

**Universidade Federal do Rio Grande**  
**Escola de Química e Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de**  
**Alimentos**

**ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS PELO BIOPOLÍMERO**  
**QUITOSANA**

**Eng. de Alimentos Guilherme Luiz Dotto**

Dissertação apresentada  
para a obtenção do título  
de mestre em Engenharia e  
Ciência de alimentos.

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto**

**Rio Grande-RS, 2010**

“Levantará mais forte a cada queda aquele homem que sente com o cérebro e pensa com o coração”.

Guilherme Luiz Dotto.

Dedico este trabalho a meus  
pais, Sélvio e Anadete.

## **AGRADECIMENTOS**

### **A Deus**

O Grande Engenheiro do Universo, pela saúde e pelas oportunidades.

### **Ao Diácono João Luiz Pozzobom e a Mãe Rainha três vezes admirável de Schoenstatt**

Por toda a proteção que me propiciaram e pelas graças alcançadas.

### **Aos meus pais Sélvio e Anadete**

Os primeiros mestres. Deram-me a vida e ensinaram-me que o conhecimento é a única coisa que ninguém pode nos tirar. Ensinaram-me respeito, responsabilidade, humildade, honestidade, e sempre me cobriram de amor sem medidas. Pai, exemplo de homem, amigo, pai e caráter. Mãe, Mulher lutadora, pra frente e decidida. Obrigado pelo apoio, carinho, atenção e milagre financeiro. Devo tudo a vocês.

### **A minha irmã Manuela**

Obrigado por ser não só minha irmã, também minha amiga, companheira e por vezes até mãe.

### **A Michele, a mulher da minha vida**

Sempre perto, mesmo estando tão longe, sempre comigo em todo esse tempo, no início amiga, e agora minha mulher. Obrigado por me ensinar a amar de verdade e transformar minha vida cinza num universo de cores.

### **A Tia Marilene e a Tia Neusa**

Minhas segunda e terceira mães, por me acolherem sempre com enorme carinho em todos os momentos.

### **Aos amigos Bruno e Wésley**

Amigos pra sempre, me deram casa, companhia, conselhos, amizade, parceria, no momento o qual eu não tinha para onde ir. Obrigado meus amigos irmãos, vocês têm grande contribuição por eu ter chegado até aqui.

**Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto**

Agradeço por tudo que me ensinou, por nunca ter cerceado nenhuma iniciativa e pelo exemplo de ética profissional. Agradeço de coração pelas intermináveis horas que gastou conversando comigo, me tornando um homem e um profissional melhor.

**Às bolsistas e Amigas Mery Luiza Vieira e Janaína Gonçalves**

Pela colaboração na realização deste trabalho, pelo apoio, pelas boas risadas, e principalmente, por terem me dado a oportunidade de repassar o meu humilde conhecimento.

**Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias**

Pela ajuda, amizade, parceria, companheirismo, aprendizado e convivência. Tudo isso foi de essencial importância para a realização deste trabalho. Em especial ao técnico Jaques Rizzi.

**Aos Professores do Programa de Pós-Graduação**

Pelos conhecimentos e aprendizados passados.

**À Universidade Federal do Rio Grande e a CAPES**

Pela Formação Profissional e bolsa de estudos.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativas.....	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo geral.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Histórico da linha de pesquisa no laboratório.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Adsorção.....	6
2.1.1 Teoria de adsorção.....	6
2.1.2 Isotermas de adsorção.....	7
2.1.3 Termodinâmica de adsorção.....	10
2.1.4 Cinética de adsorção.....	10
2.1.5 Mecanismos de adsorção.....	12
2.2 Quitosana.....	16
2.2.1 Aspectos químicos.....	16
2.2.2 Fontes de obtenção.....	17
2.2.3 Processo de obtenção.....	18
2.2.4 Propriedades e aplicações.....	19
2.3 Outros adsorventes.....	22
2.3.1 Carvão ativado.....	22
2.3.2 Terra ativada.....	23
2.3.3 Terra diatomácea.....	23
2.4 Corantes alimentícios.....	23
2.4.1 Azul brilhante.....	24
2.4.2 Amarelo crepúsculo.....	25
2.4.3 Amarelo tartrazina.....	25
2.5 Uso de quitosana na adsorção de corantes em sistemas descontínuos.....	26
2.5.1 Estudos sobre adsorção de corantes por quitosana.....	28

<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1 Produção da quitosana.....	34
3.1.1 Extração da quitina.....	34
3.1.2 Desacetilação da quitina.....	34
3.1.3 Purificação da quitosana.....	34
3.1.4 Secagem.....	35
3.2 Caracterização da quitosana.....	35
3.3 Especificações dos adsorventes.....	36
3.4 Especificações dos corantes.....	37
3.5 Experimentos para a comparação de adsorventes.....	38
3.6 Experimentos de equilíbrio.....	38
3.7 Experimentos cinéticos.....	39
3.8 Experimentos de otimização.....	40
3.9 Natureza de adsorção.....	40
3.10 Planejamento experimental.....	41
3.11 Análises de Regressão .....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
4.1 Caracterização da quitosana.....	43
4.2 Comparação de adsorventes.....	44
4.3 Isotermas de adsorção.....	47
4.4 Termodinâmica de adsorção.....	53
4.5 Otimização do processo.....	54
4.6 Cinética de adsorção.....	63
4.7 Mecanismos de adsorção.....	67
4.8 Natureza de adsorção.....	71
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>73</b>
5.1 Conclusão geral .....	73
5.2 Trabalhos futuros .....	74
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>81</b>
Apêndice 1: Ensaio de elutriação e permeamtria.....	81
Apêndice 2: Publicações no tema.....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa.....	13
Figura 2: Estrutura da quitosana.....	16
Figura 3: Fluxograma representativo de obtenção da quitina.....	18
Figura 4: Fluxograma representativo de obtenção da quitosana.....	19
Figura 5: Estrutura do corante azul brilhante.....	24
Figura 6: Estrutura do corante amarelo crepúsculo.....	25
Figura 7: Estrutura do corante amarelo tartrazina.....	25
Figura 8: Estrutura química dos corantes.....	37
Figura 9: Análise de infravermelho da quitosana.....	43
Figura 10: Análise termogravimétrica da quitosana.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 11: Comparação de adsorventes para a remoção do corante azul brilhante em diferentes pHs.....	45
Figura 12: Comparação de adsorventes para a remoção do corante amarelo crepúsculo em diferentes pHs.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 13: Comparação de adsorventes para a remoção do corante amarelo tartrazina em diferentes pHs.....	46
Figura 14: Dados experimentais de equilíbrio para o corante azul brilhante.....	48
Figura 15: Dados experimentais de equilíbrio para o corante amarelo crepúsculo.....	48
Figura 16: Dados experimentais de equilíbrio para o corante amarelo tartrazina.....	49
Figura 17: Gráfico de Pareto para a adsorção do corante azul brilhante.....	56
Figura 18: Gráfico de Pareto para a adsorção do corante amarelo crepúsculo.....	56
Figura 19: Superfícies de resposta para a adsorção dos corantes.....	59
Figura 20: Microscopia eletrônica da quitosana antes e após a adsorção.....	61
Figura 21: Capacidade de adsorção para o corante azul brilhante em diferentes taxas de agitação.....	63
Figura 22: Capacidade de adsorção para o corante amarelo crepúsculo em diferentes taxas de agitação.....	63
Figura 23: Efeito da taxa de agitação sobre o mecanismo de adsorção do corante azul brilhante.....	67



Figura 24: Efeito da taxa de agitação sobre o mecanismo de adsorção do corante amarelo crepúsculo.....	68
Figura 25: Espectrometria de Infravermelho da quitosana antes do processo de adsorção e saturada com os corantes.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da quitosana.....	20
Tabela 2: Aplicações da quitosana.....	21
Tabela 3: Vantagens e desvantagens da quitosana na remoção de corantes.....	27
Tabela 4: Estudos sobre a aplicação de quitosana na remoção de corantes.....	29
Tabela 5: Especificações dos adsorventes.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 6: Especificações dos corantes.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 7: Níveis e fatores utilizados no planejamento experimental.....	41
Tabela 8: Parâmetros de isothermas para o corante azul brilhante .....	50
Tabela 9: Parâmetros de isothermas para o corante amarelo crepúsculo.....	51
Tabela 10: Parâmetros de isothermas para o corante amarelo tartrazina.....	52
Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos.....	54
Tabela 12: Resultados da capacidade de adsorção.....	55
Tabela 13: ANOVA do modelo para a adsorção do corante azul brilhante.....	57
Tabela 14: ANOVA do modelo para a adsorção do corante amarelo crepúsculo...57	
Tabela 15: Parâmetros cinéticos para o corante azul brilhante.....	65
Tabela 16: Parâmetros cinéticos para o corante amarelo crepúsculo.....	66
Tabela 17: Valores de difusividade no filme e da difusividade intrapartícula.....	70

