbitol e glicerol, pode-se verificar que suas adições na solução de recobrimento não afetou o percentual de recobrimento ($p>0,05$), ficando os valores em torno de 68% para os ensaios S1, S4 e S7. Este efeito já havia sido observado no recobrimento de esferas com quitosana (QTS_{GD}).

A massa de *Spirulina sp.* que ficou retida nas esferas variou de 4,2 a 8,6 miligramas de sólidos por grama de esferas. Entretanto, apenas a secagem do filme (solução de *Spirulina sp.*) sobre as esferas, a qual caracteriza a cura física, não é suficiente para garantir que o recobrimento não se desprenda. Por isso é necessário uma etapa subsequente de adesão, na qual se utiliza um agente coagulante, esta etapa é caracterizada como cura química. As quantificações para a etapa de cura química estão apresentadas na Tabela 10.

Através da Tabela 10 pode-se observar que os resultados do percentual de recobrimento após a cura química ficaram entre 5% e 62%. Comparando estes dados com os apresentados na Tabela 9, percebe-se que houve uma redução da massa de *Spirulina sp.* aderida nas esferas em todos os ensaios realizados. Em vista dos valores encontrados para o percentual de recobrimento dos ensaios S7, S8 e S9, pode-se salientar que a adição somente de glicerol ou dele acompanhado dos surfactantes em estudo favoreceram na adesão da biomassa nas esferas após a cura química. Além disso, a adição do Tween 80 (ensaio S2) também exibiu bons resultados. Nos demais ensaios grande parte da biomassa foi lixiviada para a solução coagulante, ficando com $R2(\%)$ abaixo de 15% e, desta forma, inviabilizando sua aplicação. A função dos plastificantes é de tornar o filme mais maleável, tanto o glicerol quanto o sorbitol possuem caráter hidrofílico, no entanto o glicerol possui uma menor massa molar que o sorbitol. Quanto aos surfactantes analisados no estudo, o Tween 80 apresenta

grupos hidrofílicos sem cargas, enquanto o estearato de magnésio tem natureza hidrofóbica. Neste contexto, o recobrimento foi favorecido quando a solução foi adicionada somente de glicerol (S7) ou de Tween 80 (S2) ou a interação de ambos (S8), devido ao caráter hidrofílico apresentado por estes componentes. Diante dos resultados expostos, pode-se eleger a condição do ensaio S7 para compor as blendas de *Spirulina sp.* e quitosana na sequência dos estudos de recobrimento.

Tabela 10 – Componentes da solução, massa aderida e percentual de recobrimento das esferas recobertas com *Spirulina sp.* e blendas QTS_{BS} após etapa de Cura Química.

Componentes				Cura Química (CQ)	
Ensaio	Biomassa: Biopolímero	Plastificante	Surfactante	Massa recoberta CQ (mg g ⁻¹)*	Percentual recoberto R2(%)*
S1	Spi	–	–	0,95 ± 0,04 ⁱ	9,5 ± 0,4 ^h
S2	Spi	–	T 80	4,01 ± 0,09 ^e	37,5 ± 0,8 ^c
S3	Spi	–	E Mg	1,37 ± 0,11 ^g	12,8 ± 1,0 ^g
S4	Spi	S	–	0,94 ± 0,12 ⁱ	7,4 ± 0,9 ⁱ
S5	Spi	S	T 80	1,09 ± 0,09 ^h	8,2 ± 0,7 ⁱ
S6	Spi	S	E Mg	0,71 ± 0,13 ^j	5,3 ± 1,0 ^j
S7	Spi	G	–	7,85 ± 0,08 ^a	61,7 ± 0,7 ^a
S8	Spi	G	T 80	6,30 ± 0,12 ^b	47,1 ± 0,9 ^b
S9	Spi	G	E Mg	4,16 ± 0,11 ^d	31,1 ± 0,7 ^d
B1	Spi:Qts	G	–	2,75 ± 0,09 ^f	17,2 ± 0,5 ^f
B2	Spi:Qts	G	–	4,74 ± 0,22 ^d	24,5 ± 1,1 ^e
B3	Spi:Qts	G	–	5,57 ± 0,14 ^c	24,6 ± 0,6 ^e

*Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p<0,05); Spi: *Spirulina sp.* LEB-18, Qts: Quitosana, S: Sorbitol, G: Glicerol, T80: Tween 80, EMg: Estearato de magnésio.

As blendas foram compostas por biomassa, biopolímero e plastificante. As quantificações de massa aderida foram realizadas após as etapas de cura física e de cura química, conforme resultados expressos nas Tabelas 9 e 10. A massa de *Spirulina sp.* foi mantida em 0,75 g para ambas as blendas e as massas de quitosana foram de 0,25; 0,50 e 0,75 g para as blendas B1, B2 e B3, respectivamente. Na etapa de cura física, os percentuais de recobrimento R1(%) alcançados tiveram um decréscimo de B1 para B3. Desta forma, pode-se inferir que o aumento na massa de quitosana causou um efeito negativo no recobrimento. Este

fato pode estar atribuído a quantidade de sólidos presentes na solução de recobrimento, indicando que pode haver um limite de sólidos por grama de esferas a serem recobertas. Na etapa de cura química, os percentuais de recobrimento $R2(\%)$ diminuíram pela metade, variando de 17% a 25%. No entanto, as composições de recobrimento continham altos valores de sólidos inicialmente, os valores de massa aderida chegaram a 5,6 miligramas de sólidos por gramas de esferas. Com base nos resultados encontrados para massa aderida nas esferas recobertas com QTS_{GD} e QTS_{MC}, as blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}) tem potencial para serem aplicadas na adsorção de corantes em coluna de leito fixo.

As esferas tiveram sua superfície analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram avaliadas esferas sem recobrimento e esferas recobertas com QTS_{GD}, QTS_{MC} e QTS_{BS}, conforme mostram as Figuras 15, 16 e 17, respectivamente.

Figura 15 – Imagens MEV das esferas do Tipo A (a) sem recobrimento, (b) recoberta com quitosana GD85 e (c) superfície de esfera recoberta com quitosana GD85.

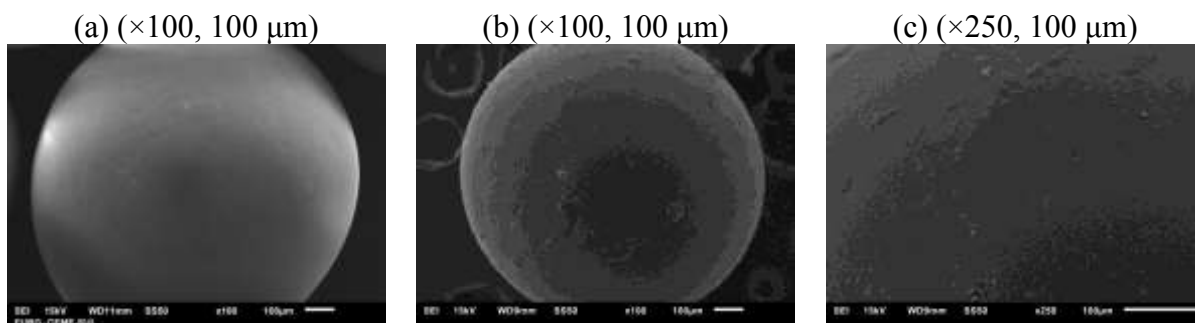
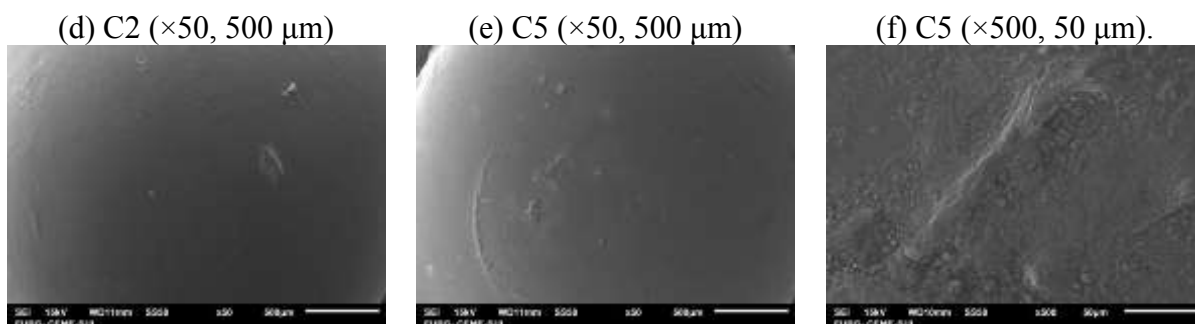


Figura 16 – Imagens MEV das esferas Tipo B recobertas com (d) quitosana (e, f) quitosana modificada com cianoguanidina.

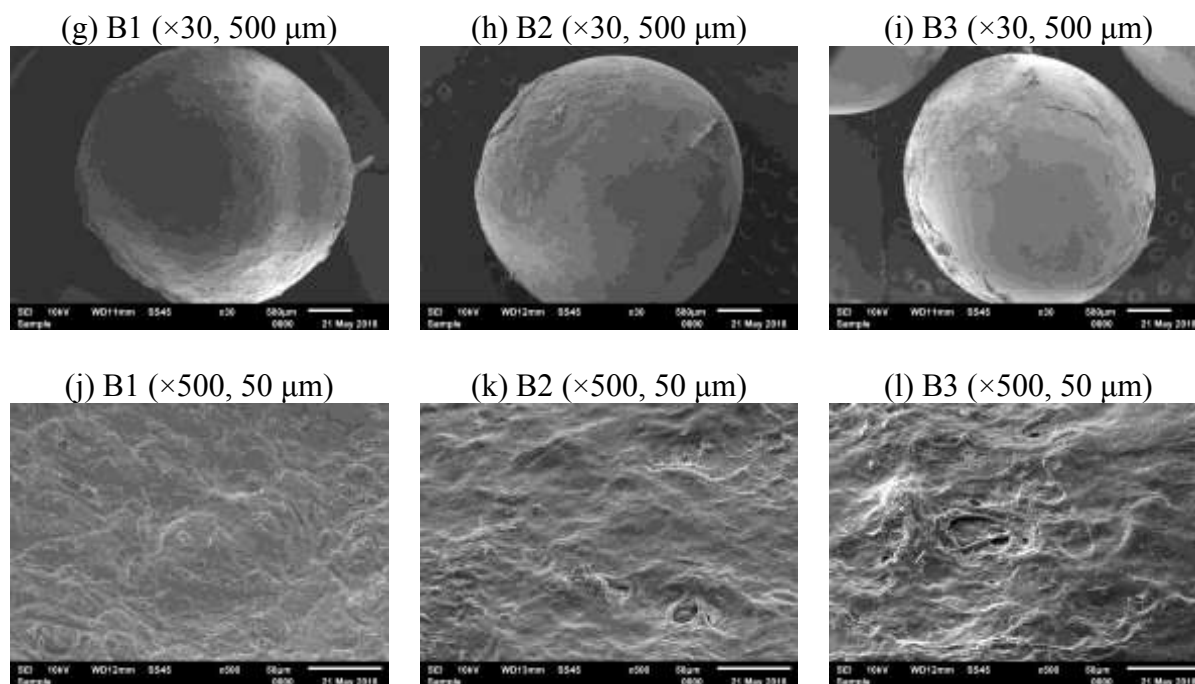


A superfície das esferas antes e após o recobrimento com quitosana GD85 foi verificada através de análise de MEV, conforme a Figura 15. Pode ser observado na Figura 15 (a) que a esfera antes do recobrimento apresenta uma superfície brilhante, rígida e lisa. Após o

recobrimento com quitosana (Figura 15 (b) e (c)), a superfície passa a ser opaca, irregular, com elevações em pontos específicos.

As esferas de vidro recobertas com quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina estão apresentadas na Figura 16. De acordo com o observado na Figura 16 (d) e (e), as esferas recobertas por quitosana através da técnica *casting* apresentaram uma superfície majoritariamente homogênea, quando observadas com um aumento de 50 vezes. No entanto, ao observar a superfície das esferas com um aumento de 500 vezes (Figura 16 (f)), pode-se notar a presença de deformidades, podendo ser um acúmulo de massa de quitosana nestes pontos, ou sobreposição de camadas de quitosana aderida na superfície da esfera. Em ambos os casos não houve presença de poros. Estes resultados corroboram aos encontrados em estudos anteriores com esferas recobertas em leito de jorro (Bueno et al., 2014).

Figura 17 – Imagens MEV das esferas Tipo B recobertas com blendas de quitosana/*Spirulina sp.* (g, j) Blenda 1, (h, k) Blenda 2 e (i, l) Blenda 3.



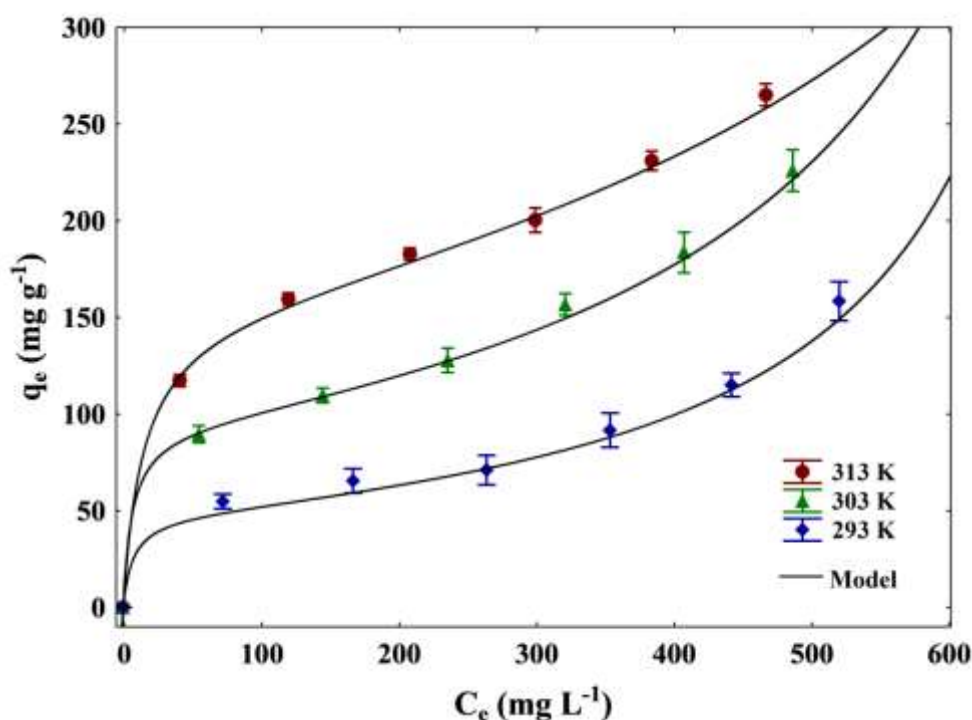
As esferas de vidro recobertas com blendas de quitosana e *Spirulina sp.* estão apresentadas na Figura 17. Ao observar as imagens das esferas apresentadas na Figura 17 (g), (h) e (i) nota-se que o recobrimento foi diferenciado para cada blenda. A esfera recoberta com a Blenda 1 (Figura 17 (g)) tem uma aparência rugosa em toda sua continuidade. Quando se compara o recobrimento da B1 com o da B2, observa-se que a rugosidade se localiza em parte

da esfera. Passando a observar o recobrimento da B3, nota-se que as partes rugosas estão mais distribuídas ao longo da esfera. Na Figura 17 (j), (k) e (l), com um aumento de 500 vezes nas imagens, pode-se observar com mais clareza a superfície das esferas recobertas com as blendas. Identifica-se que a disposição do recobrimento tem um padrão de aglomerados em B1 (Figura 17 (j)), os quais se encontram mais dispersos no recobrimento de B2 e B3 (Figuras 17 (k) e 17 (l)). Este comportamento pode ser explicado pela quantidade de quitosana presente em cada blenda. O recobrimento aparenta estar mais coeso nas blendas que contém menor quantidade de quitosana.

5.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio foram construídas na faixa de 293 a 313K com o intuito de verificar o efeito da temperatura sobre a adsorção. As esferas do Tipo A recobertas com QTS_{GD} foram utilizadas como adsorvente, e o corante amarelo tartrazina foi utilizado como adsorbato. A Figura 18 apresenta os dados experimentais de equilíbrio nas temperaturas estudadas para adsorção do corante tartrazina por esferas recobertas com quitosana GD85.

Figura 18 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD 85%.



Pode-se observar na Figura 18, que independentemente da condição, as curvas apresentaram um formato sigmóide, em que as isotermas são caracterizadas por um aumento gradual na capacidade de adsorção. Desta forma, distinguem-se bem as etapas de adsorção na monocamada e multicamadas. A Tabela 11 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET. A partir dos valores da Tabela 11 ($R^2 > 0,95$ e $EMR < 5\%$) pode-se inferir que o modelo de BET foi adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 11 – Parâmetros de isotermas para a adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85.

Isoterma de BET	Temperatura (K)		
	293	303	313
$q_{BET}(\text{mg g}^{-1})^*$	$47,8 \pm 6,4$	$93,3 \pm 7,0$	$153,3 \pm 10,2$
$K_1(\text{L mg}^{-1})^*$	$0,1730 \pm 0,0090$	$0,1560 \pm 0,0060$	$0,0700 \pm 0,0030$
$K_2(\text{L mg}^{-1})^*$	$0,0013 \pm 0,0001$	$0,0020 \pm 0,0001$	$0,0009 \pm 0,0001$
R^2	0,96	0,99	0,99
$EMR (\%)$	4,54	2,18	2,22

*Média $\pm$ desvio padrão (n = 3).

Em relação ao efeito da temperatura, pode-se verificar na Figura 18 e na Tabela 11 que, na temperatura de 313 K o corante foi mais fortemente adsorvido pela quitosana aderida nas esferas, desta forma, a elevação da temperatura ocasionou o aumento do valor de q_{BET} . Além disso, os valores de capacidade máxima de adsorção estimados pelo modelo de BET são próximos aos valores experimentais de capacidade de adsorção. Estes foram de 54,8 mg g⁻¹, 89,5 mg g⁻¹ e 159,5 mg g⁻¹ para as temperaturas de 293 K, 303K e 313K, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante tartrazina por esferas recobertas com quitosana foram os seguintes: variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = -11,4$; $-13,6$ e $-14,9$ kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 293; 303 e 313 K, respectivamente), variação de entalpia ($\Delta H = 40,4$ kJ mol⁻¹) e variação de entropia ($\Delta S = 0,177$ kJ mol⁻¹ K⁻¹). Analisando os valores apresentados, pode-se verificar a natureza endotérmica da adsorção pelo valor positivo de ΔH . De acordo com Ahmad et al. 2016, valores de ΔH na faixa de 40 a 800 kJ mol⁻¹ são característicos de processos que envolvem quimissorção. Os valores negativos de ΔG mostram que a adsorção do corante tartrazina por esferas recobertas com

quitosana GD85 foi um processo espontâneo e favorável. Além disso, pode-se verificar através do valor de ΔS que a desordem do sistema aumentou durante a adsorção.

5.4 CURVAS DE RUPTURA DE ADSORÇÃO

5.4.1 Efeito do grau de desacetilação

O grau de desacetilação é um importante parâmetro para identificar a qualidade da quitosana como adsorvente. As curvas de ruptura foram obtidas através de ensaios de adsorção em coluna de leito fixo preenchida com esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}). As curvas de ruptura estão apresentadas na Figuras 19 e 20, e os dados fornecidos pelas mesmas estão apresentados nas Tabelas 12 e 13 para a adsorção dos corantes tartrazina e crepúsculo, respectivamente.

Pode-se observar através das Figuras 19 e 20 que, a coluna de leito fixo teve o melhor desempenho quando empacotada com esferas recobertas por quitosana GD 85% (maior área acima da curva de ruptura), seguida pela quitosana GD 75% e GD 95%. Neste caso, pode-se inferir que o fator que predominou foi à massa de quitosana presente na coluna, tendo em vista que os valores de massa de quitosana aderida nas esferas seguem a ordem GD 85% > GD 75% > GD 95%. Nos parâmetros fornecidos pelas curvas de ruptura, conforme mostra a Tabela 12, pode-se salientar que ao utilizar quitosana GD 85%, nas condições operacionais de $h = 20$ cm, $C_0 = 100$ mg L⁻¹, $Q = 5$ mL min⁻¹ e $T = 293$ K, obteve-se maior tempo de ruptura (t_b) do leito, sendo 24 min na adsorção do corante tartrazina e 40 min na adsorção do corante crepúsculo. Assim como, uma maior massa total de corante adsorvido, em torno de 30 mg e 50 mg para adsorção dos corantes tartrazina e crepúsculo, respectivamente. A capacidade máxima da coluna q_{eq} chegou a 70 mg g⁻¹.

Desta forma, pode-se evidenciar que o desempenho da coluna sofreu influência do grau de desacetilação da quitosana utilizada na obtenção das esferas recobertas utilizadas como adsorvente. No entanto, além do tipo de adsorvente, o desempenho da coluna de leito fixo está relacionado com outros parâmetros operacionais, tais como, a altura da coluna, a concentração inicial do corante, o pH da solução de corante e a vazão de alimentação da solução (AUTA; HAMEED, 2014; FUTALAN et al., 2011).

Figura 19 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com QTS_{GD}

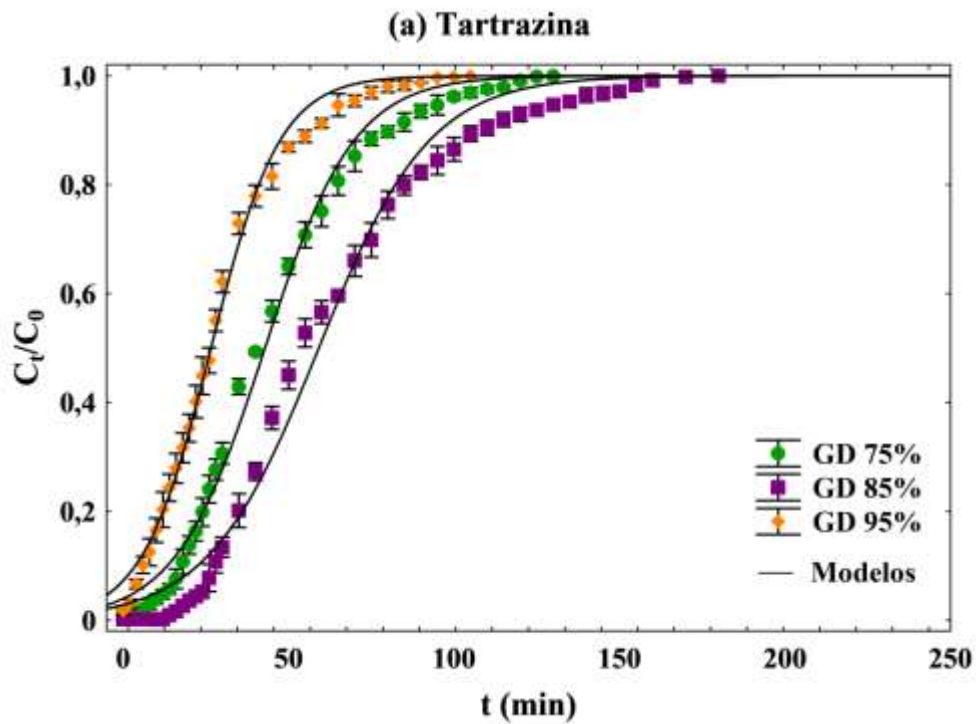
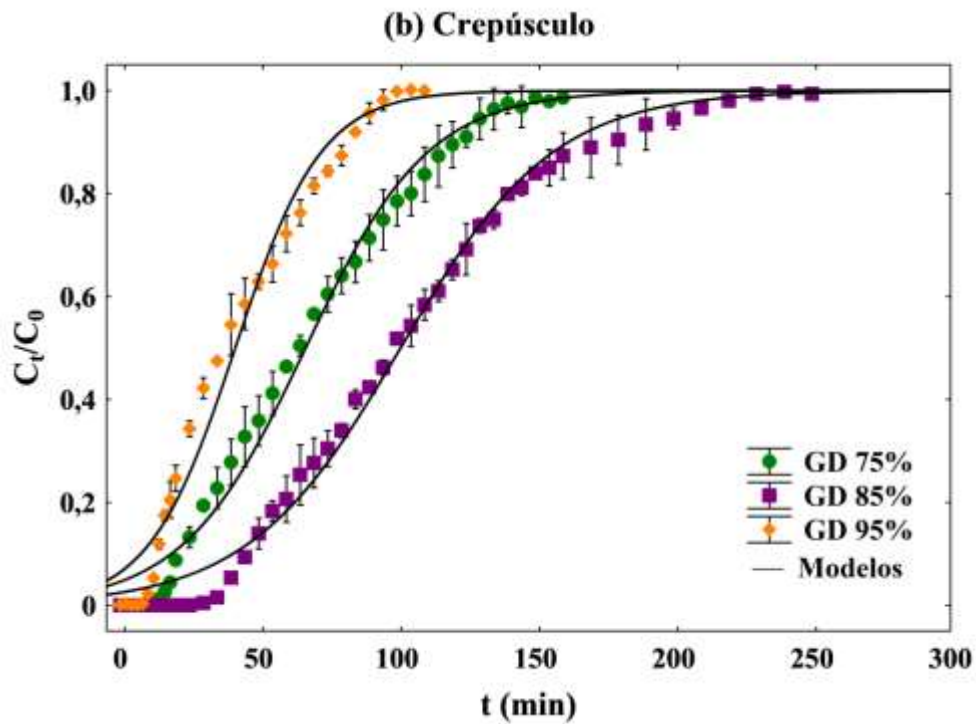


Figura 20 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com QTS_{GD}.



5.4.2 Efeito da altura da coluna e concentração do corante

A altura da coluna e a concentração do corante são parâmetros de desempenho da adsorção em leito fixo que estão associados ao adsorvente contido na coluna e ao gradiente de concentração do corante, respectivamente (AUTA; HAMEED, 2014; MITTAL; MITTAL; KURUP, 2006). Ensaios de adsorção do corante tartrazina foram realizados em coluna de leito fixo empacotada com quitosana GD85 em diferentes alturas de coluna (10, 20 e 30 cm) e concentrações iniciais de corante (50, 100 e 150 mg L⁻¹) e demais condições operacionais: pH = 3,0, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$. As curvas de ruptura estão apresentadas nas Figuras 21 a 23, e os dados fornecidos pelas mesmas estão apresentados na Tabela 12.

Com base nos dados apresentados, o desempenho do leito fixo melhorou quando a altura do leito foi aumentada de 10 para 30 cm. O tempo de ruptura (t_b) e o tempo de exaustão (t_e) aumentaram com o aumento da altura do leito. Isso ocorreu porque a massa de quitosana está associada à altura do leito, resultando em uma longa distância para que a solução de corante atinja a saída do leito. Além disso, o percentual de remoção de corante $R(\%)$ aumentou devido à quantidade de quitosana ter sido maior nos leitos maiores.

Figura 21 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 10 cm.

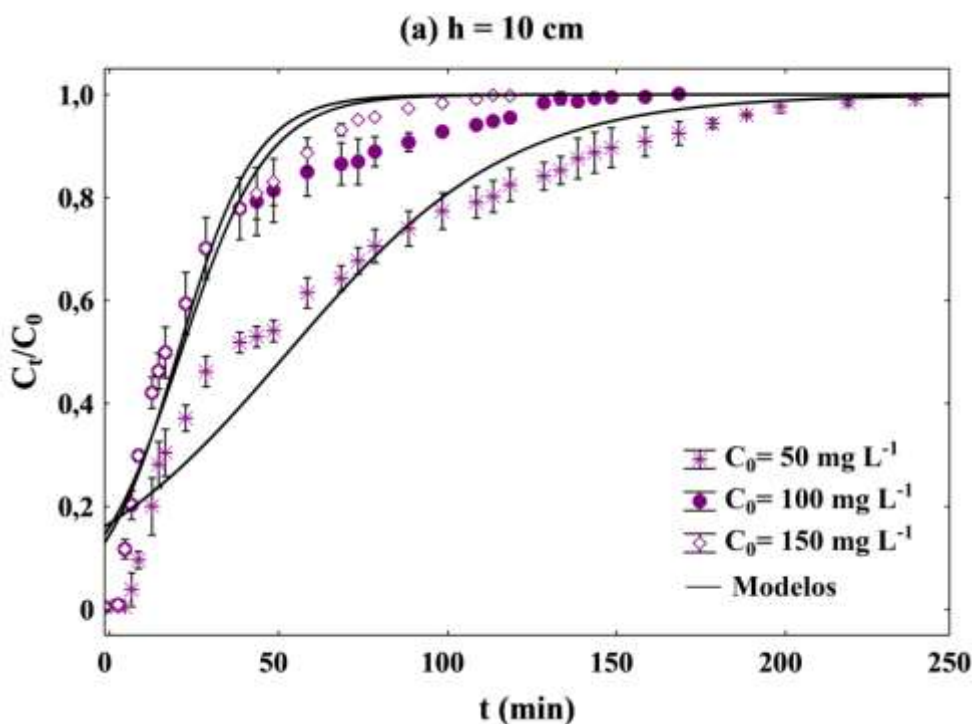


Figura 22 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 20 cm.

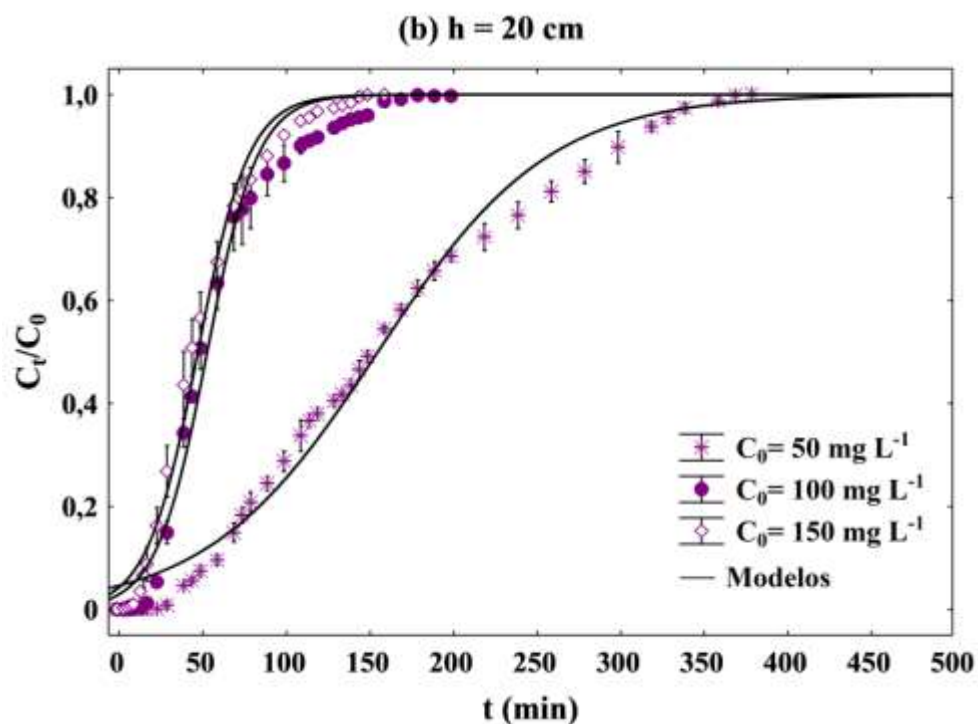


Figura 23 – Curvas de ruptura da adsorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em coluna altura de 30 cm.

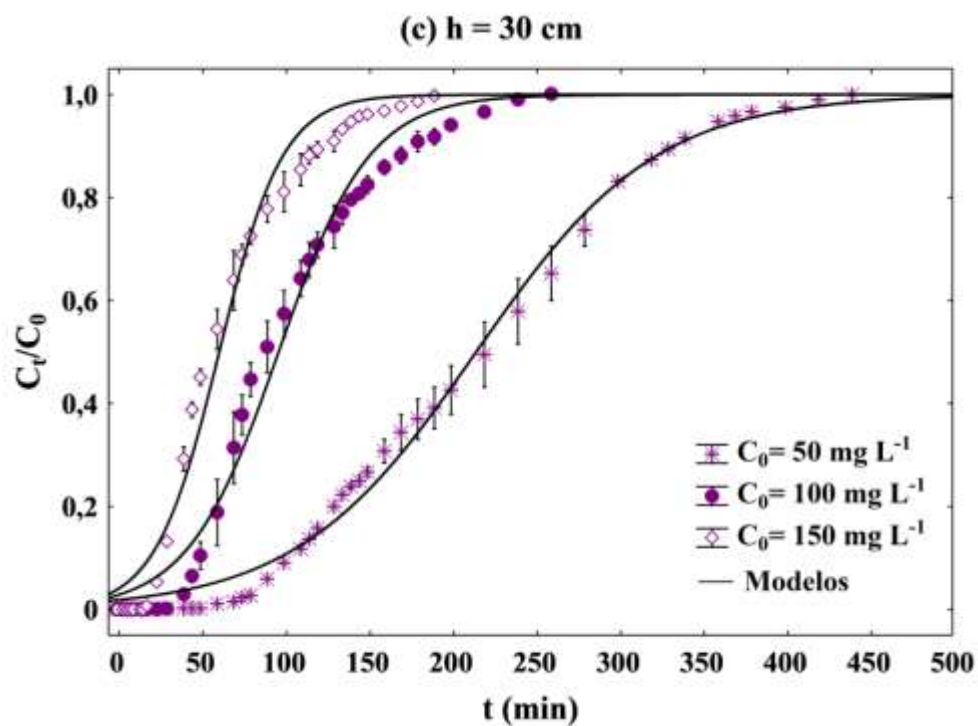


Tabela 12 – Condições e parâmetros para adsorção do corante tartrazina em coluna de leito fixo em diferentes GD, alturas da coluna e concentrações iniciais de corante.

GD (%)	<i>h</i> (cm)	<i>C</i>₀ (mg L⁻¹)	<i>t</i>_b (min)*	<i>t</i>_e (min)*	<i>m</i>_{ad} (mg)*	<i>q</i>_{eq} (mg g⁻¹)*	<i>R</i> (%)*
75	20	100	14 ± 2	95 ± 5	23,1 ± 0,8 ^d	33,4 ± 1,2 ^d	35,6 ± 2,8 ^c
85	10	50	8 ± 2	190 ± 10	15,5 ± 2,0 ^d	51,8 ± 6,8 ^c	25,9 ± 3,4 ^d
85	10	100	6 ± 2	115 ± 5	11,5 ± 0,3 ^f	38,3 ± 2,0 ^e	18,3 ± 2,5 ^e
85	10	150	6 ± 2	75 ± 5	18,8 ± 0,6 ^{de}	62,8 ± 2,1 ^{bc}	21,2 ± 0,4 ^{de}
85	20	50	45 ± 5	330 ± 10	41,2 ± 0,5 ^b	68,7 ± 0,9 ^{ab}	43,4 ± 0,6 ^b
85	20	100	24 ± 2	135 ± 5	29,7 ± 1,8 ^c	49,5 ± 2,0 ^d	30,7 ± 0,9 ^{cd}
85	20	150	16 ± 2	110 ± 5	38,6 ± 3,9 ^b	64,4 ± 6,5 ^{ac}	32,2 ± 3,2 ^{cd}
85	30	50	90 ± 5	370 ± 10	53,4 ± 4,1 ^a	59,4 ± 4,6 ^{ac}	50,4 ± 1,7 ^a
85	30	100	45 ± 5	200 ± 10	49,4 ± 2,0 ^a	54,9 ± 2,2 ^c	38,0 ± 1,5 ^{bc}
85	30	150	24 ± 2	145 ± 5	49,3 ± 1,7 ^a	54,8 ± 1,9 ^c	34,6 ± 1,2 ^{cf}
95	20	100	3 ± 1	70 ± 5	14,7 ± 0,7 ^{ef}	21,3 ± 1,1 ^e	29,0 ± 2,9 ^{df}

*Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05). Condições operacionais (pH = 3,0; Q = 5 mL min⁻¹ e T = 293 K).