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Extensão da cobertura da superfície do adsorvente	$(\text{g mg}^{-1})$
$a_R$	Constante de Redlich-Peterson	$(\text{L mg}^{-1})^\beta$
b	Taxa inicial de adsorção	$(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$
B	Constante de Dubinin-Radushkevich	$(\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2})$
$C_e$	Concentração de equilíbrio na solução	$(\text{mg L}^{-1})$
$C_0$	Concentração inicial de corante	$(\text{mg L}^{-1})$
$D_f$	Coefficiente de difusão no filme	$(\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
$D_p$	Coefficiente de difusão interna	$(\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
E	Energia livre de adsorção	$(\text{kJ mol}^{-1})$
$k_1$	Coefficiente cinético de pseudo-primeira ordem	$(\text{min}^{-1})$
$k_2$	Coefficiente cinético de pseudo-segunda ordem	$\text{g} (\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$
$k_D$	Constante de equilíbrio termodinâmico	$(\text{L mg}^{-1})$ .
$k_f$	Coefficiente de convecção externa	$(\text{m s}^{-1})$
$k_F$	Constante de Freundlich	$((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$
$k_L$	Constante de Langmuir	$(\text{L mg}^{-1})$
$k_R$	Constante de Redlich-Peterson	$(\text{L mg}^{-1})$
$k_T$	Constante de Temkin	$(\text{L mg}^{-1})$
m	Massa de quitosana seca	(g)
$n_f$	Intensidade de adsorção	(adimensional)
n	Número de pontos	(adimensional)
p	Número de parâmetros	(adimensional)
$q_1$	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	$(\text{mg g}^{-1})$
$q_2$	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem	$(\text{mg g}^{-1})$
$q_e$	Capacidade de adsorção	$(\text{mg g}^{-1})$
$q_{e,obs}$	Valor observado da capacidade de adsorção	$(\text{mg g}^{-1})$

$q_{e,pred}$	Valor predito da capacidade de adsorção	(mg g <sup>-1</sup> )
$q_n$	Raiz diferente de zero da Eq. 22	(adimensional)
$q_s$	Constante de Dubinin-Radushkevich	(mol g <sup>-1</sup> )
R	Constante universal dos gases	(8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R_L$	Fator de separação ou fator de equilíbrio	(adimensional)
$R_p$	Raio da partícula	(m)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)
V	Volume de solução	(L)
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs	(kJ mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H$	Entalpia de adsorção	(kJ mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Entropia de adsorção	(kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )

#### Letras gregas

$\alpha$	Coeficiente de partição sólido líquido	(adimensional)
$\beta$	Expoente do modelo de Redlich-Peterson	(adimensional)
$\epsilon$	Potencial de adsorção	(adimensional)

## RESUMO

O despejo de efluentes industriais contendo corantes é um grave problema ambiental, tanto para a vida aquática quanto para a saúde pública. Com o intuito de remover estes corantes dos efluentes, a adsorção é uma técnica de fácil execução e extremamente viável, principalmente quando envolve o uso de bioadsorventes. Um potencial bioadsorvente para a remoção de corantes é a quitosana, pois, pode ser obtida de matérias-primas renováveis e de baixo custo. O objetivo deste trabalho foi utilização do biopolímero quitosana para a adsorção de três corantes alimentícios: azul brilhante, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo. O estudo foi realizado mediante a comparação da quitosana com adsorventes comerciais, construção das isotermas de equilíbrio, determinação dos parâmetros termodinâmicos, definição de condições ótimas do processo, cinética, mecanismos e natureza da adsorção. A quitosana foi mais eficiente que o carvão ativado, terra ativada e terra diatomácea na remoção dos três corantes estudados, preferencialmente em pH ácido alcançando percentuais de remoção de até 90%. O modelo de Langmuir foi mais adequado para representar as isotermas de equilíbrio, sendo que as capacidades máximas de adsorção na monocamada obtidas a 298 K foram  $1134 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $1684 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1977 \text{ mg g}^{-1}$  para os corantes azul brilhante, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo respectivamente. Valores negativos de entalpia ( $-51,7$  a  $-34,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), entropia ( $-0,14$  a  $-0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

$K^{-1}$ ) e energia livre de Gibbs (-8,52 a -2,24  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) mostraram que o processo de adsorção de todos os corantes foi exotérmico, espontâneo e favorável. Os corantes, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo apresentaram comportamento similar, e desta maneira apenas o corante amarelo crepúsculo foi utilizado para a otimização do processo. As condições ótimas de processo foram pH 3, 60 minutos e 150 rpm para o corante azul brilhante, e pH 3, 60 minutos e 50 rpm para o corante amarelo crepúsculo obtendo-se capacidades de adsorção de 210  $\text{mg g}^{-1}$  e 295  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich foram os mais adequados para representar a cinética de adsorção para todos os corantes, obtendo-se 85% da capacidade máxima de adsorção em 40 minutos. O processo de adsorção ocorreu simultaneamente por difusão no filme e difusão intrapartícula, sendo que um aumento na taxa de agitação causou uma diminuição na resistência à transferência de massa no filme, sendo este mecanismo o limitante do processo. A adsorção dos corantes foi de natureza química, devido a interações eletrostáticas dos grupamentos amino e hidroxila da quitosana com os grupamentos sulfonados dos corantes.

**Palavras-chave:** Adsorção, biopolímero, corantes alimentícios, transferência de massa, quitosana.

## ABSTRACT

The disposal of industrial effluents containing dyes is a serious environmental problem, for aquatic biota and public health. Adsorption is an alternative method used in order to dye removal from effluents, due to simplicity and high efficiency, mainly when involves bioadsorbents. Chitosan is a bioadsorbent used in order to removal dyes from effluents in adsorption systems, due its high adsorption capacities and low-cost materials obtained from natural resources. In this work adsorption of food dyes acid blue 9, FD&C yellow n°5 and food yellow 3 onto chitosan was studied. The research was carried out in following steps: Chitosan comparison with commercial adsorbents; isotherm and thermodynamic analysis; process optimization; Kinetic, mechanisms and nature of adsorption process. Chitosan was more efficient in relation activated carbon, diatomaceous earth and activated earth for all dyes removal, mainly in acid mean, reaching 90% of dye removal. The Langmuir model showed the best fit with equilibrium experimental data, being that maximum adsorption monolayer obtained at 298 K were 1134 mg g<sup>-1</sup>, 1684 mg g<sup>-1</sup> e 1977 mg g<sup>-1</sup> for acid blue 9, FD&C yellow n°5 and food yellow 3, respectively. Negative values of enthalpy (-51,7 a -34,2 kJ mol<sup>-1</sup>), entropy (-0,14 a -0,10 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) and Gibbs free energy (-8,52 a -2,24 kJ mol<sup>-1</sup>) showed that adsorption was exothermic, spontaneous and favorable. Optimal process conditions were pH 3, 60 min and 150 rpm for acid blue 9, and pH 3, 60 min and 50 rpm for food yellow 3, obtaining adsorption capacities 210 mg g<sup>-1</sup> and 295 mg g<sup>-1</sup>, respectively. For all dyes pseudo-second order and Elovich models showed best fit with kinetics experimental data, being that 85% of maximum adsorption capacity was reached in 40 min. Film and intraparticle diffusion occurred simultaneously in adsorption process, being that stirring rate increase caused a decrease in film mass transfer resistance. Film diffusion was the rate limiting step in adsorption process. Adsorption process occurred thought electrostatic interactions between sulfonated groups of the dyes and chitosan amino and hydroxyl groups.

**Key-words:** Adsorption, biopolymer, mass transfer, chitosan, food dyes.

# 1. INTRODUÇÃO

Nas indústrias de alimentos os corantes artificiais são largamente utilizados para conferir, intensificar ou restaurar a cor de seus produtos. Estima-se que são produzidas anualmente no mundo 100000 toneladas de corantes artificiais, das quais, 50% são perdidas durante o processamento. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela de corantes é descartada nos efluentes. A remoção destes corantes de efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar, e conseqüentemente reduzindo a atividade fotossintética. Sabe-se que efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas recalcitrantes (particularmente os azocorantes), resistentes à digestão aeróbia, e são estáveis a agentes oxidantes. Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de moléculas de corantes. Neste caso, os métodos convencionais para remover corantes são economicamente desfavoráveis e / ou tecnicamente complicados. Assim o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes.

A adsorção é comprovadamente um excelente método para tratar efluentes contendo corantes, oferecendo significantes vantagens em relação aos métodos convencionais. É um processo de fácil operação e alta eficiência, facilmente aplicável e rentável, ambientalmente e economicamente viável, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Comercialmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, entretanto, com objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e diminuir o custo do processo, diversos adsorventes alternativos têm sido estudados, como por exemplo: sepiolita, bentonita, cascas de banana, cascas de arroz, cinzas de cascas de arroz, cinzas de algodão, cascas de coco, penas de galinha, serragem, quitina, quitosana, zeólitas, pó de bambu e lignina. Dentre estes adsorventes alternativos, a quitosana ganha destaque devido a sua versatilidade, alta eficiência, cinética rápida, disponibilidade e custo benefício.

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina. Quimicamente é constituída por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina. No que tange o tratamento de efluentes líquidos, a quitosana possui diversas vantagens, tais como, custo benefício, alta seletividade, é ambientalmente aceitável, abundante em diversos países, pode ser obtida de fontes naturais renováveis, é um polissacarídeo catiônico

em meio ácido, portanto, é um potencial adsorvente para a remoção de corantes por adsorção.

Para a concepção de um processo de adsorção de um determinado corante, primeiramente é necessária a escolha do adsorvente mais adequado em função do tipo de corante e das propriedades e características deste adsorvente; em seguida é necessário verificar como as variáveis relacionadas à origem e natureza do adsorvente, às condições de processo, e condições da solução afetam no processo de adsorção; definido o adsorvente, suas características e as condições da solução e de processo, é necessário verificar o comportamento de equilíbrio do processo, a cinética e termodinâmica de adsorção, os mecanismos envolvidos e a natureza da adsorção.