As Figuras 21 e 22 mostram que as curvas de ruptura para a concentração de 100 e 150 mg L⁻¹ tiveram um comportamento muito semelhante. No entanto, os valores de *m*_{ad} e *q*_{eq} são ligeiramente maiores na concentração de 150 mg L⁻¹, como mostrado na Tabela 12. Além disso, nesta concentração foram observados tempos de ruptura e exaustão menores (menor área acima da curva), como mostrado nas Figuras 21, 22 e 23. Este fato pode ser atribuído à maior força motriz para superar a resistência de transferência de massa (SUGASHINI; BEGUN, 2013).

Através das curvas de ruptura para as concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹ verificou-se que a diminuição na concentração de corante proporcionou valores mais elevados de *m*_{ad}, *q*_{eq} e *R*(%), mostrados na Tabela 12. Este efeito é atribuído às menores quantidades de corante na coluna para a mesma massa do adsorvente (AUTA; HAMMED, 2014; SUGASHINI; BEGUN, 2013). Nas curvas de ruptura para a concentração de 50 e 150 mg L⁻¹ verificou-se que os valores *m*_{ad}, *q*_{eq} e *R*(%) foram semelhantes. Nesse caso, parece haver uma compensação entre o tempo total de fluxo e a concentração inicial que contribuiu para esses

resultados. A Figura 23 mostra que as curvas de ruptura foram distintas e a concentração inicial de corante teve pouca influência nos resultados de m_{ad} e q_{eq} .

Na Tabela 12, o melhor resultado em relação à massa total de corante adsorvido (m_{ad}) e ao percentual de remoção $R(\%)$ para adsorção do corante tartrazina em leito fixo foi para a altura do leito de 30 cm e concentração de corante de entrada de 50 mg L^{-1} . Ahmad e Hameed (2010) investigaram a adsorção em leito fixo do corante preto reativo usando carvão ativado granular (concentração de corante de entrada de 100 mg L^{-1} , altura do leito de 8 cm e vazão de 10 mL min^{-1}), e os autores encontraram uma massa total de corante adsorvido de 86,5 mg. Com base na literatura citada, observou-se que a adsorção em leito fixo utilizando quitosana GD85 revestida em esferas de vidro é uma alternativa para o tratamento contínuo de efluentes aquosos contendo corantes.

5.4.3 Efeito do pH e da vazão alimentação da solução de corante

O pH da solução aquosa é um parâmetro importante no processo de adsorção utilizando quitosana. Em baixos valores de pH, os íons H^+ na solução protonam os grupos NH_2 da quitosana levando à formação de $(\text{NH}_3)^+$ (DOTTO et al., 2017). Outro parâmetro importante para adsorção em coluna de leito fixo é a vazão de alimentação. Quando esta é inadequada, geralmente muito alta, reduz o tempo de permanência do adsorbato na coluna, levando a uma rápida saturação e uso insatisfatório da coluna de adsorção (AUTA; HAMEED, 2014). Ensaio de adsorção do corante crepúsculo foram realizados em coluna de leito fixo empacotada com quitosana de diferentes GD (75, 85 e 95%). Em cada GD foi verificado o efeito do pH (3,0 e 6,0) e da vazão (3 e 5 mL min^{-1}) da solução de corante. As demais condições operacionais foram: $h = 20 \text{ cm}$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$. As curvas de ruptura estão apresentadas nas Figuras 24 a 26, e os dados fornecidos pelas mesmas estão apresentados na Tabela 13.

As Figuras 24 a 26 mostram o efeito pronunciado do pH nas curvas de ruptura. Em pH 3,0, o tempo de ruptura e exaustão tardio resultou em uma utilização eficiente da coluna e, conseqüentemente, em uma melhor capacidade de adsorção do corante. Além disso, pode-se observar que a mudança de pH 3,0 para pH 6,0 afetou as curvas de ruptura. Em pH mais alto, a inclinação da curva de avanço é mais acentuada, com menor tempo de ruptura (Tabela 13).

O leito fixo preenchido com esferas recobertas com quitosana GD75 expressou um t_b , embora este fosse pequeno ($t = 4 \text{ min}$). Nos casos sem t_b , altas concentrações foram

observadas na saída da coluna. No tempo zero ($C_t, 0$), sendo estes 22 e 42 mg L⁻¹, para o leito fixo preenchido com esferas recobertas com quitosana GD85 e GD95, respectivamente. Este fato pode ser explicado pelas características de protonação da quitosana e interação com o corante, em pH 6, os grupos amino são menos protonados. Considerando que, o principal mecanismo de interação entre a quitosana e o corante aniônico é a interação eletrostática entre as cargas opostas, as condições ácidas são mais favoráveis à adsorção. Com base nos dados apresentados nas Figuras 24 a 26 e na Tabela 13, pode-se observar que as curvas de ruptura tornam-se menos íngremes com a diminuição da vazão de alimentação. Quando utilizada coluna mpacotada com esferas recobertas com quitosana GD85, os valores de m_{ad} e q_{eq} foram maiores na menor vazão. Este fato se deve ao maior tempo de contato entre o adsorvente adsorbato, que proporciona maior captação do corante na coluna (HUSSEIN, 2014). Assim, a capacidade máxima da coluna foi de 75,5 mg g⁻¹, com quitosana GD85, pH 3,0 e vazão de 3 mL min⁻¹. Em vista dos resultados obtidos para o recobrimento das esferas e seu desempenho na adsorção em coluna de leito fixo verificou-se que a quitosana com GD85 mostrou-se mais adequada para tal aplicação.

Figura 24 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 75%.

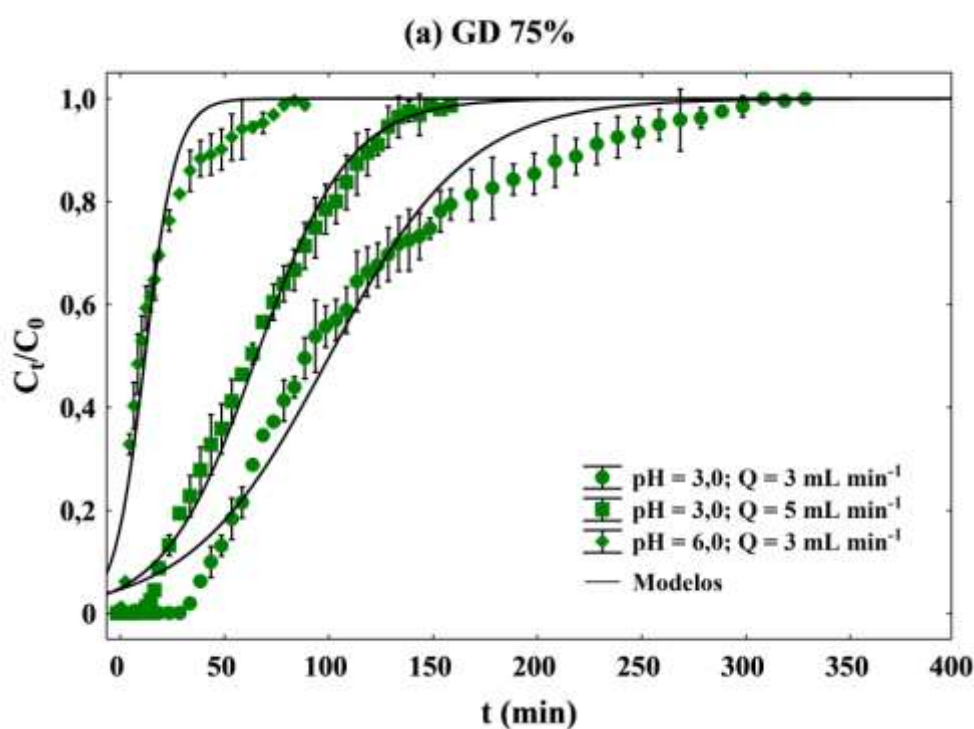


Figura 25 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 85%.

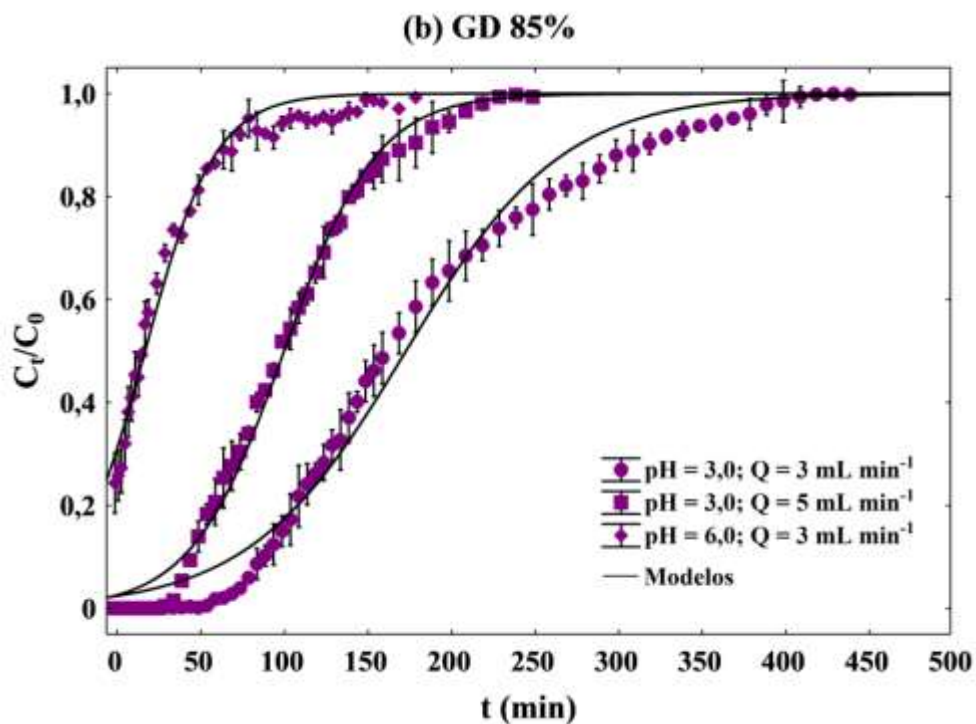


Figura 26 – Curvas de ruptura da adsorção do corante crepúsculo em esferas recobertas com quitosana GD 95%.

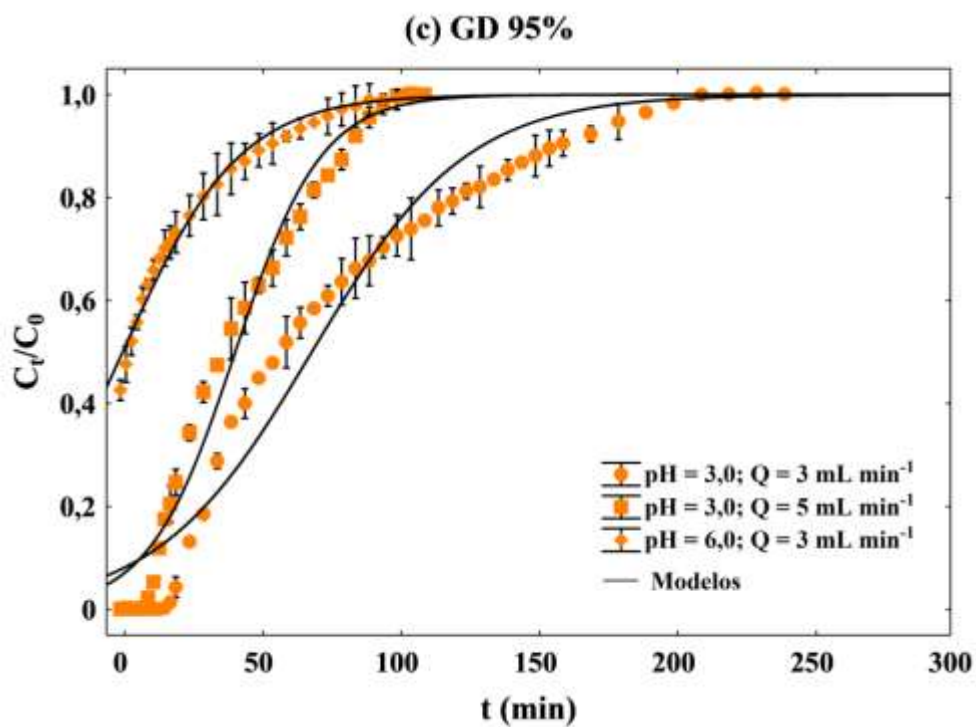


Tabela 13 – Condições e parâmetros para adsorção do corante crepúsculo em coluna de leito fixo em diferentes graus de desacetilação, pHs e vazões.

GD (%)	pH	Q (mL min ⁻¹)	t_b (min)*	t_e (min)*	m_{ad} (mg)*	q_{eq} (mg g ⁻¹)*	R (%)*
75	3	5	18 ± 2	130 ± 5	34,1 ± 0,7 ^c	60,5 ± 1,3 ^c	44,0 ± 1,3 ^a
75	3	3	40 ± 5	260 ± 10	33,3 ± 0,7 ^c	59,0 ± 1,3 ^c	34,7 ± 1,0 ^b
75	6	3	4 ± 2	70 ± 5	5,5 ± 0,1 ^f	9,8 ± 0,2 ^{ef}	21,7 ± 1,2 ^c
85	3	5	40 ± 5	200 ± 10	51,2 ± 1,2 ^b	70,5 ± 1,6 ^b	42,7 ± 1,6 ^a
85	3	3	80 ± 5	370 ± 10	54,9 ± 1,2 ^a	75,5 ± 1,7 ^a	43,6 ± 1,0 ^a
85	6	3	-	105 ± 5	8,5 ± 0,2 ^e	11,8 ± 0,3 ^e	16,8 ± 0,9 ^d
95	3	5	12 ± 2	90 ± 5	21,5 ± 0,4 ^d	40,3 ± 0,8 ^d	41,1 ± 2,0 ^a
95	3	3	25 ± 5	180 ± 10	22,5 ± 0,4 ^d	42,1 ± 0,8 ^d	32,7 ± 1,4 ^b
95	6	3	-	70 ± 5	4,6 ± 0,1 ^f	8,7 ± 0,2 ^f	15,4 ± 0,8 ^d

*Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05).

5.4.4 Efeito da técnica de recobrimento

A técnica de recobrimento de partículas tem influência sobre a quantidade e a distribuição dos sólidos aderidos sobre as partículas. As esferas recobertas com quitosana através das técnicas *dip coating* e *casting* foram aplicadas na adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo nas seguintes condições experimentais: altura da coluna de 10 cm, concentração inicial do corante de 75 mg L⁻¹, vazão de 5 mL min⁻¹ e temperatura de 293 K. As curvas de ruptura para a adsorção do corante vermelho 40 em diferentes pHs (pH 3 e 6) estão apresentadas nas Figuras 27 e 28, e os valores de massa total adsorvida, capacidade de adsorção e percentual de remoção do corante estão apresentados na Tabela 14.

Pode-se observar nas Figuras 27 e 28, que as curvas de ruptura, em sua maioria, apresentaram um formato sigmoide, característico das mesmas. Embora os tempos de ruptura tenham sido muito baixos (inferiores a 10 min) ou inexistentes. Como a vazão de alimentação, a concentração inicial do corante e a altura da coluna foram mantidas constantes, os resultados podem ser atribuídos ao tipo de adsorvente utilizado na coluna. Desta forma, para os ensaios com os adsorventes C1 a C4, ficou nítida a similaridade das curvas de ruptura em que foi

Figura 27 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 3, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana, C1 a C4.