## **1.1 Justificativas**

A cidade de Rio Grande/RS é um grande pólo pesqueiro, conseqüentemente, possui uma considerável produção de rejeitos de camarão, proveniente das indústrias locais. De acordo com o IBAMA, entre 1999 e 2009 o desembarque médio de camarão no estado do Rio Grande do Sul foi de 3600 toneladas por ano. Sabe-se que cerca de 60% do peso total do camarão são rejeitos, e destes 7% contém quitina. Estes rejeitos representam um grande problema para a região, gerando custos elevados para descartá-los em alto mar, sendo agentes poluidores. Desta forma a obtenção de quitosana a partir de rejeitos de camarão é uma alternativa para agregar valor aos rejeitos e colaborar com o problema ambiental. No laboratório de Operações Unitárias/EQA/FURG estão sendo realizadas pesquisas para o aproveitamento desses rejeitos, como é o caso da obtenção de quitosana.

Entre as aplicações de quitosana, está a remoção de corantes de efluentes pelo processo de adsorção. Este uso vem sendo investigado nos últimos 10 anos, entretanto ainda não é aplicado em escala industrial, fato que mostra que faltam muitos estudos sobre este tema. O uso de quitosana como adsorvente de corantes é justificado por diversos fatores, sendo que os principais são: sua matéria-prima é de baixo custo e renovável, e sua utilização é satisfatória em relação ao custo benefício; O montante de adsorvente utilizado é reduzido em relação aos adsorventes convencionais, uma vez que é mais eficiente; Possui alta capacidade de adsorção tanto em soluções diluídas como concentradas, e alta afinidade com muitas variedades de corantes; Possui versatilidade, podendo ser utilizada de diversas formas, como por exemplo, filmes, membranas, nanopartículas, fibras, esponjas, géis, esferas ou apoiados em suportes inertes.



Existem diversos estudos sobre a remoção de corantes por quitosana em sistemas de adsorção, entretanto, cerca de 90% destes estudos tratam de corantes têxteis, sendo que corantes alimentícios são pouco investigados, além disso, estima-se que existam 100000 variedades de corantes artificiais, sendo que apenas cerca de 100 foram estudados.

Neste contexto, o uso dos conhecimentos de engenharia e ciência de alimentos a fim de utilizar uma matéria-prima renovável e disponível na região para a remoção de corantes de efluentes da indústria de alimentos é desejável. Deste modo, colabora-se com a questão ambiental, e com o avanço de estudos neste sentido no laboratório de Operações unitárias, e conseqüentemente na universidade.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é a utilização do biopolímero quitosana para a adsorção de três corantes alimentícios: azul brilhante, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Obter e caracterizar o pó de quitosana a partir de rejeitos de camarão;
- Comparar o potencial para adsorção de corantes da quitosana com carvão ativado, terra ativada e terra diatomácea em diferentes condições de pH;
- Obter experimentalmente isotermas de adsorção e verificar o ajuste dos modelos de isotermas para os corantes azul brilhante, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em diferentes temperaturas;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Otimizar o processo de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana, em relação ao pH, tempo de contato e taxa de agitação;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção e verificar o ajuste dos modelos cinéticos para os corantes, azul brilhante e amarelo crepúsculo em diferentes taxas de agitação;
- Definir o mecanismo de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo em diferentes taxas de agitação;

- Verificar a natureza do processo de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo.

### **1.3 Histórico da linha de pesquisa no laboratório**

Em 1989 iniciaram-se as mobilizações na FURG a favor do início de uma longa caminhada de estudos sobre produção de quitosana e de seus derivados, a partir de rejeitos de camarão, assim como também, suas aplicações. Até o ano de 1992 o Prof. Walter Ruiz coordenou os projetos de obtenção de quitina e quitosana na FURG, auxiliado por bolsistas de iniciação científica. Neste mesmo ano foram encaminhados projetos para estudo da quitosana no tratamento de águas e efluentes.

No ano de 1996 o Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto assumiu a pesquisa com quitosana, este estudo contava com o apoio do Pólo Pesqueiro, do antigo departamento de química da FURG e de bolsistas (CNPq/FAPERGS/FURG).

Em 1999, passou-se a estudar a otimização do processo de produção de quitosana em escala de bancada e em seguida em escala piloto, assim, vários trabalhos foram publicados, tanto em eventos técnicos científicos regionais como nacionais.

No ano de 2000 a pesquisa seguiu em diferentes frentes, no Laboratório de Operações Unitárias. Uma linha continuou com os estudos de otimização do processo estudado em bancada, sendo ampliado para escala piloto. Uma segunda linha iniciou o estudo de secagem da quitosana, e outra linha estudou as aplicações da quitosana e da quitina, visando especificamente o tratamento de efluentes e clarificação de óleos, com o uso da quitosana e/ou quitina como agente floculante e adsorvente.

Entre 2003 e 2007, iniciaram-se pesquisas com rejeitos de siri, sendo este processo otimizado. Além disso, a etapa de secagem de quitosana foi estudada verificando como esta afeta as características do produto. A quitosana então começou a ser modificada, sendo obtida com diferentes massas moleculares (a reação de despolimerização foi otimizada) e graus de desacetilação (a reação de desacetilação foi otimizada), visando futuras aplicações. As diferentes quitosanas foram utilizadas para aplicação em filmes de recobrimento em frutos e vegetais a fim de aumentar sua vida útil.

A partir de 2007, visando ampliar o campo de estudos relativos a aplicações de diferentes quitosanas, iniciaram-se estudos sobre o uso de quitosana com diferentes características para o tratamento de efluentes líquidos. Neste contexto, foi verificada a ação de diferentes quitosanas para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica.

O Engenheiro de Alimentos Jefersson Piccin iniciou um trabalho pioneiro no laboratório, utilizando diferentes quitosanas na adsorção de corantes alimentícios. No ramo de adsorção de corantes, foi estudada a capacidade de adsorção da quitosana com diferentes graus de desacetilação e tamanhos de partícula em relação ao corante alimentício vermelho nº40.

Atualmente, estudos estão sendo realizados em relação à capacidade de adsorção da quitina e quitosana frente a outros adsorventes usuais para outros corantes. Estes estudos visam à concepção de um sistema de adsorção de corantes por bioadsorventes, através do conhecimento já adquirido, e buscando somar conhecimentos para consolidar esta linha de pesquisa no laboratório. Nesse contexto este grupo de pesquisa já possui relevantes trabalhos publicados em congressos de iniciação científica, regionais e nacionais (CRICTE e COBEQ-IC), congressos de pesquisadores (ENEMP, COBEQ, CBCTA) e também em revistas internacionais especializadas no assunto (Brazilian journal of chemical engineering, Journal of food engineering, Carbohydrate polymers, Journal of hazardous materials).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

### 2.1 Adsorção

#### 2.1.1 Teoria de adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (RUTHVEN, 1984). A adsorção é considerada um fenômeno complexo, e é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações, e condições da solução (SUZUKI, 1990).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; RUTHVEN, 1997). Segundo CRINI E BADOT (2008) a entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção estão na ordem de  $-40$  a  $-800$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , enquanto que para a adsorção física estes valores são na grandeza de unidades.

Em relação à remoção de corantes, a adsorção figura como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (DEMIRBAS,

2009). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI E BADOT, 2008).

Para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que afetam o processo, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (KAVITHA E NAMASIVAYAN, 2007). Neste contexto, autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção de corantes específicos através de planejamentos experimentais fatoriais (DOTTO E PINTO, 2010), modelos de isotermas (PICCIN et al., 2009), modelos cinéticos (UZUN, 2006), modelos termodinâmicos (CESTARI et al., 2004) e mecanísticos (McKAY, 1986), buscando explicações mais detalhadas sobre o processo adsorptivo.

### **2.1.2 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente e, portanto, são críticos para aperfeiçoar o uso de adsorventes. Além disso, através do estudo das isotermas de equilíbrio, é possível determinar a quantidade máxima de poluente que um determinado adsorvente pode remover em uma condição específica. A fim de melhorar o *design* de um sistema de adsorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI E BADOT, 2008). A seguir são apresentadas as isotermas mais usuais na remoção de corantes por quitosana.

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode

ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) pode ser representada pela Equação 1 (ZHANG et al., 2010):

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

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

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio ( $R_L$ ) de acordo com Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo é desfavorável,  $R_L = 1$  indicam uma isoterma linear,  $0 < R_L < 1$  indicam que o processo é favorável e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

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

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

onde  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $1/n$  o fator de heterogeneidade.

O modelo Redlich-Peterson (Equação 4) incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (CHEUNG et al., 2009):

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (4)$$

onde  $k_R$  e  $a_R$  são as constantes de Redlich-Peterson, ( $L\ mg^{-1}$ ) e ( $L\ mg^{-1}$ ) $^\beta$ , respectivamente) e  $\beta$  é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

O modelo de isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento em cobertura da superfície do adsorvente, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição de energia uniforme, até um valor máximo (LIANG et al. 2010). A curva do modelo de Temkin pode ser descrita como a Equação 5:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (5)$$

onde  $k_T$  é a constante de equilíbrio ( $L\ mg^{-1}$ ) correspondente a máxima energia de ligação,  $b$  é relativo ao calor de adsorção,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,31 \times 10^{-3}\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho da molécula adsorbato é comparável ao tamanho do microporos do adsorvente, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorbato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, usando o potencial de adsorção ( $\epsilon$ ) (Equação 6) (LIANG et al., 2010).