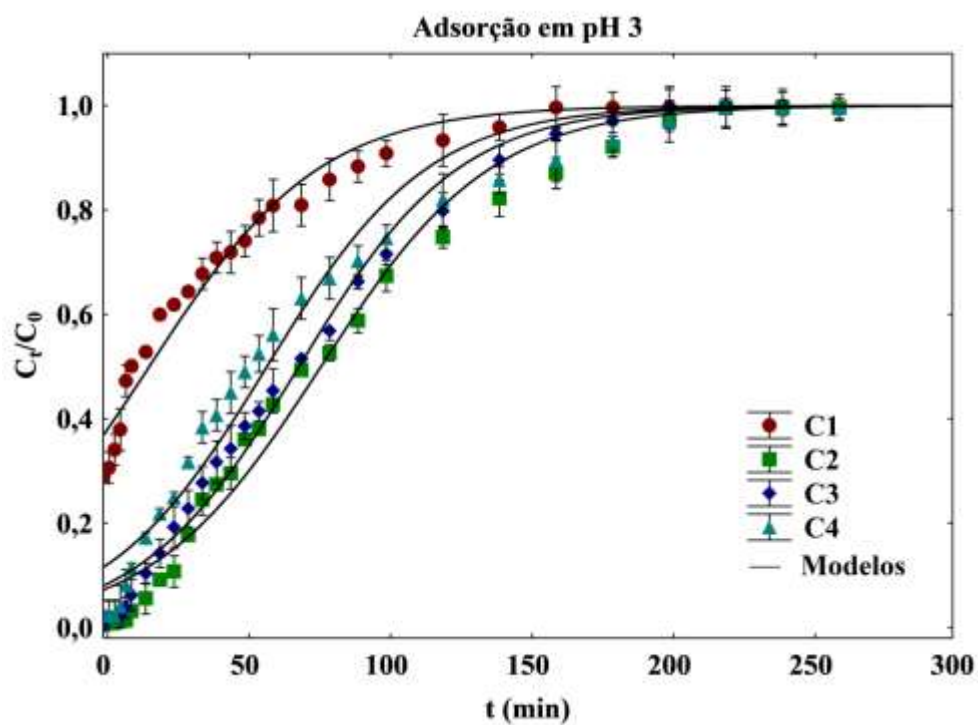
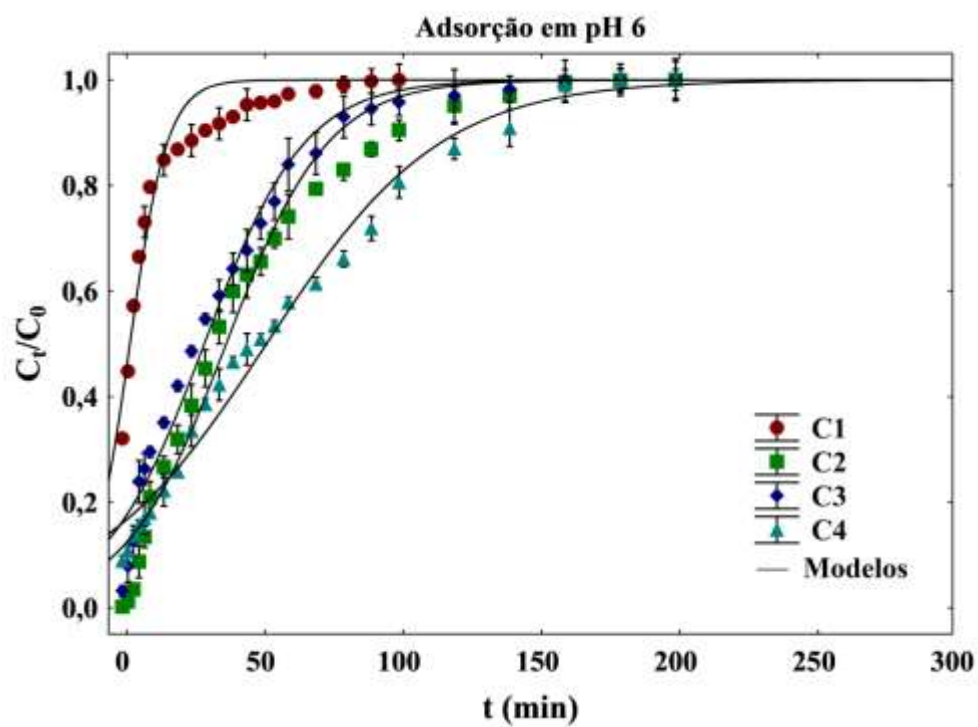


Figura 28 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 6, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana, C1 a C4.



utilizada a técnica *casting* (ensaios C2, C3 e C4), em que se nota que a curva de ruptura se tornou menos íngreme e o tempo até a saturação do adsorvente foi maior. Este comportamento é refletido nos valores de massa de corante adsorvida na coluna, conforme Tabela 14. Pode-se observar que a m_{ad} quase triplica (na adsorção em condições ácidas) e triplica (na adsorção em condições básicas) com a mudança da técnica *dip coating* para a *casting*. Este fato pode ser atribuído a massa de adsorvente presente na coluna. Para uma mesma altura, em C1 estão disponíveis 300 mg de adsorvente, enquanto nos demais ensaios (C2 a C4) tem-se 600mg de adsorvente. Desta forma, quanto maior a massa de adsorvente, maior a captação de corante.

Tabela 14 – Parâmetros da adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas por quitosana através das técnicas *dip coating* e *casting*.

Ads*	m_{ad} (mg) **		q_{eq} (mg g ⁻¹) **		R(%)**	
	pH 3	pH 6	pH 3	pH 6	pH 3	pH 6
C1	12,1 ± 0,3	3,6 ± 0,1	44,9 ± 5,3	13,4 ± 1,6	18,1 ± 1,8	10,8 ± 0,9
C2	31,4 ± 0,4	16,4 ± 0,3	56,4 ± 6,4	29,5 ± 3,4	35,0 ± 2,9	24,5 ± 2,6
C3	27,6 ± 0,3	12,9 ± 0,3	48,5 ± 4,3	22,7 ± 2,0	33,6 ± 3,1	19,3 ± 2,0
C4	25,9 ± 0,4	21,7 ± 0,3	43,6 ± 1,8	37,0 ± 1,5	28,6 ± 2,3	32,4 ± 3,5

*Ads: adsorvente; **Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05); , C1: técnica *dip coating*; C2 a C4: técnica *casting*.

5.4.5 Efeito da modificação da quitosana

A modificação da quitosana através de modificação é um fator que pode trazer vantagens na adsorção devido às características químicas da cianoguanidina. As esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina (ensaios C5 a C8) através da técnica *casting* foram aplicadas na adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo. A massa de adsorvente contida na coluna (125 g de esferas recobertas) foi de 300 mg para os ensaios C5 e C6, 100 mg para o ensaio C7 e 700 mg para o ensaio C8. As condições experimentais foram altura da coluna de 10 cm, concentração inicial do corante de 75 mg L⁻¹, vazão de 5 mL min⁻¹ e temperatura de 293 K. As curvas de ruptura para a adsorção do corante vermelho 40 em diferentes pHs (pH 3 e 6) estão apresentadas na Figura 29 e 30, e os valores

de massa total adsorvida, capacidade de adsorção e percentual de remoção do corante estão apresentados na Tabela 15.

Figura 29 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 3, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina, C5 a C8.

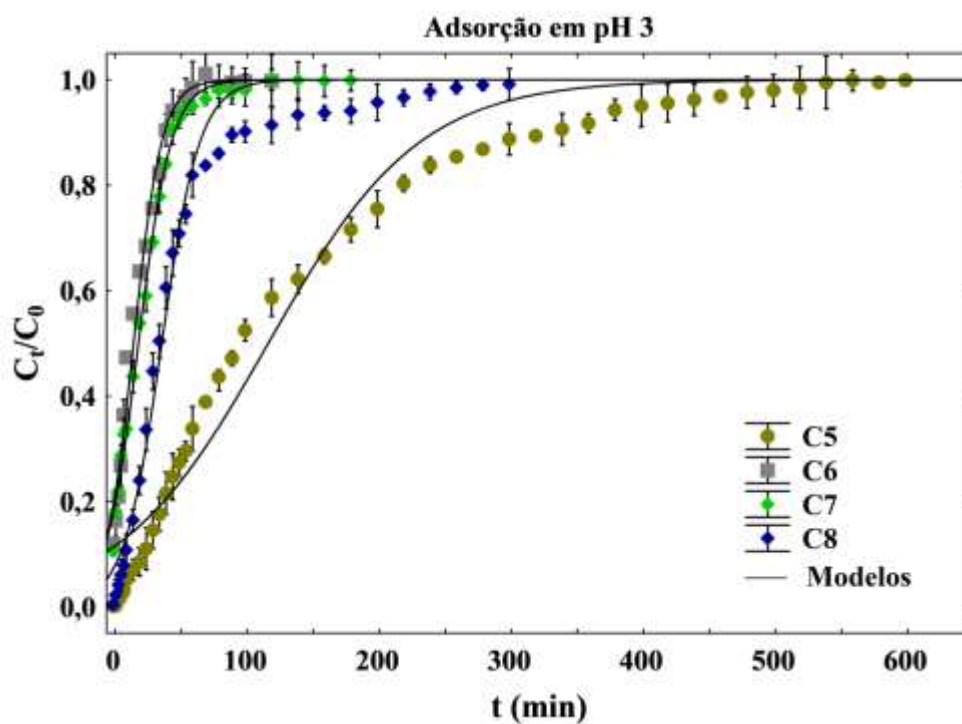


Figura 30 – Curvas de ruptura da adsorção em pH 6, do corante vermelho 40 por esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina, C5 a C8.

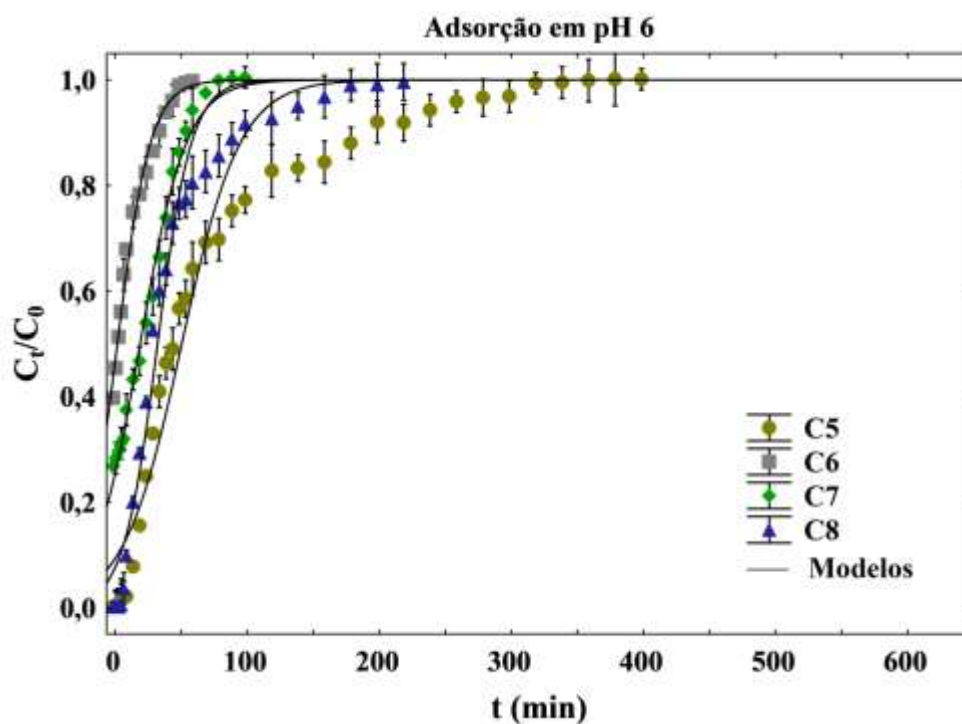


Tabela 15 – Parâmetros da adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas (técnica *casting*) por quitosana modificada.

Ads*	m_{ad} (mg) **		q_{eq} (mg g ⁻¹) **		$R(\%)$ **	
	pH 3	pH 6	pH 3	pH 6	pH 3	pH 6
C5	51,9 ± 0,6	27,2 ± 0,8	81,3 ± 3,8	42,7 ± 2,5	23,9 ± 0,9	21,4 ± 0,9
C6	6,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1	10,6 ± 0,8	6,1 ± 0,4	20,1 ± 2,1	18,9 ± 1,6
C7	8,0 ± 0,2	9,0 ± 0,1	78,3 ± 9,5	87,7 ± 12,0	24,0 ± 2,9	26,9 ± 3,2
C8	18,2 ± 0,4	15,9 ± 0,4	24,6 ± 2,9	21,6 ± 2,7	17,3 ± 1,1	21,4 ± 1,9

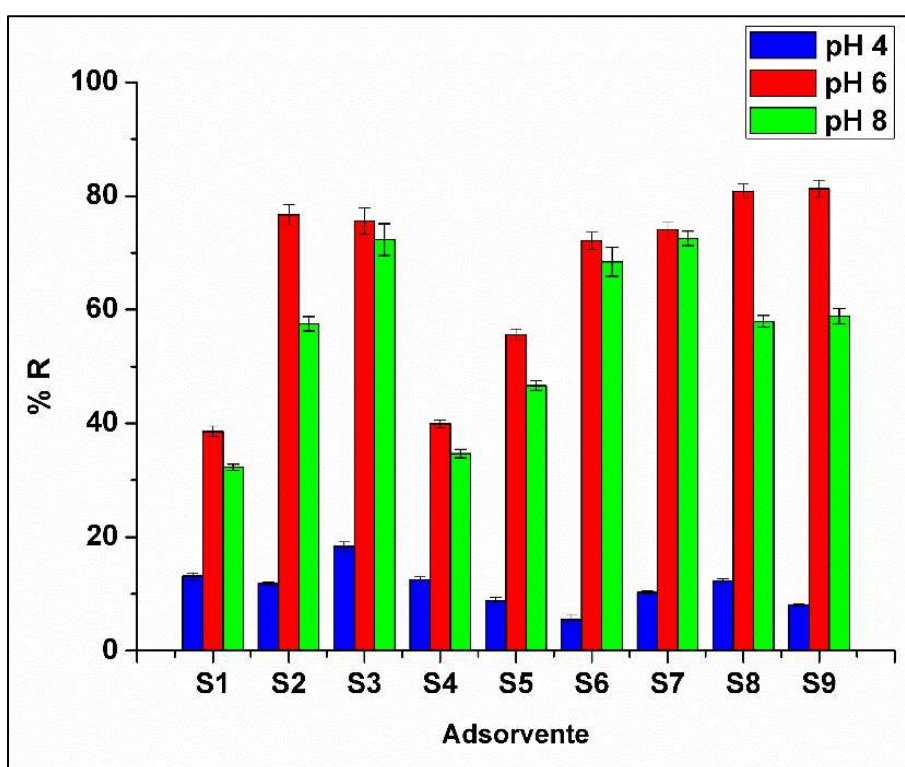
*Ads: adsorvente; **Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05).

Pode-se observar o mesmo comportamento em ambos os valores de pH, em que os tempos de exaustão obedecem a ordem: C5 >> R8 > R7 > R6. Para a massa de corante adsorvida, os valores obtidos seguem esta mesma ordem, conforme pode ser visto na Tabela 15. Com relação aos ensaios C5 e C6, a massa de corante adsorvida foi de 52 mg e 7 mg (em condições ácidas), e de 27 mg e 4 mg (em condições básicas), respectivamente. Em ambos os casos houve uma queda em torno de sete vezes no valor da massa adsorvida. Este fato pode ser atribuído ao agente coagulante utilizado no recobrimento das esferas, pois a presença de cloreto de cálcio e seu auxiliar alginato de sódio pode ter causado efeito negativo, diminuindo a capacidade de adsorção das esferas recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina. Por outro lado, pode-se observar em C7, uma curva muito similar a C6 (Figuras 29 e 30) e baixos valores de m_{ad} (Tabela 15). No entanto, a capacidade de adsorção foi a mais alta em pH 6, em torno de 88 mg g⁻¹, e teve o segundo maior valor em pH 3, com 78 mg g⁻¹. Este fato é atribuído a relação entre a menor massa de adsorvente (100 mg) em relação a massa de corante adsorvida, conforme expressa Equação 15. Além disso, pode-se observar com os resultados no ensaio C8 que a maior quantidade de cianoguanidina modificada com quitosana no recobrimento não contribuiu para melhorar a capacidade de adsorção. Gonçalves, Dotto e Pinto (2015) demonstraram o potencial da quitosana modificada com cianoguanidina na forma de pó para adsorção de corantes ácidos em batelada, utilizando 25 mg de adsorvente, chegaram a uma capacidade de adsorção de 138 e 186 mg g⁻¹ para os corantes alimentícios azul brilhante e amarelo crepúsculo, respectivamente.

5.4.6 Efeito das blendas de quitosana/*Spirulina sp.*

A quitosana e a *Spirulina sp.* são adsorventes que tem suas melhores capacidades adsorptivas em valores de pH distintos. Com isso, a utilização de blendas de quitosana/*Spirulina sp.* podem ter a possibilidade de atuação em uma maior extensão de pH. Ensaio em batelada foram realizados a fim de verificar o efeito do pH (4, 6 e 8) sobre o percentual de remoção dos corantes vermelho 40 e azul de metileno, pelas esferas recobertas com *Spirulina sp.* provenientes dos ensaios S1 a S9, conforme podem ser verificados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Remoção do corante azul de metileno em diferentes valores de pH.

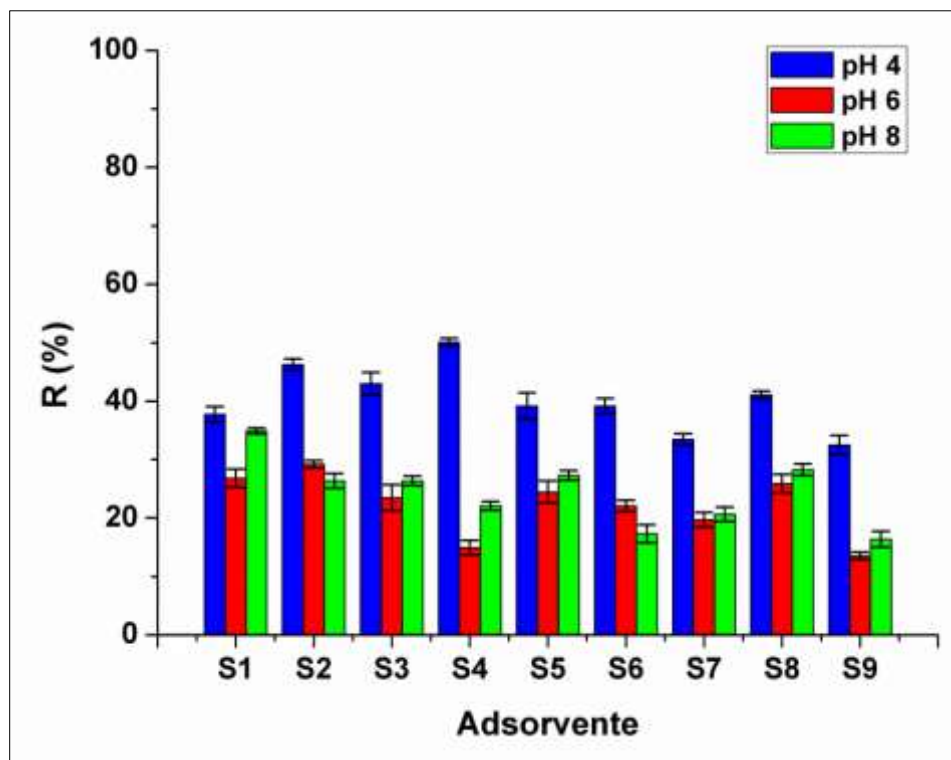


Através da Figura 31 pode-se observar que a adsorção do corante azul de metileno por esferas recobertas com *Spirulina sp.* atingiu altos percentuais de remoção em pH 6 e pH 8. Em meio alcalino, o corante azul de metileno se encontra como uma molécula neutra podendo interagir com os numerosos grupos presentes na superfície da *Spirulina sp.*. Enquanto em pH 4, o percentual de remoção do corante ficou abaixo de 20% para todas as composições de recobrimento com *Spirulina sp.*. Este fato pode ser atribuído a repulsão entre as cargas positivas que o corante e a *Spirulina sp.* apresentam em meio ácido. Dentre as

composições que merecem destaque estão S2, S8 e S9, que removeram cerca de 80% do corante da solução em pH 6; enquanto as composições S3, S6 e S7 tiveram percentuais de remoção em torno dos 70% em pH 6 e pH 8.