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6)$$

O modelo de D-R assume uma distribuição Gaussiana para a curva e pode ser descrito de acordo com a Equação 7:

$$q_e = q_s \exp(-B\epsilon^2) \quad (7)$$

onde  $q_s$  é a constante de D-R ( $mg\ g^{-1}$ ) e  $B$  é relativo à energia livre de adsorção  $E$  ( $kJ\ mol^{-1}$ ) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, que pode ser determinado pela Equação 8 (LIANG et al., 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

### 2.1.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S$ ). Estes valores indicam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (ELWAKEEL, 2009). De acordo com a termodinâmica,  $\Delta G$  pode ser calculado através de Equação 9:

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (9)$$

onde  $k_D$  é a constante de equilíbrio termodinâmico ( $L \text{ mg}^{-1}$ ), que pode ser obtida plotando  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e extrapolando  $C_e$  para zero.

De acordo com a termodinâmica, a Energia Livre de Gibbs corresponde a diferença entre a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) e a entropia de adsorção ( $\Delta S$ ), a uma temperatura constante. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 9, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 10 e obtendo-se um coeficiente angular  $\Delta H/RT$  e uma intercepção  $\Delta S/R$  (ELWAKEEL, 2009):

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

### 2.1.4 Cinética de adsorção

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 E BADOT, 2008). Em relação à adsorção de corantes por quitosana, os modelos cinéticos mais utilizados são os chamados modelos de



adsorção reação. Neste grupo de modelos estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich (QIU et al., 2009).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 11 (QIU et al. 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

onde  $q_t$  e  $q_e$  são as capacidades de adsorção no instante “t” e no equilíbrio respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $k_1$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Resolvendo a Equação 11 por variáveis separáveis, considerando  $q_t=0$  em  $t=0$  e  $q_t=q_t$  em  $t=t$ , e reorganizando, a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela Equação 12 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (12)$$

onde  $q_1$  é o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimiosorção (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 13 (QIU et al. 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). Resolvendo Equação 13 por variáveis separáveis, considerando  $q_t=0$  em  $t=0$  e  $q_t=q_t$  em  $t=t$ , e reorganizando, a cinética de pseudo-segunda ordem pode ser representada pela Equação 14 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (14)$$

onde  $q_2$  é o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem.

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 15 (WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (15)$$

onde 'a' é a velocidade inicial devido  $(dq/dt) = a$ , quando  $q_t=0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e b é a constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

### 2.1.5 Mecanismos de adsorção

A elucidação dos mecanismos que ocorrem no fenômeno de adsorção é de fundamental relevância, para verificar de que maneira ocorrem as interações entre o adsorvente e o adsorbato (CRINI E BADOT, 2008). De uma maneira geral os mecanismos envolvidos na adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente são: convecção na solução, difusão no filme, difusão intrapartícula e reação química (RUTHVEN, 1984). A Figura 1 mostra a representação esquemática de uma partícula adsorvente com os principais mecanismos de transferência de massa envolvidos em um processo de adsorção.

Na Figura 1 a região de "A" até "B" representa o mecanismo de transferência de massa externo (convecção na solução), ou seja, a migração das moléculas de adsorbato do seio da solução até a superfície externa do filme estagnado (McKAY, 1986). Neste caso a resistência a transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (SUZUKI, 1990). Da região "B até a região "C" ocorre a difusão no filme, onde as moléculas de adsorbato migram da superfície externa do filme estagnado até a superfície interna do filme estagnado (RUTHVEN, 1997). Nesta região a resistência a transferência de massa está no filme estagnado ao redor da superfície do adsorvente, e pode ser mensurada através da difusividade no filme (SUZUKI, 1990). Na região "C-D" ocorre a difusão intrapartícula, onde as moléculas de adsorbato difundem-se a partir da superfície interna do filme estagnado, migrando pela estrutura interna de poros do material (RUTHVEN,1984). Nesta região a resistência a transferência de massa está

na fase sólida, sendo determinada pela difusividade intrapartícula (SUZUKI, 1990). No ponto “D”, as moléculas de adsorbato são efetivamente adsorvidas nos sítios de adsorção devido a interações químicas ou físicas (RUTHVEN, 1997).

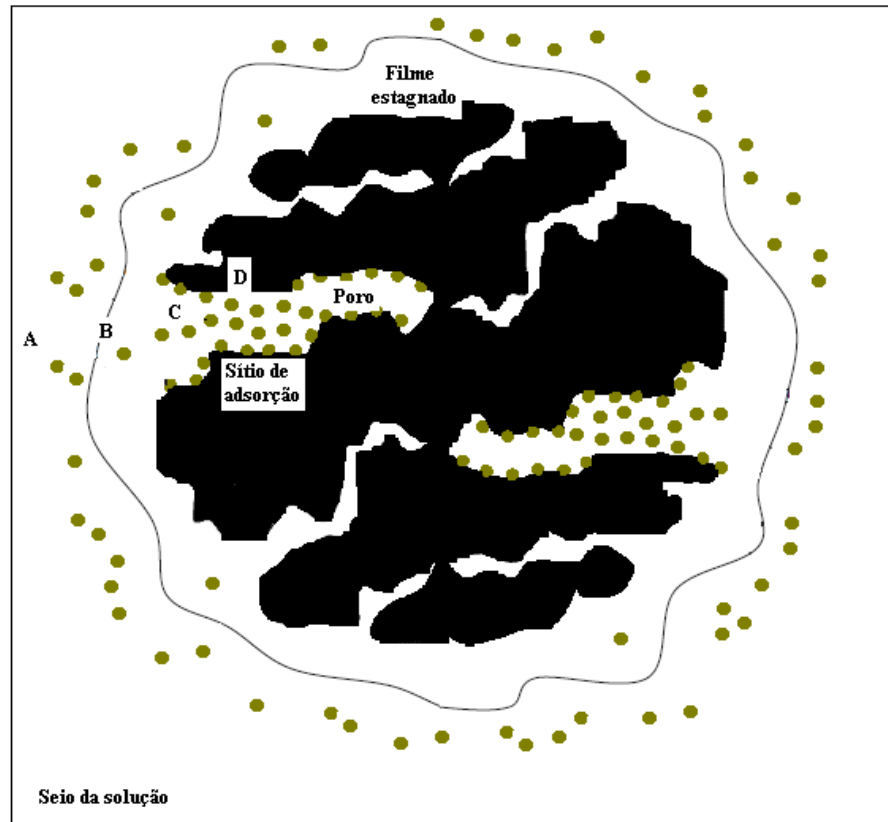


Figura 1: Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa (Adaptado de RUTHVEN, 1984).

Para identificar estes mecanismos de transferência de massa, geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris, (1963). Segundo estes autores, construindo um gráfico da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo é possível a identificação de diferentes porções lineares, sendo que cada uma delas representa um mecanismo distinto de transferência de massa (WEBER E MORRIS, 1963).

Quando a resistência a transferência de massa está na fase líquida, a resistência a difusividade no interior da partícula pode ser negligenciada. De acordo com Qiu, et al. (2009) nessa situação o processo de adsorção pode ser representado pela Equação 16:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f \frac{A_s}{V_p} (C_0 - C_e) \quad (16)$$

Utilizando a definição de Ruthven, (1984) pode se considerar o caso da adsorção de corantes por quitosana um processo a volume finito. Desta forma, a solução da Equação 16 fornece a Equação 17 (Suzuki, 1990):

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{C_0}{C_0 - C_e} [1 - \exp(-3(1 + \alpha)\tau_f)] \quad (17)$$

Sendo  $\alpha$  e  $\tau_f$  definidos nas Equações 18 e 19:

$$\alpha = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (18)$$

$$\tau_f = \frac{k_f C_e t}{R_p \rho_p q_e} \quad (19)$$

Um modelo para representar a difusão no filme líquido foi proposto por CRANK, (1975), baseado na lei de Fick. Este modelo está apresentado na Equação 20:

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left( \frac{D_f}{\pi R_p^2} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad (20)$$

Onde,  $D_f$  é a difusividade no filme ( $m^2 \text{ min}^{-1}$ ),  $R_p$  é o raio da partícula adsorvente (m) e  $q_t$  e  $q_e$  são as capacidades de adsorção no instante “t” e no equilíbrio respectivamente ( $mg \text{ g}^{-1}$ ).

Quando a resistência a transferência de massa é interna, a difusão intrapartícula controla o processo. Neste caso considerando a difusividade intrapartícula constante, uma partícula amorfa, esférica e homogênea, sendo desprezível a resistência externa, o processo de adsorção pode ser representado pelo modelo de difusão em um sólido homogêneo (modelo HSDM) de acordo com a Equação 21 (RUTHVEN, 1984; QIU, 2009):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (21)$$

sendo as condições inicial e de contorno mostradas nas Equações 22, 23 e 24 respectivamente.

$$q(r,0) = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (23)$$

$$q(R_p, t) = q_e \quad (24)$$

Aplicando as condições iniciais e de contorno na Equação 21 e considerando uma isoterma linear entre as concentrações inicial e final na fase líquida, para um processo a volume finito, CRANK, (1975) desenvolveu uma solução que pode ser aproximada para o primeiro termo da série quando o número de Fourier for maior que 0,2, mostrada na equação 25:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \left[ \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp(-q_n^2 D_p t / R_p^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (25)$$

Onde  $D_p$  é a difusividade intrapartícula ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de partição sólido/líquido, e  $q_n$  são as raízes diferentes de zero da Equação 26:

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (26)$$

Sendo o Número de Fourier definido pela Equação 27:

$$F_o = \frac{D_p t}{R_p^2} \quad (27)$$

No caso da adsorção de corantes por quitosana, a convecção na solução (região A-B), pode ser negligenciada, pois, essa etapa de transferência de massa é instantânea, devido à agitação do sistema, e própria mistura das soluções de corante

e quitosana (CRINI E BADOT, 2008; ANNADURAI et al., 2008; CHEUNG et al., 2009). Além disso, a etapa de reação que ocorre no ponto “D” entre os amino grupos da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes possui cinética rápida, e também pode ser negligenciada (STEFANICH et al., 1994). Desta forma os mecanismos de transferência de massa relevantes para a adsorção de corantes por quitosana são a difusão no filme e a difusão intrapartícula (CRINI E BADOT, 2008).