Com relação ao efeito dos componentes de cada recobrimento, pode-se destacar que as adições de plastificantes e surfactantes causaram efeito benéfico sobre o percentual de remoção. Comparando as composições S1 (sem plastificante), S4 (sorbitol) e S7 (glicerol), pode-se verificar que a adição de sorbitol manteve o $R\%$ e a adição de glicerol melhorou o $R\%$. Em contrapartida, as adições de ambos os surfactantes melhoraram o $R\%$, como pode ser visto comparando as composições S1 (sem surfactante), S2 (tween 80) e S3 (estearato de magnésio). Ao verificar o comportamento da adsorção, quando os recobrimentos que possuíam plastificante e surfactante, pode-se verificar que sorbitol (ensaio S4, S5 e S6) interagiu melhor com estearato de magnésio (S6), e o glicerol (ensaio S7, S8 e S9) teve mesmo comportamento com ambos os surfactantes (S8 e S9). Desta forma, pode-se inferir que as composições com glicerol deram maior versatilidade ao recobrimento e sua aplicação na adsorção.

Através da Figura 32 pode-se observar que a adsorção do corante vermelho 40 em esferas recobertas com *Spirulina sp.* apresentou os melhores resultados em pH 4, onde o percentual de remoção variou de 30 a 50%. Em meio ácido, o corante vermelho 40 encontra-se com carga negativa podendo interagir com grupamentos da *Spirulina sp.* que apresentem carga contrária, como os grupos OH, NH₂, C=O e COO que são protonados em condições ácidas. Quando as adsorções ocorreram em pH 6 e pH 8, as remoções do corante ficaram abaixo dos 30%, com exceção da composição S1 que atingiu 35% de remoção. Este fato pode ser explicado pela desprotonação dos grupos sulfonados do corante vermelho 40 em meio básico, dificultando as interações químicas entre o corante e grupamentos presentes na *Spirulina sp.*. Com relação ao efeito da composição dos recobrimentos, pode-se verificar que as adições de plastificantes (S4 e S7) e de surfactantes (S2 e S3) melhoraram o percentual de remoção comparado à composição S1 (somente biomassa). O percentual de remoção para a composição S4 se destaca em pH 4, isso pode estar associado à presença de sorbitol na composição das esferas recobertas. O sorbitol apresenta vários grupos -OH que podem ser protonados em meio ácido, auxiliando assim na adsorção do corante que tem carga negativa em meio ácido. Ao comparar as adsorções de S2 e S3 com S1, observa-se o efeito positivo do surfactante, uma vez que este reduz a coesão entre as moléculas, permitindo assim uma melhor interação com o líquido que circunda as esferas recobertas.

Figura 32 – Remoção do corante vermelho 40 em diferentes valores de pH.

Para a aplicação das blendas na adsorção em coluna de leito fixo foi necessário escolher uma composição de recobrimento com *Spirulina sp.* (S1 a S9) que tenha exibido bons resultados nos percentuais de recobrimento, e bons percentuais de remoção. De acordo com este critério, a melhor composição de recobrimento com *Spirulina sp.* foi a S7. As esferas recobertas com *Spirulina sp.* (ensaio S7) e blendas de quitosana/*Spirulina sp.* QTS_{BS} (ensaios B1, B2 e B3) foram aplicadas na adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho 40 em coluna de leito fixo. A massa de adsorvente contida na coluna (125 g de esferas recobertas) foi de 980 mg para os ensaios S7, 340 mg para o ensaio B1, 600 mg para o ensaio B2 e 700 mg para o ensaio B3. As condições experimentais foram: altura da coluna de 10 cm, concentração inicial do corante de 100 mg L⁻¹, vazão de 3 mL min⁻¹ e temperatura de 293 K. As curvas de ruptura para a adsorção do corante azul de metileno (pH 8) e vermelho 40 (pH 4) estão apresentadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente, e os valores de massa total adsorvida, capacidade de adsorção e percentual de remoção do corante estão apresentados na Tabela 16.

Através das curvas de ruptura para a adsorção dos corantes azul de metileno (Figura 33) e vermelho 40 (Figura 34), podemos observar um comportamento bem distinto

Figura 33 – Curvas de ruptura para a adsorção em pH 8, do corante azul de metileno em esferas recobertas com *Spirulina sp.* e com blenda de quitosana/*Spirulina sp.* (QTS_{BS}).

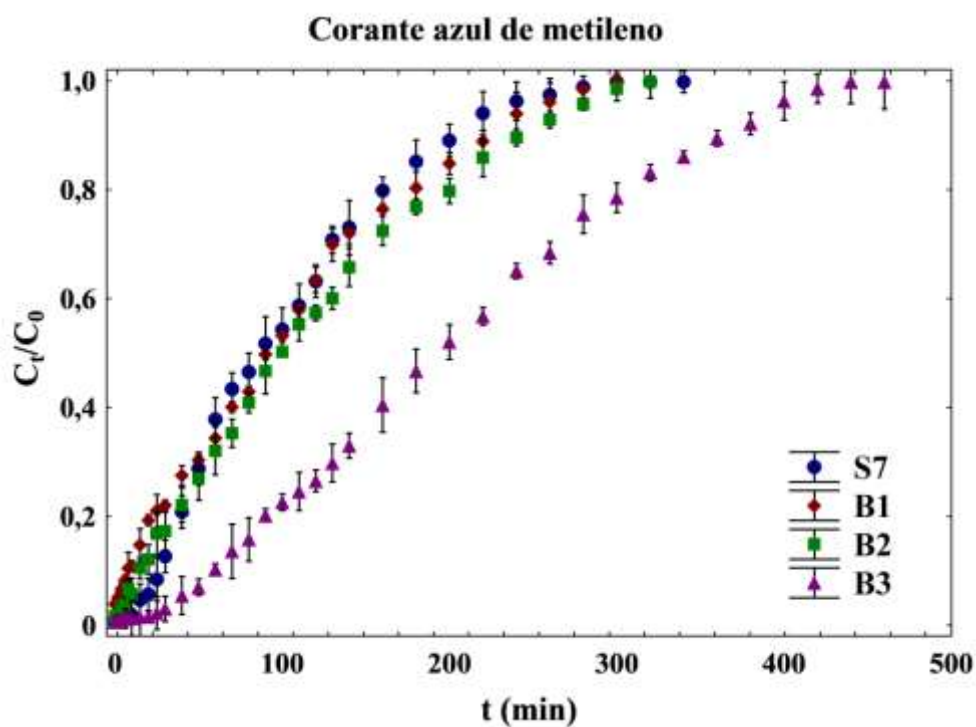
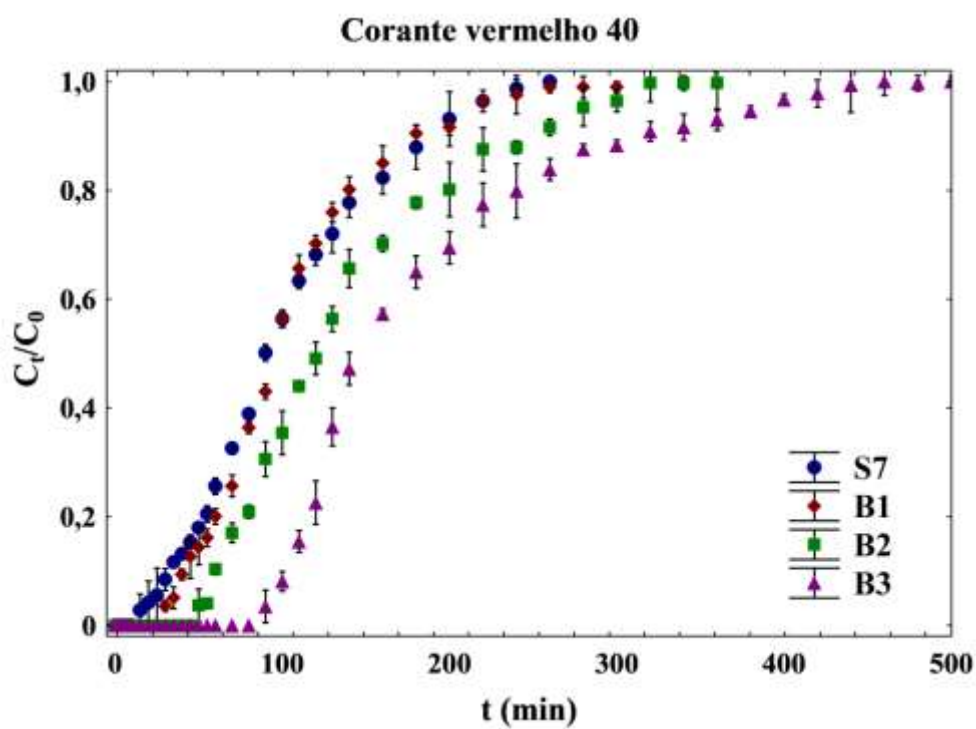


Figura 34 – Curvas de ruptura para a adsorção em pH 4, do corante vermelho 40 em esferas recobertas com *Spirulina sp.* e com blenda de quitosana/*Spirulina sp.* (QTS_{BS}).



entre os corantes. A adsorção do corante azul de metileno teve baixos tempos de ruptura (t_b) e exibiu uma curva com formato mais alongado, ou seja, o tempo até a saturação foi maior (t_e).

Enquanto, na adsorção do corante vermelho 40 observa-se que os tempos de ruptura foram maiores e as curvas tiveram declividades menores, fazendo com que estejam mais próximas da idealidade, mostrando que saturação da coluna de leito fixo foi mais rápida. Em contrapartida, pode-se salientar um ponto em comum nas curvas de ruptura dos dois corantes, que foi o melhor desempenho da coluna de leito fixo quando empacotada com esferas recobertas com blendas de quitosana/*Spirulina sp.* (ensaio B3). A Tabela 16 mostra os tempos de ruptura (t_b) e exaustão (t_e), a massa total de corante adsorvido na coluna (m_{ad}), a capacidade de adsorção do corante no equilíbrio (q_{eq}) e o percentual de remoção do corante da solução ($R\%$) para adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho 40 em coluna de leito fixo.

Tabela 16 – Parâmetros da adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho 40 em coluna de leito fixo empacotado com esferas recobertas por *Spirulina sp.* e QTS_{BS}.

*Ads	t_b (min)	t_e (min)	m_{ad} (mg)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	$R(\%)$
Corante azul de metileno, pH 8					
S7	20 ± 5	220 ± 20	30,2 ± 0,1 ^e	30,8 ± 0,2 ^e	31,6 ± 2,0 ^d
B1	4 ± 2	260 ± 20	30,7 ± 0,1 ^e	89,4 ± 2,2 ^a	36,7 ± 2,5 ^c
B2	8 ± 2	280 ± 20	34,5 ± 0,1 ^d	58,2 ± 2,1 ^d	38,4 ± 2,4 ^c
B3	40 ± 10	400 ± 20	60,2 ± 0,1 ^a	86,5 ± 1,6 ^a	45,7 ± 2,0 ^a
Corante vermelho 40, pH 4					
S7	25 ± 5	220 ± 20	30,0 ± 0,1 ^e	30,5 ± 0,2 ^e	41,8 ± 3,4 ^b
B1	35 ± 5	220 ± 20	30,5 ± 0,1 ^e	88,9 ± 1,8 ^a	36,5 ± 2,5 ^c
B2	55 ± 5	280 ± 20	40,6 ± 0,2 ^c	68,5 ± 2,2 ^c	39,7 ± 2,2 ^c
B3	90 ± 10	380 ± 20	54,2 ± 0,3 ^b	77,8 ± 1,5 ^b	37,7 ± 1,4 ^c

*Ads: adsorvente; **Média ± desvio padrão (n = 3); Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05).

Podemos observar na Tabela 16 que o tempo de ruptura chegou aos maiores valores para as adsorções dos corantes azul de metileno e vermelho 40 com a coluna preenchida com esferas recobertas pela blenda B3. Este fato pode estar associado à quantidade de quitosana presente na blenda. Em esferas recobertas com *Spirulina sp.* (S7) tem-se os mesmos tempos de ruptura e exaustão, e além destes parâmetros observa-se que a massa de corante adsorvida e a capacidade de adsorção foram iguais (p>0,05) para ambos os

corantes. Enquanto nas blendas, à medida que a massa de quitosana aumentava os tempos de ruptura, exaustão e massas de corantes adsorvidas também aumentavam.

Além disso, podemos verificar através das curvas de ruptura apresentadas na Figuras 33 e 34, e dos valores para os parâmetros de adsorção t_b , t_e e m_{ad} , que o comportamento das esferas recobertas com *Spirulina sp.* (S7) se assemelha ao das esferas recobertas com a blenda B1 ($p>0,05$). Já com relação ao valor da capacidade de adsorção dos corantes no equilíbrio, esta chegou a cerca de 90 mg g⁻¹ para a blenda B1 e cerca de 30 mg g⁻¹ para a *Spirulina sp.* S7. Estes valores são decorrentes da relação inversamente proporcional da capacidade de adsorção com a massa de adsorvente. Os percentuais de remoção dos corantes ficaram entre 30 a 45%. Estes valores normalmente são baixos por levarem em consideração o tempo de operação até a saturação. Diante destes resultados, pode-se salientar que esferas recobertas com QTS_{BS} foram eficazes como adsorvente de corantes aniônicos e catiônicos, conseguindo ampliar a faixa de pH de atuação das esferas recobertas com QTS_{GD} e QTS_{MC}.

5.5 MODELOS DE ADSORÇÃO DINÂMICA

Diversos modelos empíricos são reportados na literatura a fim de descrever os dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo, como os modelos Adam's-Bohart, Bed-depth-service-time, Thomas e Yoon-Nelson. Sendo os modelos de Thomas e Yoon-Nelson os mais utilizados para descrever o desempenho do processo de adsorção em coluna de leito fixo (AHMED; HAMEED, 2018; CHATTERJEE et al., 2018).

O modelo de Thomas assume o comportamento de fluxo pistonado no leito, e usa isoterma de Langmuir para o equilíbrio (THOMAS, 1944). O modelo de Yoon-Nelson baseia-se no pressuposto de que a taxa de decréscimo de adsorção para cada molécula de adsorbato é proporcional à de adsorção e à curva de ruptura (YOON; NELSON, 1984). Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson são dados pelas Equações 9 e 10 (no capítulo de Revisão). Estes modelos foram utilizados para representar as curvas de ruptura deste estudo.

As Figuras 19 a 30 mostram os ajustes dos modelos para as curvas de ruptura experimentais na adsorção dos corantes tartrazina e crepúsculo, sob as condições operacionais utilizadas em coluna de leito fixo. Os parâmetros dinâmicos dos modelos são mostrados nas Tabelas 17 e 18 para a adssorção dos corantes tartrazina e crepúsculo, respectivamente. Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$) e os baixos valores de erro relativo médio (EMR <10,0%) demonstraram que ambos os modelos dinâmicos apresentaram bons

Tabela 17 – Condições experimentais e constantes do Modelo de Thomas para a adsorção do corante tartrazina (condições operacionais: pH = 3,0, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$) e do corante crepúsculo (condições operacionais: $h = 20 \text{ cm}$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$).

Modelo de Thomas					
Corante	GD (%)	h (cm)	$C_0 (\text{mg L}^{-1})$	$k_{Th}^* (\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_e^* (\text{mg g}^{-1})$
Tartrazina	75	20	100	$0,74 \pm 0,02$	$35,7 \pm 0,8$
	85	10	50	$0,61 \pm 0,06$	$49,9 \pm 4,9$
	85	10	100	$0,78 \pm 0,13$	$43,6 \pm 7,3$
	85	10	150	$0,58 \pm 0,08$	$61,5 \pm 8,6$
	85	20	50	$0,39 \pm 0,02$	$67,7 \pm 2,9$
	85	20	100	$0,60 \pm 0,02$	$49,3 \pm 1,4$
	85	20	150	$0,44 \pm 0,03$	$64,0 \pm 3,8$
	85	30	50	$0,37 \pm 0,02$	$61,3 \pm 1,7$
	85	30	100	$0,38 \pm 0,02$	$56,7 \pm 3,0$
	85	30	150	$0,35 \pm 0,03$	$54,8 \pm 4,2$
	95	20	100	$0,96 \pm 0,03$	$22,1 \pm 0,5$
	GD (%)	pH	$Q (\text{mL min}^{-1})$	$k_{Th}^* (\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_e^* (\text{mg g}^{-1})$
Crepúsculo	75	3	5	$0,45 \pm 0,02$	$61,7 \pm 2,4$
	75	3	3	$0,30 \pm 0,02$	$57,1 \pm 3,2$
	75	6	3	$1,35 \pm 0,21$	$8,3 \pm 1,3$
	85	3	5	$0,36 \pm 0,01$	$71,7 \pm 2,1$
	85	3	3	$0,21 \pm 0,01$	$74,6 \pm 3,0$
	85	6	3	$0,48 \pm 0,03$	$8,0 \pm 0,4$
	95	3	5	$0,64 \pm 0,04$	$41,4 \pm 2,7$
	95	3	3	$0,36 \pm 0,02$	$41,6 \pm 2,9$
	95	6	3	$0,47 \pm 0,02$	$4,7 \pm 0,2$

*Média $\pm$ desvio padrão (n = 3).