## 2.2 Quitosana

### 2.2.1 Aspectos químicos

Quando o grau de desacetilação da quitina alcança valores de aproximadamente 50% (dependendo da origem do polímero), a mesma fica solúvel em meio aquoso ácido e é chamada de quitosana. A solubilização acontece devido à protonação do  $-NH_2$  funcional no C-2 da repetida unidade de D-glucosamina, devido à conversão para um polieletrólito em meio ácido. A quitosana é o único polímero pseudonatural catiônico e assim, este tem diversas aplicações devido a este seu caráter sem igual. Sendo solúvel em soluções aquosas, é largamente usado de diferentes formas: géis, filmes, fibras entre outros (RINAUDO, 2006; PILLAI et al., 2009)

Quimicamente, a quitosana é um polímero de alto peso molecular, sendo uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas (preparação de derivados) e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 (RINAUDO et al., 2006). A Figura 2 apresenta a estrutura da quitosana.

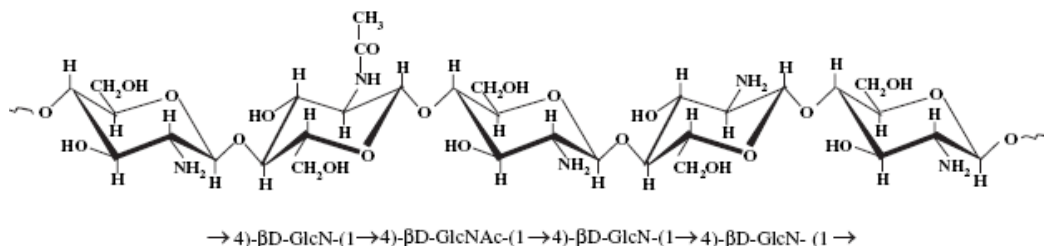


Figura 2: Estrutura da quitosana (HARISH PRASHANTH E THARANATHAN, 2007).

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

### **2.2.2 Fontes de obtenção**

A quitosana disponível para o processo industrial é geralmente obtida a partir da desacetilação da quitina (JAYAKUMAR et al., 2010). Atualmente, os crustáceos são os maiores produtores de quitina. A síntese anual deste polissacarídeo, em água doce e ecossistemas marinhos, é estimada em aproximadamente 0,6 a 1,600 bilhões de toneladas, respectivamente. As melhores fontes de quitina são oriundas do camarão, caranguejo, lagosta, krill (29,9 milhões de toneladas/ano), ostras (1,4 milhões toneladas/ano) e lula (0,7 milhões toneladas/ano). Entretanto, cálculos recentemente publicados dos recursos de quitina são baseados em aproximações e dados não completos que necessitam de futuras verificações (PILLAI et al., 2009).

O conteúdo de quitina em crustáceos varia normalmente de 2% a 12% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Os conteúdos de quitina, proteína, minerais e carotenóides variam amplamente dependendo das condições de descasque durante o processamento, como também da espécie, a parte do organismo, estado de nutrição e fase do ciclo reprodutivo. Quanto maior a idade, mais calcificado o exoesqueleto se torna, e menor é o conteúdo de quitina. A fração mineral do exoesqueleto é constituída principalmente de fosfato e carbonato de cálcio. O conteúdo de Na, K, Mg e Sr não ultrapassa 1% e Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão presentes em traços (RINAUDO, 2006).

A quitina não é solúvel em solventes habituais, e para sua utilização modificações em sua estrutura devem ser feitas. O derivado mais comumente obtido é a quitosana, oriunda da desacetilação parcial da quitina (HARISH PRASHANTH E THARANATHAN, 2007).

### 2.2.3 Processo de obtenção

Normalmente o isolamento da quitina consiste na desmineralização, desproteinização, e remoção de pigmentos (etapa também de desodorização) (WESKA et al., 2007), como apresentado na Figura 3.

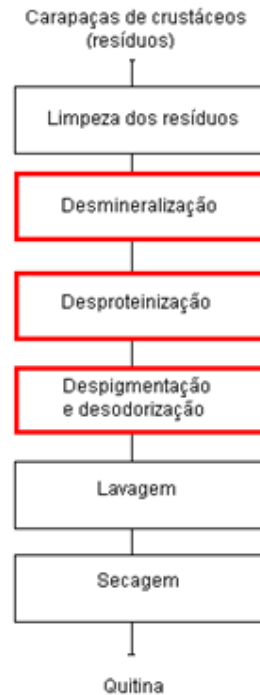


Figura 3: Fluxograma representativo de obtenção da quitina (MOURA, 2008).

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

Após a desacetilação, o polímero já é considerado quitosana, e geralmente passa por um processo de purificação para diminuir o conteúdo de cinzas e conseqüentemente concentrar a quitosana (WESKA et al., 2007). O processo de obtenção da quitosana a partir da quitina é apresentado na Figura 4.



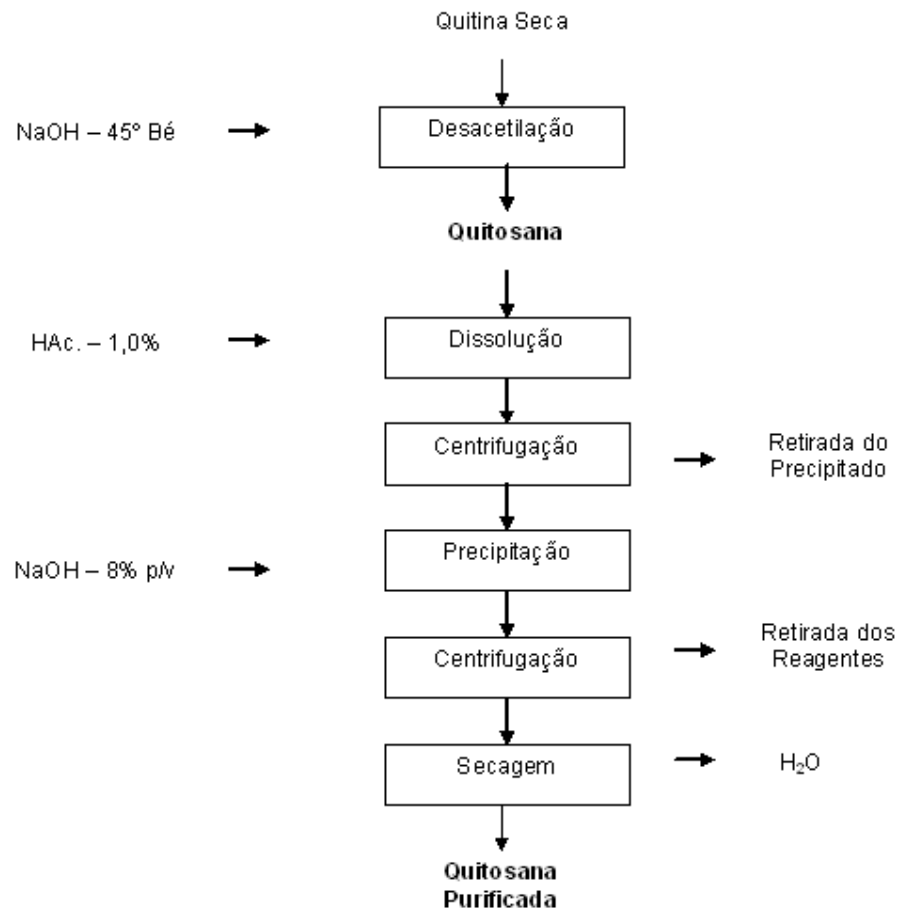


Figura 4: Fluxograma representativo de obtenção da quitosana (MOURA, 2008).

A última etapa da obtenção é a secagem. Esta operação é muito importante, pois deve garantir a umidade comercial do produto (até 10% b.u.) sem causar alterações no material (BATISTA et al., 2007). Atualmente a quitosana é seca em bandeja (BATISTA et al., 2007), secadores spray (SRINIVASA et al., 2004). Recentemente foi demonstrado que a secagem em leito de jorro é uma alternativa para a secagem de quitosana, produzindo um pó fino (70  $\mu\text{m}$ ) uniforme e de alta qualidade (DOTTO et al., 2009).

#### 2.2.4 Propriedades e aplicações

A quitosana e seus derivados possuem uma ilimitada área de aplicações, como por exemplo, na agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, odontologia, bebidas e alimentos, farmacêuticos entre outros. Suas aplicações estão relacionadas com suas propriedades, como por exemplo, grau de desacetilação, massa molecular, viscosidade, biodegradabilidade, bioatividade e outras (RINAUDO, 2006; HARISH

PRASHANTH E THARANATHAN, 2007; PILLAI et al., 2009). As Tabelas 1 e 2 apresentam respectivamente as propriedades e as aplicações da quitosana.

Tabela 1 : propriedades da quitosana

Propriedades físico-químicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aminopolisacarídeo linear com elevado teor de nitrogênio;</li> <li>• Estrutura rígida de D-glucosamina com alta cristalinidade e hidrofilicidade;</li> <li>• Capacidade para formar pontes de hidrogênio intermoleculares, alta viscosidade;</li> <li>• Propriedades quelantes e complexantes;</li> <li>• Condutividade iônica;</li> <li>• Numerosos grupos reativos para <u>ativação química e <i>crosslinking</i></u>;</li> </ul>
Propriedades biológicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biopolímero catiônico com alta densidade de carga;</li> <li>• Agente flocculante, interage com moléculas carregadas negativamente;</li> <li>• Propriedades de recobrimento e adsorção, filtração e separação;</li> <li>• Capacidade de formação de filmes, adesividade;</li> <li>• Materiais para isolamento de biomoléculas.</li> </ul>
Poli-eletrólito(em pH ácido)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocompatibilidade (atóxico, biodegradável);</li> <li>• Bioatividade (Atividade antimicrobiana, propriedades antiácidas, antiúlcera e antitumoral, Anticoagulante sanguíneo);</li> <li>• Bioadesividade.</li> </ul>

Fonte: adaptado de RINAUDO, 2006; HARISH PRASHANTH E THARANATHAN, 2007; PILLAI et al., 2009.

Tabela 2: Aplicações da quitosana.

Áreas	Aplicações
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da colheita (reduz a contagem de fungos fitopatogênicos);</li> <li>• Revestimento de sementes e fertilizantes;</li> <li>• Tratamento de solos.</li> </ul>
Engenharia biomédica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atividade biológica (Antifúngica, antimicrobiana e antinfeciosa);</li> <li>• Agente Hemostático, antitumoral;</li> <li>• Promove crescimento dos tecidos, e estimula a proliferação celular;</li> <li>• Substituto da pele, curativos e lentes de contato.</li> </ul>
Biotecnologia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Imobilização de enzimas;</li> <li>• Matriz para cromatografia em membranas.</li> </ul>
Indústria química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificação de água;</li> <li>• Engenharia de águas (floculação, filtração e adsorção);</li> <li>• Osmose reversa, separação de gases, membranas de filtração;</li> <li>• Produção de embalagens biodegradáveis;</li> <li>• Filmes;</li> <li>• Catálise.</li> </ul>
Indústria de alimentos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alimentos e fibras dietéticas;</li> <li>• Preservação de alimentos através da deterioração microbiana;</li> <li>• Recuperação de produtos no processamento de alimentos;</li> <li>• Clarificação e desacidificação de sucos de frutas e derivados;</li> <li>• Agente emulsificante e estabilizante de cor;</li> <li>• Aditivo de rações animais;</li> <li>• Atividade hipocolesterônica;</li> <li>• Bioconversão.</li> </ul>

Fonte: adaptado de RINAUDO, 2006; HARISH PRASHANTH E THARANATHAN, 2007; PILLAI et al., 2009.

As propriedades da quitosana que fazem desta um eficiente material adsorvente para corantes são suas propriedades intrínsecas (biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidrofiliabilidade) e principalmente seu caráter policatiónico em meio ácido e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals com as moléculas de corante (CRINI E BADOT, 2008).

O caráter policatiónico da quitosana em meio ácido é consequência da sua característica de base fraca, desta forma, seus amino grupos são facilmente protonados. Além disso, os grupamentos hidroxila dos carbonos 3 e 6 também podem ser protonados (CRINI E BADOT, 2008). A protonação destes grupamentos faz com que ocorra sua interação eletrostática com os grupamentos sulfonados dos corantes (CHEUNG et al., 2009). Por outro lado, em meio alcalino, geralmente prevalecem interações intermoleculares de pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (SAKKAYAWONG et al., 2007).

## **2.3 Outros adsorventes**

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial a partir de 1970 são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984; RUTHVEN, 1997). Atualmente, a fim de reduzir custos, aumentar a capacidade de adsorção, e regenerar os adsorventes, muitas alternativas vêm sendo estudadas (DEMIRBAS, 2009). Este trabalho se resume apenas a explicitar os adsorventes utilizados no trabalho.

### **2.3.1 Carvão ativado**

O carvão ativado é um material carbonáceo e poroso preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação (RUTHVEN, 1997). Convencionalmente, o carvão ativado é produzido de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) (DEMIRBAS, 2009).

No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais comumente utilizados são a ativação química e física. A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica. No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes, sendo o mais utilizado o cloreto de zinco (DEMIRBAS, 2009).

O carvão ativado possui várias aplicações, entre elas, é um eficiente e versátil adsorvente para a purificação de água, ar, produtos químicos e naturais. Sua aplicação como adsorvente é principalmente devida a sua natureza porosa e sua grande área superficial específica. Grande parte da sua área superficial específica é

composta por micro e mesoporos (KAVITHA E NAMASIVAYAM, 2007). No entanto, o uso de carvão ativado ainda é limitado devido ao seu alto custo, principalmente devido às elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700 °C (DEMIRBAS, 2009).

### **2.3.2 Terra ativada**

A terra ativada é uma terra de descoramento obtida pela ativação ácida da bentonite de cálcio, e pode ser usada em diversas aplicações. É um pó fino de cor clara com uma estrutura interna altamente porosa e muitos grupamentos ácidos em sua superfície. A terra de descoramento ativada é usada principalmente para a adsorção de óleos vegetais, óleos minerais e gorduras endurecidas. São apropriados para a remoção de compostos polares como a clorofila, os carotenóides, os fosfolípidios, os peróxidos, pela quimissorção/adsorção física e a catálise do ácido (SOUTO, 2006).

### **2.3.3 Terra diatomácea**

A terra diatomácea, diatomito, ou kieselghur é composta por frústulas de diatomáceas fossilizadas no transcorrer de épocas geológicas. Diatomáceas são algas unicelulares que existem em escala mundial, tanto em água doce como em água salgada. Estas algas absorvem sílica da água metabolizando e depositando em seu esqueleto externo, também chamado de frústula. A terra diatomácea tem como componente majoritário a sílica a qual é encontrada na forma hidratada além de alumínio, ferro, magnésio e sódio. É um material leve e de baixa massa específica aparente, cuja coloração varia do branco ao cinza. Devido a suas propriedades físicas e estabilidade química a terra diatomácea é muito utilizada como abrasivo, isolante térmico, meio filtrante entre outros. O potencial adsorvente do diatomito vem sendo estudado para a remoção de urânio, íons metálicos (chumbo, cádmio e cobre) e corantes têxteis de efluentes (POLAKIEWICZ, 2008).

## **2.4 Corantes alimentícios**

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (BRASIL, 2002).

Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 2002), considera-se corante natural, o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida). Os corantes artificiais permitidos no Brasil são o amarelo crepúsculo, azul brilhante FCF, bordeaux S ou amaranço, eritrosina, indigotina, ponceau 4R, tartrazina e o vermelho 40 (CONSTANT et al., 2002).

Apesar das vantagens proporcionadas pelos corantes nos alimentos, o descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias. Devido às taxas de fixação relativamente baixas, e à baixa eficiência dos processos biológicos normalmente usados para o tratamento destes efluentes, cerca de 60% dos corantes não-fixados são descartados no meio ambiente. Torna-se, portanto, necessário investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes (CHEUNG et al., 2009; ELWAKEEL, 2009).

#### 2.4.1 Azul brilhante

O corante azul brilhante, também conhecido como Acid blue 9, pertence a classe dos triarilmetanos (VIANNA, et al. 2008) e seu índice de cor ou color index é 42090. Esse material está de acordo com o critério de pureza de cores para o uso no gênero alimentício segundo a Comissão Diretiva 95/45/EC. É empregado como aditivo de cor em alimentos, produtos de perfumaria e beleza (VIANNA, et al. 2008). A Figura 5 apresenta a estrutura química do corante azul brilhante.

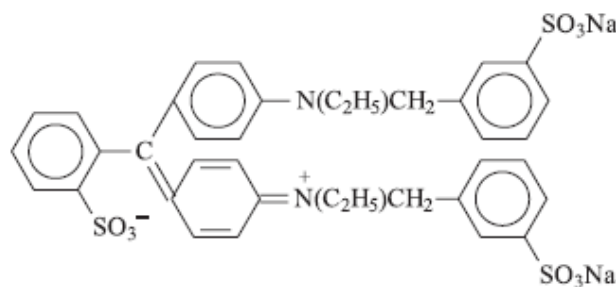


Figura 5: Estrutura do corante azul brilhante.

(VIANNA et al., 2008).

### 2.4.2 Amarelo crepúsculo

O Sal dissódico de ácido 6-hidróxi – 5-[(4-sulfofenil)azo]- 2-naftaleno sulfônico é um azocorante também conhecido como amarelo crepúsculo (C.I. 15985), Food yellow 3. Fisicamente, apresenta-se como um pó fino homogêneo de cor vermelha, inodoro, muito higroscópico, que em solução a 10ppm apresenta tonalidade, laranja. Em geral, é aplicado em alimentos, produtos de perfumaria e beleza (VIDOTTI E ROLLEMBERG, 2006). A Figura 6 apresenta a estrutura química do corante amarelo crepúsculo.

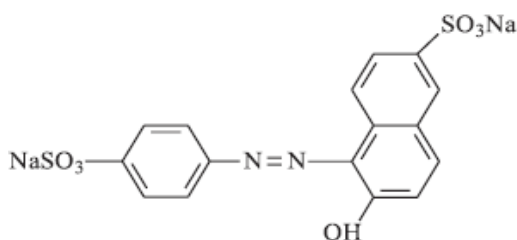


Figura 6: Estrutura do corante amarelo crepúsculo.  
(VIDOTTI E ROLLEMBERG, 2006).