Tabela 18 – Condições experimentais e constantes do Modelo de Yoon – Nelson para a adsorção do corante tartrazina nas condições operacionais de pH = 3,0, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$; e do corante crepúsculo nas condições operacionais de $h = 20 \text{ cm}$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 293\text{K}$).

Modelo de Yoon – Nelson						
Corante	GD (%)	h (cm)	$C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$k_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (min)}$	$\tau_{(exp)} \text{ (min)}$
Tartrazina	75	20	100	$0,074 \pm 0,002$	43 ± 1	45 ± 4
	85	10	50	$0,030 \pm 0,003$	55 ± 5	45 ± 5
	85	10	100	$0,078 \pm 0,013$	23 ± 4	20 ± 2
	85	10	150	$0,087 \pm 0,012$	22 ± 3	20 ± 2
	85	20	50	$0,020 \pm 0,001$	156 ± 7	155 ± 5
	85	20	100	$0,060 \pm 0,002$	59 ± 2	55 ± 4
	85	20	150	$0,066 \pm 0,004$	49 ± 3	50 ± 5
	85	30	50	$0,019 \pm 0,001$	215 ± 6	210 ± 10
	85	30	100	$0,037 \pm 0,002$	97 ± 5	90 ± 5
	85	30	150	$0,053 \pm 0,004$	61 ± 5	55 ± 5
	95	20	100	$0,096 \pm 0,003$	26 ± 1	28 ± 4
	GD (%)	pH	$Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}$	$k_{YN}^* \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\tau^* \text{ (min)}$	$\tau_{(exp)}^* \text{ (min)}$
Crepúsculo	75	3	5	$0,045 \pm 0,002$	67 ± 3	65 ± 5
	75	3	3	$0,030 \pm 0,002$	102 ± 6	90 ± 5
	75	6	3	$0,135 \pm 0,021$	14 ± 2	12 ± 2
	85	3	5	$0,036 \pm 0,001$	101 ± 3	100 ± 5
	85	3	3	$0,021 \pm 0,001$	174 ± 7	170 ± 10
	85	6	3	$0,048 \pm 0,003$	18 ± 1	18 ± 2
	95	3	5	$0,064 \pm 0,004$	42 ± 3	40 ± 5
	95	3	3	$0,036 \pm 0,002$	69 ± 5	60 ± 5
	95	6	3	$0,047 \pm 0,002$	8 ± 1	4 ± 2

*Média $\pm$ desvio padrão (n = 3).

ajustes para representar os dados experimentais. Os valores do parâmetro q_e estimados pelo modelo de Thomas para as curvas de ruptura foram próximos aos valores experimentais, dentro do desvio padrão do valor experimental. Assim, o modelo Thomas pode ser usado para prever alguns dos dados experimentais. Por outro lado, o tempo necessário para 50% de adsorção do modelo Yoon-Nelson (τ) apresentou boa concordância com o valor experimental (τ_{exp}). Desta forma, o modelo Yoon-Nelson foi adequado para representar as curvas de ruptura deste estudo.

Os dados da adsorção do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo foram ajustados aos modelos de Thomas e Yoon-Nelson (Figuras 31 a 34) através de regressão não linear de C_0/C_t versus t . Em que C_0/C_t é a razão entre as concentrações de corante inicial e no tempo t . Os parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson para a adsorção do corante vermelho 40 nos diferentes tipos de esferas recobertas (Ensaio C1 a C8) estão apresentados nas Tabelas 19 e 20. Os modelos tiveram um bom ajuste aos dados experimentais devido aos altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e baixos valores de ($EMR < 15\%$). Além disso, a mudança nas condições de pH afetou o comportamento das constantes cinéticas de Thomas e Yoon-Nelson.

De forma geral, verificou-se que com a mudança na condição de acidez do adsorbato, a cinética da adsorção pode ocorrer mais rápida, mais lenta ou se manter constante em diferentes valores de pH. Este comportamento pode ser acompanhado através dos valores das constantes de Thomas e Yoon-Nelson. Além disso, verificou-se que estas constantes afetaram diretamente nos demais parâmetros dos modelos, na capacidade de adsorção no equilíbrio do modelo de Thomas e no tempo para avanço de 50% do adsorbato no modelo de Yoon-Nelson.

Assim pode-se verificar de forma mais específica que na aplicação dos adsorventes C1, C2, C3 e C5 a mudança do pH 3 para 6 levou a um aumento nas constantes de Thomas e Yoon-Nelson, com uma adsorção mais rápida em pH 6, a capacidade de adsorção e o tempo para avanço de 50% do adsorbato foram menores neste pH. Para os adsorventes C4 e C8, os valores do K_{Th} e K_{YN} não foram afetados pela mudança de pH, com isso a capacidade de adsorção e o tempo para avanço de 50% do adsorbato foram a mesma ($p > 0,05$) em ambos os pHs. Em contrapartida, para os adsorventes C6 e C7 pode-se notar que a mudança do pH 3 para 6 levou a uma diminuição na constante de Thomas e de Yoon-Nelson, com uma cinética de adsorção mais lenta em pH 6, q_e e τ mantiveram-se constantes em ambos os valores de pH, (como observado em C7), ou decresceram com a mudança de pH (como observado em C6).

Tabela 19 – Parâmetros do Modelo de Thomas para a adsorção do corante vermelho 40 nos diferentes tipos de esferas recobertas.

Modelo de Thomas			
Adsorvente	k_{Th} *(mL mg⁻¹ min⁻¹)	q_e * (mg g⁻¹)	$q_{e(exp)}$ * (mg g⁻¹)
Adsorção em pH 3			
C1	0,443 ± 0,031	22,3 ± 1,1	44,9 ± 5,3
C2	0,443 ± 0,030	51,8 ± 6,0	56,4 ± 6,4
C3	0,471 ± 0,026	45,6 ± 3,9	48,5 ± 4,3
C4	0,469 ± 0,040	37 ± 1,6	43,6 ± 1,8
C5	0,233 ± 0,018	69,1 ± 3,8	81,3 ± 3,8
C6	1,254 ± 0,081	9,1 ± 0,5	10,6 ± 0,8
C7	1,073 ± 0,035	69,8 ± 9,1	78,3 ± 9,5
C8	0,928 ± 0,070	18,7 ± 2,1	24,6 ± 2,9
Adsorção em pH 6			
C1	1,979 ± 0,400	3,6 ± 0,5	13,4 ± 1,6
C2	0,725 ± 0,060	25,2 ± 2,8	29,5 ± 3,4
C3	0,735 ± 0,045	19,5 ± 1,5	22,7 ± 2,0
C4	0,424 ± 0,021	33,3 ± 1,1	37,0 ± 1,5
C5	0,601 ± 0,075	30,6 ± 1,8	42,7 ± 2,5
C6	1,063 ± 0,063	1,8 ± 0,2	6,1 ± 0,4
C7	0,760 ± 0,027	74,4 ± 9,1	87,7 ± 12,0
C8	1,038 ± 0,108	17,1 ± 2,0	21,6 ± 2,7

*Média ± desvio padrão (n = 3).

Os modelos e dados experimentais fornecem informações a respeito do comportamento dos adsorventes em diferentes pHs, possibilitando ao pesquisador a escolha do melhor adsorvente dependendo da sua necessidade. Se for necessário um adsorvente estável em ambos os valores de pH, os adsorventes C4, C7 e C8 são boas escolhas. Se for possível realizar um escolha independente do pH, a melhor opção é aplicação de C5 em

condição ácida pois apresentou a melhor capacidade de adsorção pelo modelo de Thomas, o maior tempo até avanço de 50% do adsorbato pelo modelo de Yoon-Nelson, além disso, experimentalmente este recobrimento foi o que teve a maior massa de corante adsorvida e maior capacidade de adsorção.

Tabela 20 – Parâmetros do Modelo de Yoon-Nelson para a adsorção do corante vermelho 40 nos diferentes tipos de esferas recobertas.

Modelo de Yoon Nelson			
Adsorvente	k_{YN}^* (min⁻¹)	τ^* (min)	$\tau_{(exp)}^*$ (min)
Adsorção em pH 3			
C1	0,033 ± 0,002	16 ± 1	10 ± 5
C2	0,033 ± 0,002	77 ± 1	75 ± 5
C3	0,035 ± 0,002	69 ± 1	65 ± 5
C4	0,035 ± 0,003	58 ± 1	55 ± 5
C5	0,018 ± 0,001	117 ± 2	100 ± 10
C6	0,094 ± 0,006	15 ± 1	15 ± 5
C7	0,080 ± 0,003	19 ± 1	20 ± 5
C8	0,070 ± 0,005	37 ± 1	35 ± 5
Adsorção em pH 6			
C1	0,148 ± 0,030	3 ± 1	4 ± 2
C2	0,054 ± 0,004	37 ± 1	35 ± 5
C3	0,055 ± 0,003	28 ± 1	30 ± 5
C4	0,032 ± 0,002	52 ± 1	50 ± 5
C5	0,045 ± 0,006	52 ± 1	50 ± 5
C6	0,080 ± 0,005	3 ± 1	4 ± 2
C7	0,057 ± 0,002	20 ± 1	25 ± 5
C8	0,078 ± 0,008	34 ± 1	30 ± 5

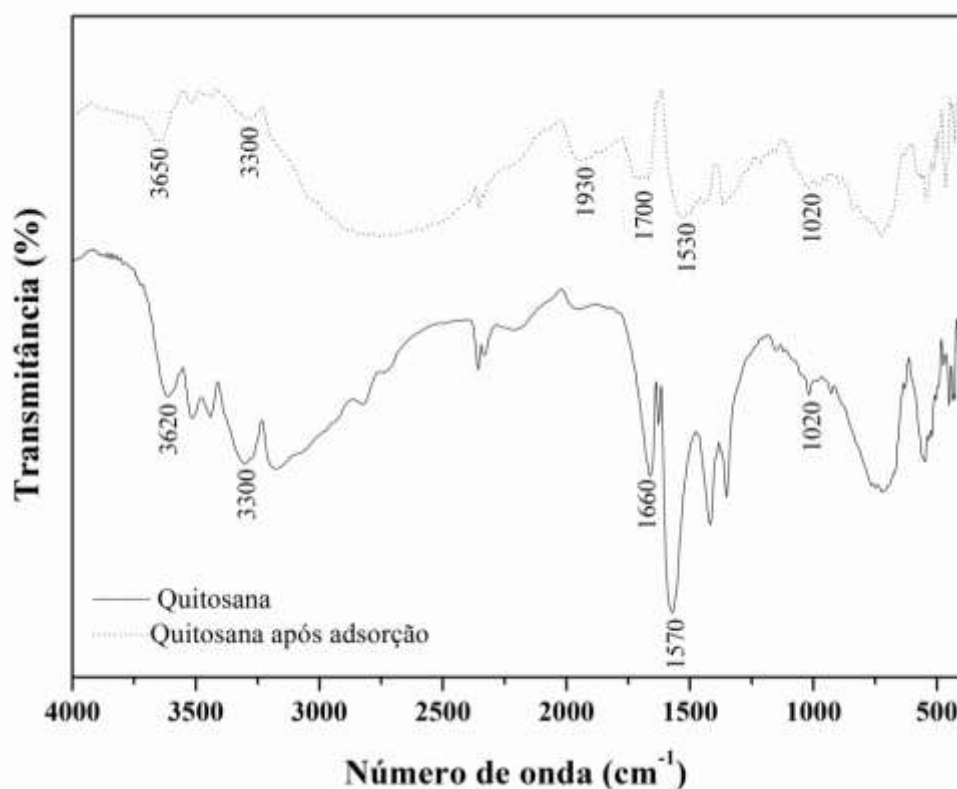
*Média ± desvio padrão (n = 3).

5.6 QUALIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO

A presença dos corantes na superfície das esferas recobertas foi verificada através das análises de FTIR e EDS. Após o processo de adsorção, as esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}) e com quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}) foram submetidas à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme mostram as Figuras 35 e 36. Enquanto as esferas recobertas com blendas de quitosana e *Spirulina sp.* (QTS_{BS}) foram submetidas a espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, conforme mostra a Figura 37.

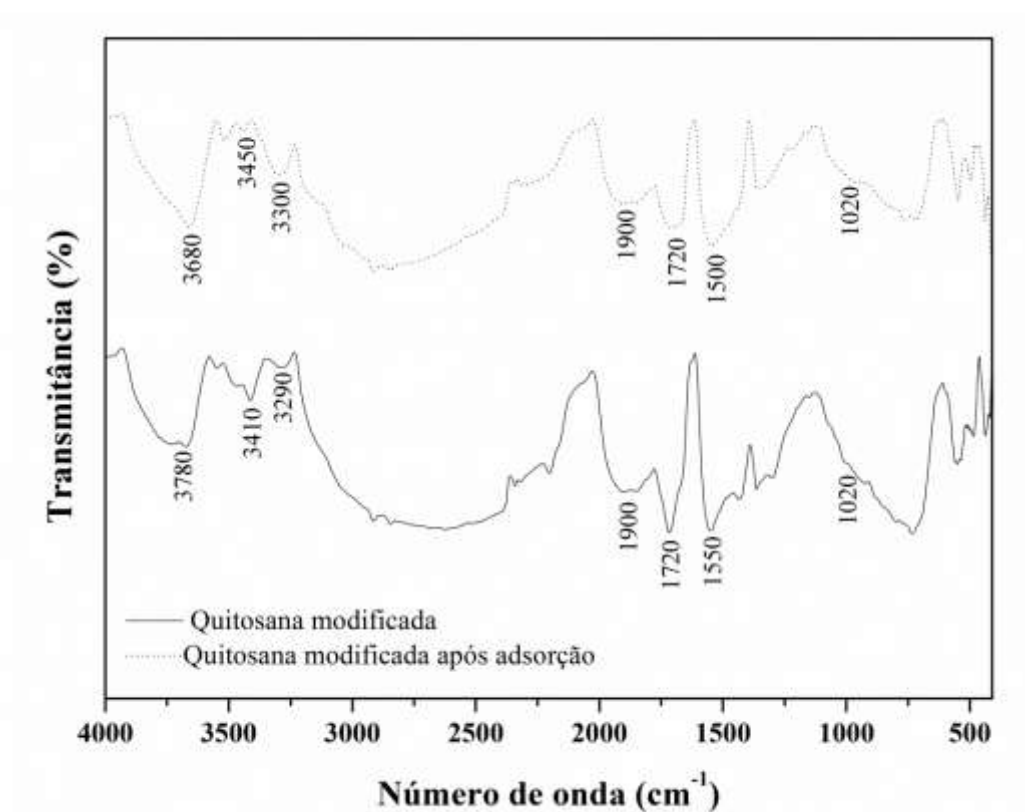
A Figura 35 apresenta os espectros das películas quitosana antes e após o processo de adsorção. Pode-se verificar na Figura 35 que a banda em 3620 cm^{-1} , característica de ligações N–H da quitosana sofre um deslocamento para 3650 cm^{-1} após a adsorção. Os trechos axiais de amidas C=O associadas da quitosana estão representados pela banda em 1660 cm^{-1} . Após a adsorção, a posição da banda foi alterada para 1700 cm^{-1} , caracterizando uma amida N-substituída. Além destas, o alongamento de C–N relacionado à amida observado em 1570 cm^{-1} no espectro da quitosana sofreu um deslocamento para 1530 cm^{-1} .

Figura 35 – Espectros de FTIR da quitosana antes e após a adsorção do corante vermelho 40.



A Figura 36, corresponde aos espectros das películas de quitosana modificada antes e após o processo de adsorção. Pode-se observar na Figura 36, que as bandas 3780 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} e 3290 cm^{-1} , as quais correspondem a ligações N–H da quitosana modificada sofreram pequenas alterações para 3680 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , no espectro de quitosana modificada após a adsorção. Salienta-se ainda que a quitosana modificada apresentou uma banda em 1550 cm^{-1} correspondente a deformação angular de -NH_2 . Após a adsorção, esta banda sofreu um deslocamento de cerca de 50 cm^{-1} para frequência mais baixa. A banda em 1500 cm^{-1} é característica da vibração do anel de benzeno ($\text{C}=\text{C}$) presente no corante vermelho 40. Desta forma, as alterações verificadas nos espectros das películas de quitosana e quitosana modificada indicam as interações com o corante vermelho 40.

Figura 36 – Espectros de FTIR da quitosana modificada antes e após a adsorção do corante vermelho 40.