### 2.4.3 Amarelo tartrazina

A tartrazina, também conhecida como FD&C Yellow n°5 é um corante sintético pertencente ao grupo funcional dos azo-compostos, e que proporciona a cor amarelo-limão se utilizada como corante alimentício, por exemplo. Seu uso mais freqüente ocorre em condimentos (bala, goma de mascar, gelatina), como também em cosméticos e medicamentos. Este corante é reconhecido internacionalmente pelo color index 19140 (VIDOTTI E ROLLEMBERG, 2006). A Figura 7 apresenta a estrutura química do corante amarelo tartrazina.

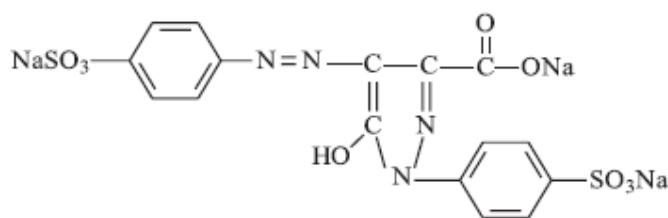


Figura 7: Estrutura do corante amarelo tartrazina.  
(VIDOTTI E ROLLEMBERG, 2006).

## 2.5 Uso de quitosana na adsorção de corantes em sistemas descontínuos

Os primeiros estudos sobre o uso de quitina para a remoção de corantes em sistemas descontínuos foram realizados por Giles e colaboradores em 1958. Estes pesquisadores verificaram a eficácia da quitina para a remoção de azocorantes por adsorção em sistemas aquosos descontínuos (GILES et al., 1958). Um amplo estudo sobre a utilização de quitina para a adsorção de corantes foi realizado entre 1982 e 1987 por McKay e outros pesquisadores na universidade de Glasgow na Escócia, onde estudaram os mecanismos de adsorção de corantes por quitina (CRINI e BADOT, 2008).

A quitosana foi proposta como adsorvente de corantes em sistemas descontínuos em 1988 por Maghami e Roberts (MAGHAMI E ROBERTS, 1988), e desde então o número de trabalhos e artigos publicados em relação a este tema vem crescendo. Estima-se que em 1995 o número de artigos publicados sobre o uso de quitosana na descontaminação de águas residuais foi de 60, aumentando para 300 em 2005, sendo que 30% destes artigos tratam de adsorção (CRINI E BADOT, 2008).

Atualmente a quitosana é largamente estudada para a adsorção de corantes em diversos países. Em particular, três fatores têm especificamente contribuído para o crescente reconhecimento da quitosana como um biomaterial apropriado para a remoção de corantes:

- O primeiro é o fato de que a matéria prima da quitosana é de baixo custo, obtido a partir de materiais naturais e a sua utilização como adsorvente é extremamente satisfatória levando em consideração o custo benefício. Em muitos países, rejeitos da indústria pesqueira foram utilizados como excelentes fontes para produzir quitosana. Uma vez tendo esses rejeitos é perfeitamente possível, produzir quitosana com baixo custo. O volume de adsorvente usado também é reduzido em comparação com adsorventes convencionais uma vez que eles são mais eficientes (CRINI E BADOT, 2008).
- O segundo é a alta capacidade de adsorção. A quitosana possui uma excelente capacidade e alta taxa de adsorção, e também alta seletividade tanto em soluções muito diluídas quanto em soluções



concentradas. Ela também tem uma elevada afinidade para muitas variedades de corantes (CRINI E BADOT, 2008).

- O terceiro fator é o desenvolvimento de novos materiais complexantes porque a quitosana é versátil: esta pode ser fabricada em filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, esferas e nanopartículas, ou apoiados em materiais inertes. A utilização destes materiais apresenta muitas vantagens em termos de aplicabilidade a uma ampla variedade de processos (CRINI E BADOT, 2008).

Industrialmente a quitosana ainda não é utilizada para a remoção de corantes (CRINI E BADOT, 2008), o que mostra que esta possui também desvantagens, e são necessários muitos estudos nesse sentido. A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens da quitosana para a adsorção de corantes.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens da aplicação de quitosana na remoção de corantes.

Vantagens	Desvantagens
Biopolímero hidrofílico de baixo custo	Variabilidade das características do polímero
Material abundante e disponível em vários países	O desempenho depende da origem, processo de obtenção, grau de desacetilação
Recurso renovável	Requer derivação química para melhorar seu desempenho
Polissacarídeo catiônico ( meio ácido)	Não é eficaz para corantes catiônicos (apenas com modificações)
Extremamente rentável	Adsorvente de baixa porosidade
Capacidade de interação com vários corantes	Sensibilidade ao pH
Alta seletividade tanto em soluções diluídas quanto em soluções concentradas	Uso limitado em colunas de adsorção
Cinética rápida	Processo não destrutivo
Versatilidade	

Fonte: CRINI E BADOT, 2008.

Existem diversos fatores que influenciam a adsorção de corantes por quitosana em sistemas descontínuos. Estes fatores podem ser divididos em: Influência das características da quitosana, das condições de ativação, das variáveis do processo, da química do corante, e efeito das condições da solução (CRINI E BADOT, 2008). A influência das características da quitosana esta relacionada com a origem da quitosana (camarão, caranguejo e lagosta), natureza física (cristalinidade, superfície, porosidade, tipo de partícula, granulometria e conteúdo de água) e estrutura química (massa molecular e grau de desacetilação) (WONG et al., 2008). Em relação às condições de ativação podemos citar a sua pré-protonação, reações de *grafting* e reticulação (CRINI E BADOT, 2008). As variáveis do processo que geralmente influenciam no processo de adsorção são a quantidade de quitosana (PICCIN et al., 2009), concentração inicial de corante (UZUN, 2006), tempo de contato, taxa de agitação (UZUN E GUZEL 2004) e umidade (CRINI E BADOT, 2008). As condições da solução podem ser relacionadas ao pH (PICCIN et al., 2009), força iônica e competição de moléculas e ions (CRINI E BADOT, 2008).

A literatura mostra que um estudo completo sobre a adsorção de corantes deve ser realizado em sete grandes etapas: Primeiramente deve se definir o melhor adsorvente para um determinado corante; em seguida, um planejamento experimental deve ser realizado a fim de obter condições ótimas de processo em função das variáveis envolvidas; Após, modelos de isotermas devem ser estudados para verificar o comportamento de equilíbrio; Modelos cinéticos devem ser verificados a fim de conhecer o comportamento do processo ao longo do tempo e também obter informações sobre a natureza do processo; Equações termodinâmicas precisam ser analisadas para determinar se o processo é espontâneo ou não; Um fator muito importante a ser levado em consideração é o mecanismo pelo qual ocorre o processo de adsorção; e finalmente para ter o completo domínio do processo é necessária a modelagem físico-matemática, para obter equações que representem o fenômeno de forma mais adequada (CRINI E BADOT, 2008; DEMIRBAS, 2009).

### **2.5.1 Estudos sobre adsorção de corantes por quitosana**

Os estudos sobre adsorção de corantes por quitosana são amplos, e englobam uma série de fatores, além disso, a variabilidade de condições, corantes, tipos de quitosana e demais condições de estudo tomam difícil a comparação destes estudos. Deste modo, com o intuito de elucidar de uma forma sucinta a literatura recente deste tema, foram investigados alguns estudos relevantes. A Tabela 4 apresenta estudos

recentes sobre a aplicação de quitosana na remoção de corantes em sistemas descontínuos, seus principais objetivos e constatações.

Tabela 4: Estudos sobre a aplicação de quitosana na remoção de corantes.

Autores	Corante e quitosana	Objetivo do estudo	Principais constatações
Annadurai (2000)	Corante têxtil "Direct Scarlet B" e quitosana comercial.	Verificar o efeito da temperatura (30 a 60 °C), pH (6,7 a 9,5) e tamanho de partícula (0,17 a 1,65 mm) na capacidade de adsorção.	A máxima capacidade de adsorção foi de 37,18 mg g <sup>-1</sup> usando 47,5 °C, pH 8,5 e tamanho de partícula 0,206mm.
Chiou e Li (2002)	Corante têxtil "Reativo vermelho 189" e quitosana modificada com epicloridrina.	Verificar o efeito do tamanho de partícula (2,3 a 3,8 mm) nas isotermas de adsorção; Verificar o efeito da concentração de corante (4320 a 7286 g m <sup>-3</sup> ), temperatura (30 a 50), pH (1 a 9) e percentual de modificação (0,2 a 1) na cinética de adsorção.	O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio; O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para representar os dados cinéticos; O processo foi controlado pela quimiosorção; A máxima capacidade de adsorção foi de 1936 g kg <sup>-1</sup> obtida em pH 3, 30 °C, tamanho de partícula 2,3 mm e percentual de modificação 0,2.
Anjos, Vieira e Cestari (2002)	Corante Alimentício "índigo carmin" e pó de quitosana comercial.	Verificar as interações entre a quitosana e o corante através de dados termoquímicos.	A adsorção ocorreu através da formação de uma monocamada de corante na superfície do adsorvente; Valores negativos de entalpia e energia livre de Gibbs mostraram que o processo foi exotérmico e favorável.
Wong, Szeto, Cheung e McKay (2004)	Corantes têxteis: verde ácido 25, alaranjado ácido 10, alaranjado ácido 12, vermelho ácido 19 e vermelho ácido 73. Quitosana comercial.	Verificar a capacidade de adsorção dos corantes por quitosana através das isotermas de equilíbrio.	Os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson foram mais adequados para representar os dados experimentais de equilíbrio. Corantes de menor massa molecular e tamanho de cadeia tiveram maior capacidade de adsorção, alcançando 973 mg g <sup>-1</sup> .
Cestari, Vieira, Santos, Mota e Almeida (2004)	Corantes têxteis: reativo amarelo, reativo azul e reativo vermelho. Esferas de quitosana modificada com glutaraldeído.	Avaliar o efeito da temperatura (25-50 °C) e da estrutura do corante na cinética de adsorção.	Maiores capacidades de adsorção foram observadas nos corantes com menores massas moleculares, ramificações e cadeias carbônicas. O ajuste dos dados ao modelo de Avrami mostrou que o fenômeno ocorreu por adsorção superficial seguida de difusão nas esferas de quitosana. O aumento da temperatura causou um aumento na contribuição da difusão.