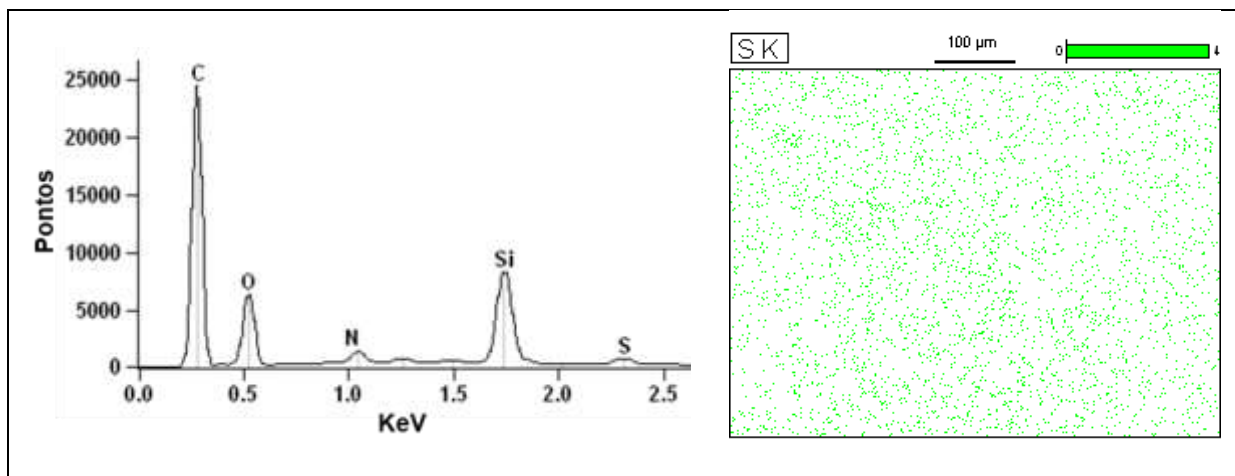


A esquerda da Figura 37 mostra o espectro elemental (EDS) da superfície das esferas recobertas com blenda de quitosana/*Spirulina sp.* (QTS_{BS} – ensaio B3) adsorvidas com os corantes (a) vermelho 40 e (b) azul de metileno. A direita da Figura 37 está exposta a distribuição do elemento enxofre sobre a superfície das esferas recobertas. De acordo com a Figura 37 pode-se verificar que os elementos identificados em maior proporção foram

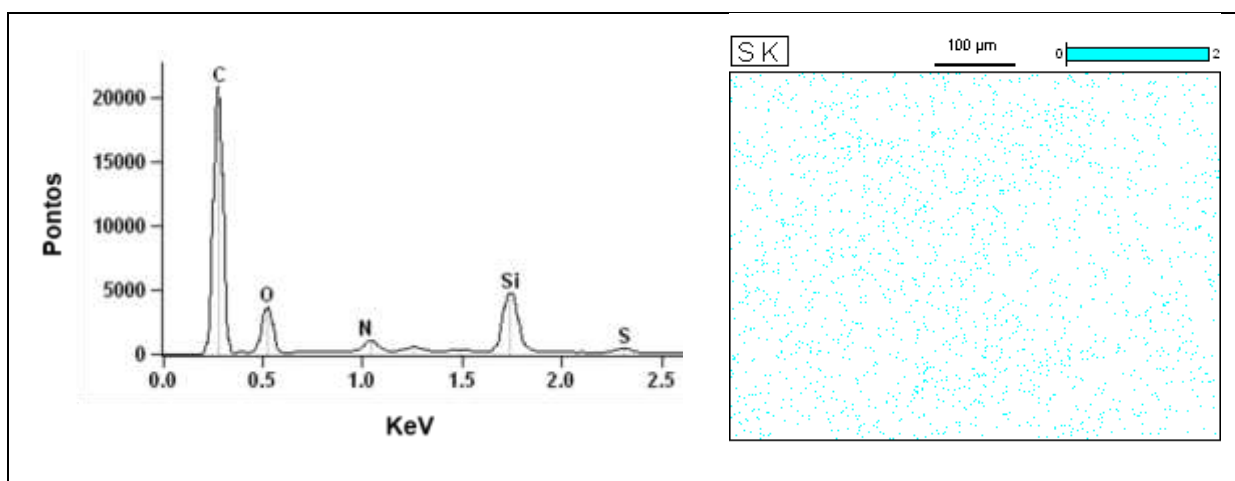
carbono, oxigênio e silício. O oxigênio e o silício são elementos relacionados com a composição do vidro (unidades tetraédricas de Si–O–Si). A presença dos elementos carbono e oxigênio está relacionada com os grupamentos de hidroxilas, carboxilas, aldeídos e cetonas presentes na biomassa da *Spirulina sp.*. Enquanto o carbono e nitrogênio caracterizam a presença do biopolímero quitosana. Além destes, pode-se notar a presença do elemento enxofre no espectro e sua distribuição está exposta a direita da Figura 37. Este elemento é proveniente das moléculas dos corantes vermelho 40 e azul de metileno, o que confirma a presença dos corantes adsorvidos na superfície do recobrimento.

Figura 37 – EDS das esferas recobertas com blenda de quitosana/*Spirulina sp.* (QTS_{BS}) adsorvidas com os corantes: (a) vermelho 40 e (b) azul de metileno

(a) EDS e distribuição do enxofre



(b) EDS e distribuição do enxofre



5.7 DESSORÇÃO E REGENERAÇÃO DA COLUNA

A cinética de dessorção traz informações referentes à interação entre o adsorvente–adsorbato e a rapidez com que a dessorção ocorre. No entanto, a dessorção é dependente do tipo de eluente e de sua concentração. Para a adsorção realizada com quitosana, o eluente mais comumente utilizado é o hidróxido de sódio (RÊGO et al., 2013; VIEIRA et al., 2014). Diferentes concentrações de NaOH (0,1; 0,25; 0,5 mol L⁻¹) foram utilizadas na dessorção dos corantes tartrazina e crepúsculo adsorvidos em quitosana GD85 aderida em esferas Tipo A. As cinéticas de dessorção e percentuais de remoção dos corantes tartrazina e crepúsculo estão apresentadas nas Figuras 38 e 39.

Pode-se verificar através das Figuras 38 e 39 que a dessorção dos corantes da quitosana aderida nas esferas teve uma cinética rápida. Nos primeiros 20 min, o percentual de dessorção ficou em torno de 85% para as concentrações mais altas de NaOH. Além disso, a dessorção foi favorecida com o aumento da concentração do eluente. O percentual de remoção passou de 66,0% para 98,0% com o aumento da concentração do eluente de 0,1 para 0,5 mol L⁻¹ na dessorção do corante tartrazina. Enquanto na dessorção do corante crepúsculo, observou-se que este sofreu menos influencia com a mudança de concentração do eluente, pois 0,1 mol L⁻¹ NaOH foi suficiente para remover 84% do corante crepúsculo das esferas recobertas com quitosana. Desta forma, a regeneração do leito foi realizada com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ em quatro ciclos de adsorção-dessorção do corante tartrazina. As curvas de ruptura dos ciclos estão apresentadas na Figura 40, seguidas pelos ensaios de eluição. Os dados fornecidos pelas curvas estão apresentados na Tabela 21. As condições operacionais foram: altura da coluna de 30 cm, vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹, temperatura de 293K, solução de corante de 100 mg L⁻¹.

Tabela 21 – Parâmetros dos ciclos de adsorção-dessorção do corante tartrazina na coluna empacotada com esferas recobertas por quitosana GD85.

Ciclos	t_b (min)	t_e (min)	% Remoção	q_{eq} (mg g ⁻¹)	% Eluição
1º	45	200	36,3	52,4	-
2º	45	200	34,9	48,5	92,6
3º	40	170	34,0	45,3	86,5
4º	40	145	33,8	43,1	82,3

Figura 38 – Cinéticas de dessorção do corante tartrazina em solução de NaOH de diferentes concentrações.

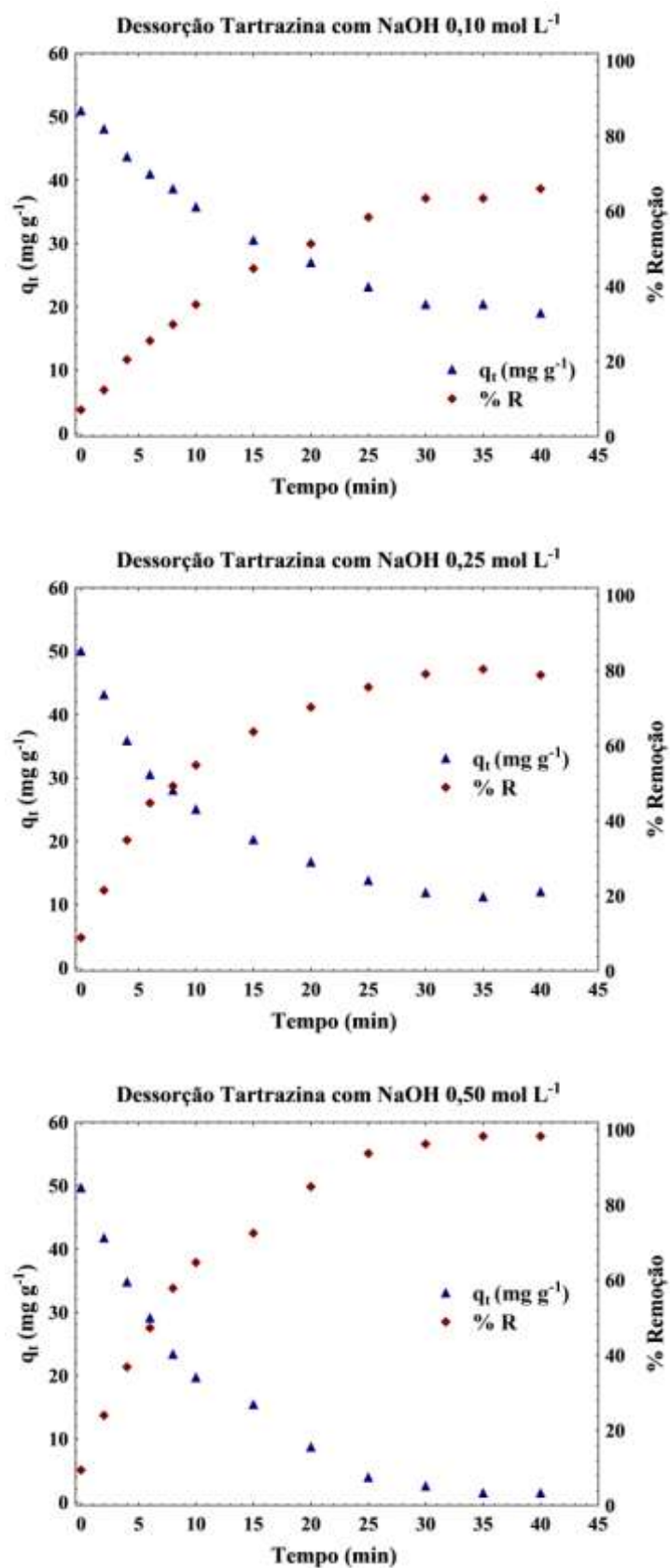


Figura 39 – Cinéticas de dessorção do corante crepúsculo em solução de NaOH de diferentes concentrações.

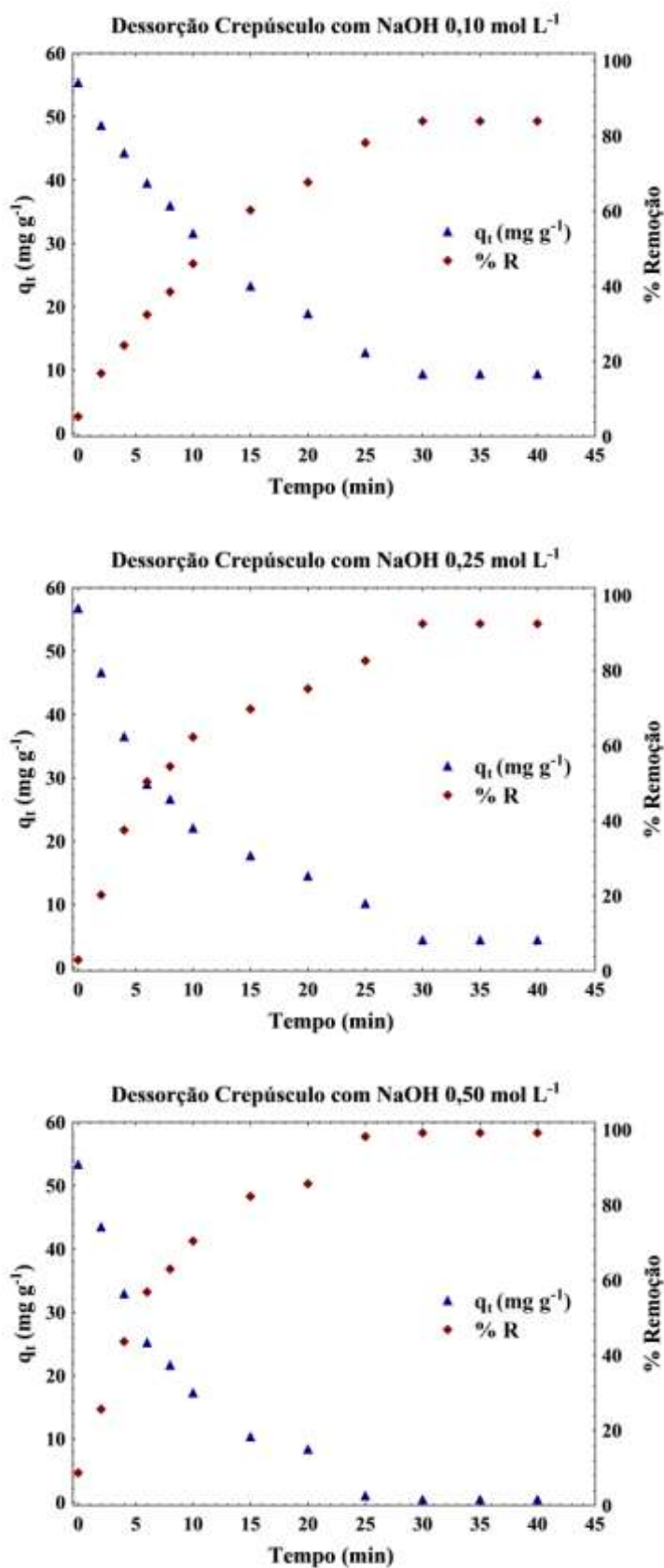
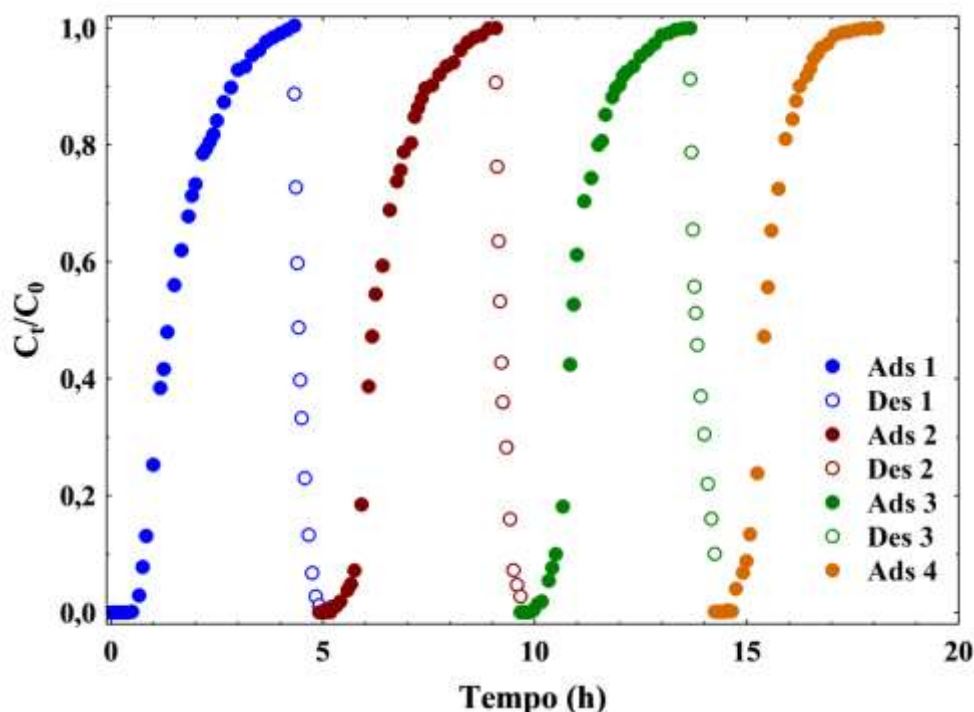


Figura 40 – Ciclos de adsorção–dessorção do corante tartrazina em esferas recobertas com quitosana GD85 em de leito fixo. [condições operacionais: $h = 30$ cm, $C_0 = 100$ mg L⁻¹, $Q = 5$ mL min⁻¹ e $T = 293$ K].



Pode-se observar na Figura 40 que as curvas de ruptura do 1º e 2º ciclos são muito similares, levando 4 h para atingir a saturação da coluna. Além disso, estes ciclos tiveram os mesmos tempos de ruptura. A partir do 3º ciclo a coluna atingiu mais rapidamente a exaustão. Do 1º ciclo para 4º ciclo a capacidade de adsorção da coluna decresceu, passando de 52,4 mg g⁻¹ para 43,1 mg g⁻¹. No entanto, a eficiência de regeneração foi de 82,0% no 4º ciclo.

Os resultados apresentados para adsorção e dessorção demonstraram que a esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}), quitosana modifica com cianoguanidina (QTS_{MC}) e blendas de quitosana/*Spirulina sp.*(QTS_{BS}) tem potencial para aplicação na adsorção em leito fixo. A técnica de recobrimento *casting* mostrou um avanço em relação à técnica *dip coating*, no que se refere à quantidade de massa aderida nas esferas e a capacidade de adsorção da coluna. Além disso, a verificação dos efeitos do adsorvente (GD da quitosana, quitosana modificada e blendas de quitosana), do adsorbato (concentração e pH da solução de corante) e da coluna (vazão de alimentação e altura) demonstrou a abrangência do estudo com relação aos parâmetros que influenciam a adsorção em coluna de leito fixo. Diante do exposto, pode-se afirmar que estes resultados caracterizam um avanço no conhecimento da adsorção em coluna de leito fixo.

6. CONCLUSÃO

Na primeira parte desta pesquisa, foi avaliada a influência do grau de desacetilação da quitosana (GD) no recobrimento de esferas de vidro através técnica *dip coating*, bem como, sua aplicação foi investigada em coluna de leito fixo para a adsorção de azo corantes à diferentes temperaturas. A quitosana GD85% foi melhor, em relação ao recobrimento das esferas de vidro e ao desempenho no leito fixo para a adsorção dos corantes, do que as quitosanas GD75% e GD95%. O estudo termodinâmico em ensaios descontínuos mostrou que a adsorção do corante tartrazina por esferas recobertas com quitosana GD85% foi um processo espontâneo, favorável, endotérmico, e a desordem do sistema aumentou durante a adsorção. Nos ensaios de adsorção em leito fixo, na maior altura do leito e na menor concentração de corante foi obtida uma maior porcentagem de remoção de corante de tartrazina. O pH ácido e as baixas vazões de alimentação melhoram o desempenho da coluna para adsorção do corante crepúsculo. O modelo Yoon–Nelson foi adequado para prever a curva de ruptura sob as condições otimizadas para o desempenho em coluna de leito fixo. A eficiência de eluição foi superior a 80% no quarto ciclo de adsorção–dessorção, utilizando solução de NaOH com a concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, o grau de desacetilação da quitosana foi um fator chave, que deve ser considerado no revestimento de partículas e na adsorção em coluna leito fixo.

Na segunda parte do trabalho, as esferas de vidro foram recobertas com quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina, utilizando diferentes técnicas e soluções. As esferas recobertas foram utilizadas para adsorver o corante vermelho 40, a partir de soluções aquosas numa coluna de leito fixo. A técnica *casting* mostrou-se viável para a aplicação no revestimento de esferas de vidro, proporcionando valores mais elevados de massa aderida nas esferas, em relação à técnica de *dip coating*. Usando a técnica *casting*, o percentual de revestimento foi de 92% para quitosana e 77% para quitosana modificada com cianoguanidina. O uso de plastificante (glicerol ou sorbitol) melhorou o processo de revestimento, principalmente quando se utilizou quitosana modificada com cianoguanidina. O tipo de coagulante não teve influência na massa de sólidos aderida as esferas. No que se refere a aplicação de esferas recobertas como adsorvente do corante vermelho 40 em coluna de leito fixo, pode-se concluir que resultados satisfatórios foram obtidos. Dentre os oito adsorventes testados no leito, o melhor desempenho foi encontrado utilizando as esferas de vidro recobertas com quitosana modificada com cianoguanidina, pela técnica *casting*, com pH da

solução de 3. A capacidade de adsorção foi de 81 mg g^{-1} e a massa de corante adsorvido 52 mg.

Na última parte deste estudo, o recobrimento com as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. sp. foi realizado pela técnica *casting* para aplicação como adsorvente de corantes, em coluna de leito fixo. As blendas foram compostas por biomassa, bipolímero e plastificante, demonstrando a importância de cada componente da solução de recobrimento, e quando combinados e utilizados nas devidas proporções atingiram altos rendimentos. As esferas recobertas com as blendas foram utilizadas na remoção do corante aniônico vermelho 40 e do corante catiônico azul de metileno, em soluções aquosas, através da adsorção em coluna de leito fixo. O potencial adsorvente das blendas foi analisado mediante estudo do pH e das curvas de ruptura. Os resultados demonstraram que as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. sp. apresentaram características adequadas como adsorventes para remoção de corantes, pois obtiveram capacidades de adsorção satisfatórias para diferentes classes de corantes. Diante destes resultados pode-se salientar que esferas recobertas com as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. sp. (QTS_{BS}) foram eficazes como adsorvente de corantes aniônicos e catiônicos, conseguindo ampliar a faixa de pH de atuação das esferas recobertas com quitosanas de diferentes graus de desacetilação (QTS_{GD}) e quitosana modificada com cianoguanidina (QTS_{MC}).

7. TRABALHOS FUTUROS

A modificação da quitosana com agentes reticulantes, bem como a preparação de blendas de quitosana/*Spirulina sp.* visando à aplicação na superfície de partículas através de técnicas de recobrimento, se caracterizaram como um importante avanço no que diz respeito aos processos de recobrimento e de adsorção em coluna de leito fixo. Desta forma, o caminho a ser seguido continuará sendo a modificação da quitosana através de modificação com outros agentes, seguida da mistura com outros biomateriais adsorventes. Buscando sempre obter biomateriais que permitam a flexibilidade de *design*, engenharia e fabricação, para tornar cada vez mais viável o uso da quitosana e seus derivados no processo de adsorção em leito fixo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL KHALIL H. P. S.; SAURABH, C. K.; ADNAN A. S.; NURUL FAZITA, M. R.; SYAKIR, M. I.; DAVOUDPOUR, Y.; RAFATULLAH, M.; ABDULLAH, C. K.; HAAFIZ, M. K. M.; DUNGANI, R. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 216–226, 2016.
- AHMAD, M.; MANZOOR, K.; VENKATACHALAM, P.; IKRAM, S. Kinetic and thermodynamic evaluation of adsorption of Cu (II) by thiosemicarbazide chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 910–919, 2016.
- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257–266, 2018.
- ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes - A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 213, p. 251–273, 2010.
- AMIN, K. A.; ABDEL HAMEID II; ELSTTAR, A. H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v.48, p. 2994–2999, 2010.
- Association of Official Analytical Quimists, A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**, ed.14, v. 1, Washington D.S.1995.
- 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.
- BALBANI, A. P. S.; STELZER, L. B.; MONTOVANI, J.C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. **Revista Brasileira Otorrinolaringologia**, v. 72, p. 400-406, 2006.
- BALTI, R.; MANSOUR, M. B.; SAYARI, N.; YACOUBI, L.; RABAOUI, L.; BRODU, N.; MASSE, A. Development and characterization of bioactive edible films from spider crab (*Maja crispata*) chitosan incorporated with *Spirulina* extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.046>.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. problemas ambientales con soluciones catalítica. **CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo**, 1ª Ed., Madrid, Espanha, 185p., 2001.
- BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615– 622, 2010.
- BRASIL, **Resolução nº 382 a 388**, de 9 de agosto de 1999.

BRION-ROBY, R.; GAGNON, J.; DESCHÊNES, J-S.; CHABOT, B. J. Investigation of fixed bed adsorption column operation parameters using a chitosan material for treatment of arsenate contaminated water. **Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 505–511, 2018.

BUENO, P. D. F. **Recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro e sua utilização na adsorção de corantes em solução aquosa**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, 2016.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259–267, 2006.

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

CADAVAL JR., T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Equilibrium isotherms, thermodynamics, and kinetic studies for the adsorption of food azo dyes onto chitosan films, **Chemical Engineering Communication**, v. 202, p. 1316–1323, 2015.

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

ÇELEKLI, A.; YAVUZATMAC, M.; BOZKURT, H. An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. **Journal Hazardous Materials**, v. 173, p. 123–129, 2010.

CHATTERJEE, S.; MONDAL, S.; DE, S. Design and scaling up of fixed bed adsorption columns for lead removal by treated laterite. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 760–774, 2018.

CHEN, A. H.; CHEN, S. M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1111–1121, 2009.

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

COSTA, J. A. V.; MORAIS, M. G. The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2–9, 2011.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 4 ed. São Paulo: BLUCHER, p. 423, 2012.

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

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433–437, 2005.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DESMORIEUX, H.; DECAEN, N. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal Food Engineering**, v. 77, p. 64–70, 2006.

DIEM, H.; MATTHIAS, G.; WAGNER, R. A. Amino Resins. **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 3, p. 79–106, 2010.

DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. A. **Chitosan Based Materials and its Applications**. Sharjah: Bentham and Books Press, 2017.

DOTTO, G. L.; ESQUERDO, V. M.; VIEIRA, M. L. V.; PINTO, L. A. A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 91, p. 234–241, 2012c.

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

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E.C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 133–140, 2015.

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. 1784–1791, 2011b.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT–Food Science and Technology**, v. 44, p. 1786–1792, 2011c.

DOTTO, G. L.; T CADAVAL, R. S.; PINTO, L. A. A. Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dye from aqueous solutions by biosorption. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1335–1343, 2012a.

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

ELWAKEEL, K. Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 383–392, 2009.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, p. 1–10,

- ESFANDIAN, H.; SAMADI-MAYBODI, A.; KHOSHANDAM, B.; PARVINI, N. J. Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu – modified zeolite nanoparticle. **Taiwan Institute of Chemical Engineering**, v. 75, p. 164–173, 2017.
- LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N.M.; DA CUNHA, B. M.; PAVAN, F. A.; BENVENUTTI, E. V.; CATALUÑA-VESES, R.; AIROLDI, C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536–550, 2008.
- FAKHER, A.; LIMA, E. C.; SAKLY, A.; MEJRI, H.; BEN LAMINE, A. Modeling of adsorption isotherms of reactive red RR-120 on *Spirulina sp. platensis* by statistical physics formalism involving interaction effect between adsorbate molecules. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, in press, 2018.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, p. 953–971, 2004.
- FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: **Tópicos Especiais em Secagem**, 1.ed., São Carlos: UFSCar, Cap.4, p. 211–251, 1992.
- FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; PASCUA, C.; WAN, M. W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, p. 697–704, 2011.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations**. 4. ed., New York: PTR Prentice Hall, 1993.
- GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 735–743, 2009.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.
- GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cyanoguanidine-crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 425–430, 2015.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, p. 71–78, 2000.
- GUNASUNDARI, E.; KUMAR, P. S. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina platensis*). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 129–144, 2017.

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

GUTHNER, T.; ERTSCHENK, B. Cyanamides. **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 10, p. 645–667, 2006.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201–219, 2018.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M.; KROCHTA, J. M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. **Journal of Food Science**, v. 73, p. 30–39, 2008.

HOSSINI, H.; SOLTANI, R. D. C.; SAFARI, M.; MALEKI, A.; REZAEI, R.; GHANBARI, R. The Application of natural chitosan/bone char composite in adsorbing textile dye from water. **Chemical Engineering Communication**, v. 204, p. 1082–1093, 2017.

IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 340–347, 2015.

IGNAT, M.; SAMOILA, P.; COJOCARU, C.; SACARESCU, L.; HARABAGIU, V. Novel synthesis route for chitosan-coated zinc ferrite nanoparticles as potential sorbents for wastewater treatment (Chitosan-ZnFe₂O₄ sorbent for wastewater treatment). **Chemical Engineering Communication**, v. 203, p. 1591–1599, 2016.

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

KAHYA, N.; BENER, S.; KAYGUSUZ, H.; EVINGÜR, G. A.; ERIM, F. B. Adsorptive removal kinetics of anionic dye onto chitosan films doped with graphene oxide: An *in situ* fluorescence monitoring. **Chemical Engineering Communication**, v. 205, p. 881–887, 2018.

KAMAL, S.; REHMAN, M.; REHMAN, S.; NAZLI, Z-H.; YAQOOB, N.; NOREEN, R.; IKRAM, S.; MIN, H. S. Algae based polymers, blends, and composites, chapter 10 - blends of algae with natural polymers. **Chemistry, Biotechnology and Materials Science**, p. 371–413, 2017.

KAMAL, T.; ANWAR, Y.; KHAN, S. B.; CHANI, M. T. S.; ASIRI, A. M. Dye adsorption and bactericidal properties of TiO₂/chitosan coating layer. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 153–160, 2016.

KORU, E. Earth Food *Spirulina sp. (Arthrospira)*: production and quality standards. **IntechOpen**, p. 191–202, 2012.

KOSKELA J.; MORTON D. A. V.; STEWART P. J.; JUPPO A. M.; LAKIO S. The effect of mechanical dry coating with magnesium stearate on flowability and compactibility of plastically deforming microcrystalline cellulose powders. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 537, p. 64–72, 2018.

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

LEMUS, J.; MOYA, C.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J.; PALOMAR, J. Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5347–5351, 2017.

LI, W., ZHU, A., STEWART, A., LIU, Z., CHENG, Y.-B., ZHAO, Z., HE, H. Solvent effects on adsorption kinetics, dye monolayer, and cell performance of porphyrin-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 115, 114037–114045, 2016.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, Y. JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197–203, 2012.

LIU; Q.; YANG, B.; ZHANG, L.; HUANG, R. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1129–1135, 2015.

LUCENA, C. A. A.; COSTA, S. C.; ELEMEN, G. R. A.; MENDONÇA, E. A. M.; OLIVEIRA, E. E. Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros**, v. 27, p. 35–41, 2017.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. V.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Development of polymer blends in order to toughening of polymers: a review. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, p. 67–80, 2015.

LUZ, A.D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese de doutorado. Florianópolis: UFSC, 2012.

MARTIN, P. M. **Handbook of deposition Technologies for Films and Coatings**, William Andrew, Elsevier Inc. 2009.

MARTÍN-LARA, M.A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; RODRÍGUEZ, I.L.; CALERO, M. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1006-1012, 2012.

MARZBALI, M. H.; MIR, A. A.; PAZOKI, M.; POURJAMSHIDIAN, R.; TABESHNIA, M. Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto *Spirulina* algae as a high-efficiency adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1946-1956, 2017.

MATTOX, D. M. **Commercial applications of overlay coating Techniques**, Thin Solid Films, v. 84, p. 361 – 365, 1981.

MC LELLAN, G. W.; SHAND, E. B. *Glass Engineering Handbook*. 3^a ed. Mc Graw – Hill. 1984.

MILONJIC, S.K.A. Consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363–1367.

MORAIS, M. G.; REICHERT, C. C.; DALCATON, F.; DURANE, A. J.; MARINS, L. F.; COSTA, J. A. V. Isolation and characterization of a new *Arthrospira* strain. *Zeitschrift fur Naturforschung*, v. 63, p. 144-150, 2008.

MOURA, C. M., MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L.A.A. (2011), Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm, **Chemical Engineering Processes**, v. 50, p. 351 – 355, 2011.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. 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.

MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

NISHAD, D. A.; BHASKARAPILLAI, A.; VELMURUGAN, S. Enhancing the antimony sorption properties of nano titania-chitosan beads using epichlorohydrin as the crosslinker. *Journal of Hazardous Materials*, v. 334, p. 160-167, 2017.

OLIVEIRA, E. G.; DUARTE, J. H.; MORAES, K.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Optimisation of *Spirulina sp. platensis* convective drying: evaluation of phycocyanin loss and lipid oxidation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 1572–1578, 2010.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; EREN, D.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; DEPCI, T. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. *Journal of hazardous materials*, v. 128, p. 150–157, 2006.

ÖZCAN, A.; ÖMEROĞLU, Ç.; ERDOĞAN, Y.; ÖZCAN, A. S. 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.

PELAEZ, F. The historical delivery of antibiotics from microbial natural products—Can history repeat?, **Biochemical Pharmacology**, v. 71 , p.981, 2006.

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

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

- POPURI, R. S.; VIJAYA, Y; BODDU, M. V.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 194–199, 2009.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237–250, 2003.
- PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Trends Food Science & Technology**, v. 18, p. 117–131, 2007.
- PULKER, H. K. **Coating on glass**. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1994.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v.10, p.716–724, 2009.
- REGATTIERI, A. B.; DE SENA, G. L.; DA SILVA FILHO, E. A. Preparação e caracterização de emulsões ternárias quitosana/SDS/hexano. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 622–633, 2016.
- RIKHARI, B.; MANI, S. P.; RAJENDRAN, N. Electrochemical behavior of polypyrrole/chitosan composite coating on Ti metal for biomedical applications, , v **Carbohydrate Polymers**. 189, p.126 – 137, 2018.
- ROCHA, L. S.; ALMEIDA, A.; NUNES, C.; HENRIQUES, B.; COIMBRA, M. A.; LOPES, C. B.; SILVA, C. M.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, E. Simple and effective chitosan-based films for the removal of Hg from waters: Equilibrium, kinetic and ionic competition. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 217–229, 2016.
- ROSALEN, L. A; MONTEIRO, R. T. R; DELLAMATRICE, P. M; KAMIDA, H. M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Quimica Têxtil**. p.76–44, 2004.
- ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; RUIZ, V. S. O.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 398-405, 2009.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALAMA, H. E.; ABDEL AZIZ, M. S.; SABAA, M. W. Novel biodegradable and antibacterial edible films based on alginate and chitosan biguanidine hydrochloride. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 443–450, 2018.
- SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E., Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79–88, 2007.

SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; GRUNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan/ *Spirulina sp.* bio-blend films and its biosorption potential for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1–8, 2016.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, New York: Wiley , 2007.

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

STEELE R. H.; LIMAYE S.; CLELAND B.; CHOW J.; SURANYI M. G. Hypersensitivity reactions to the polysorbate contained in recombinant erythropoietin and darbepoietin. **Nephrology**, v. 10, p. 317–20, 2005.

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

TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTTERO, P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, v. 41, p. 256–269, 2000.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. **Dissertação de mestrado**. Florianópolis: UFSC. 2008.

VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. **Journal Industrial Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3387–3393, 2014.

VONSHAK, A. ***Spirulina sp. platensis* (Arthrospira) physiology, cell-biology and biotechnology**. London: Taylor e Francis, 1997.

VONSHAK, A. Use of *Spirulina sp.* Biomass, In: Vonshak, A. (ed.), ***Spirulina sp. platensis* (Arthrospira), physiology cell biology and biotechnology**. London: Taylor & Francis, ISBN 0-203-48396-0, p. 159-173, 2002.

WAN MAZNAH, W. O.; AL-FAWWAZ, A.T.; SURIF, M. Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella sp.* and *Chlamydomonas sp.* isolated from rivers in Penang, Malaysia. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1386–1393, 2012.

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

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

WANG, Y.; QI, Y.; LI, Y.; WU, J.; MA, X.; YU, C.; JI, L. Preparation and characterization of a novel nano-absorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg(II) in aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 9–15, 2013.

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.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, p. 264–268, 1955.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–18, 2014.

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

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