Sakkayawong, Thiravetyan e Nakbanpote (2005)	Corante têxtil reativo vermelho 141 e quitosana comercial.	Verificar o mecanismo de interação entre o corante e a quitosana em condições ácidas e alcalinas.	Em condições ácidas o processo ocorreu por quimiosorção, e ocorreram interações entre os grupamentos amino da quitosana e os grupamentos sulfonados do corante. Em condições alcalinas o processo foi físico-químico e os grupamentos hidroxila foram responsáveis por parte da adsorção.
Kim e Cho (2005)	Corante têxtil reativo preto 5. Esferas de quitosana, esferas modificadas de quitosana e carvão ativado	Verificar a capacidade de adsorção das esferas de quitosana frente ao carvão ativado em diferentes temperaturas (25-35°C) e pHs (3, 6, 9, 10 e 12) usando a técnica de isotermas. Verificar o efeito da modificação da quitosana na capacidade de adsorção em diferentes pHs (3, 6, 9 e 12).	As esferas de quitosana apresentaram capacidades de adsorção muito superiores a do carvão ativado, sendo que o modelo de Freundlich foi mais adequado para a quitosana e o modelo de Langmuir foi mais adequado para o carvão ativado. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura e diminuição do pH, alcançando 2,5 mol kg <sup>-1</sup> . A modificação na quitosana causou uma diminuição de 20% na capacidade de adsorção.
Uzun (2006)	Corantes têxteis: reativo amarelo 2 e reativo preto 5. Quitosana comercial.	Investigar o efeito da concentração inicial (300-600 ppm), temperatura (20-60°C) e taxa de agitação (100-150 rpm) na adsorção dos corantes por quitosana utilizando modelos cinéticos.	A adsorção dos corantes deve ser estudada em altas temperaturas. O fenômeno ocorreu por difusão na superfície devido a baixa área superficial específica da quitosana.
Hasan, Ahmad e Hameed (2007)	Corante têxtil reativo azul 19. Esferas compostas de quitosana modificada e cinzas de óleo de palma.	Verificar o efeito do pH (2-13), temperatura (30-50°C) e concentração inicial (50-500 mg L <sup>-1</sup> ) de corante na capacidade de adsorção usando isotermas, cinética e termodinâmica.	A máxima capacidade de adsorção alcançada foi de 400 mg g <sup>-1</sup> obtida em pH 6 e 30°C. O modelo de Redlich-Peterson foi mais adequado para a representação dos dados de equilíbrio. Para os dados cinéticos o melhor ajuste foi o do modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados termodinâmicos mostraram que o processo foi espontâneo e de natureza física.
Cheung, Szeto e McKay (2007)	Corantes têxteis: verde ácido 25, alaranjado ácido 10, alaranjado ácido 12, vermelho ácido 19 e vermelho ácido 73. Quitosana comercial.	Determinar as curvas de concentração em função do tempo, e utilizar o modelo de difusão intrapartícula para verificar o comportamento da adsorção.	A adsorção ocorreu por difusão intrapartícula, e a difusão dos corantes foi dependente do tamanho dos poros da quitosana.

Annadurai, Ling e Lee (2008)	Corante têxtil remazol preto 13. Quitosana comercial.	Verificar o efeito da concentração inicial de corante (100-300 mg L <sup>-1</sup> ), pH(6,7-9,5), temperatura (30-60°C) e tamanho de partícula (0,17-1,65µm) na capacidade de adsorção do corante. Verificar o comportamento de equilíbrio, cinético e termodinâmico da adsorção.	As maiores capacidades de adsorção ocorreram a 60°C, em menores tamanhos de partícula e pH 9,5. O modelo de Langmuir foi mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram adequados para representar os dados cinéticos. O processo foi espontâneo e endotérmico.
Chatterjee, Chatterjee, Chatterjee Guha (2007)	Corante têxtil congo red. Esferas de quitosana.	Verificar condições de equilíbrio, cinética e mecanismos que ocorrem no processo de adsorção.	A máxima capacidade de adsorção foi de 93 mg g <sup>-1</sup> obtida em pH 6. O modelo de Langmuir foi mais adequado para representar os dados de equilíbrio. O fenômeno foi dependente da temperatura e pH, sendo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem adequado para representar os dados experimentais. A adsorção ocorreu por forças físicas e interações iônicas.
Wong, Szeto, Cheung e McKay (2008)	Corantes têxteis: verde ácido 25, alaranjado ácido 10, alaranjado ácido 12, vermelho ácido 18 e vermelho ácido 73. Quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina comercial.	Estudar o efeito da temperatura (25-80°C), grau de desacetilação (53-95%) e tamanho de partícula (125-500 µm) na capacidade de adsorção, utilizando a técnica de isotermas.	As maiores capacidades de adsorção para cada corante foram obtidas com 125 µm, 60°C e grau de desacetilação de 53%, alcançando 973 mg g <sup>-1</sup> . O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais.
Cestari, Vieira e Mota (2008)	Corante têxtil reativo vermelho RB. Quitosana modificada com epícloridrina	Verificar o efeito da concentração de corante (25-600 mg L <sup>-1</sup> ), temperatura (25-55°C) e adição ou não de surfactante.	Melhores resultados foram obtidos em baixas concentrações de corante, sem a presença de surfactante e a temperatura entre de 25 e 35°C.
Cheung, Szeto e McKay (2009)	Corantes Têxteis: alaranjado ácido 10, alaranjado ácido 12, vermelho ácido 18 e vermelho ácido 73. Quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina comercial.	Comparar a capacidade de adsorção de quitosana (355-500 µm) e nanoquitosana (0,06-1,73 µm) através de isotermas de equilíbrio.	A nanoquitosana se mostrou mais eficiente que a quitosana para a adsorção dos corantes, preferencialmente em pH ácido. Os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson foram mais adequados para representar os dados experimentais.

Piccin, Vieira, Gonçalves, Dotto e Pinto (2009)	Corante alimentício vermelho 40. Quitosana obtida a partir de rejeitos de camarão.	Verificar o efeito do pH (5,7-7,5), tamanho de partícula (0,1-0,26mm), grau de desacetilação (42-84%) e temperatura (15-35°C) na capacidade de adsorção utilizando isotermas de equilíbrio.	Os modelos mais adequados para representar os dados experimentais foram Langmuir e Redlich-Peterson. A máxima capacidade de adsorção na monocamada foi de 529 mg g <sup>-1</sup> , obtida a 35°C, em pH 6,6 cm menores tamanhos de partícula e grau de desacetilação 84%.
Kyzas e Lazaridis (2009)	Corantes remazol amarelo 3RS e Básico amarelo 37. Quitosana comercial, com modificações realizadas no trabalho.	Comparar a capacidade de adsorção de 6 tipos de quitosana através das isotermas e cinética de adsorção.	A quitosana modificada com grupamentos amida foi mais eficiente na remoção do corante remazol em pH 2. A carboxil-quitosana foi mais eficiente para a remoção do corante básico em pH 10. O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich foi mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio. O processo seguiu um comportamento cinético de segunda ordem.
Chen e Chen (2009)	Corantes têxteis: Remazol preto 5 e remazol brilhante laranja 3R. Quitosana comercial modificada com glutaraldeído	Verificar o efeito da concentração (1,5-2,5 mg mL <sup>-1</sup> ) de corante e da temperatura (30-50°C) na cinética de adsorção. Verificar o efeito do tamanho de partícula (149-1000 µm) nas isotermas de equilíbrio. Verificar o comportamento termodinâmico.	O processo seguiu uma cinética de segunda ordem. A adsorção de ambos os corantes foi espontânea e exotérmica. O modelo mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio foi Langmuir e o processo foi de natureza química.
Kamari, Ngah e Liew (2009)	Corantes têxteis: Azul ácido 25 e vermelho ácido 37. Quitosana comercial e modificada.	Verificar a capacidade de adsorção de quitosana e EDGE-quitosana avaliando o efeito do pH (2-12), tempo de agitação e concentração dos corantes (50-150 mg L <sup>-1</sup> )	O modelo de Langmuir foi mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio, e a quitosana in natura foi mais eficiente que a quitosana modificada na adsorção dos corantes. O processo seguiu uma cinética de segunda ordem, sendo que a melhor faixa de pH foi de 2 até 6.
Konaganti, Kota, Patil e Madras (2010)	Corantes têxteis: alaranjado G, remazol azul R, congo red, Azul metil. Quitosana comercial e modificada com 4 tipos de agentes reticulantes.	Avaliar o efeito da reticulação, pH (4-7), concentração de corante (100-500 ppm), massa de adsorvente (125-300 mg) na cinética e isotermas de adsorção dos corantes	O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais. O processo de adsorção seguiu uma cinética de segunda ordem. A quitosana reticulada apresentou uma capacidade de adsorção cerca de 4 vezes superior a quitosana in natura.

A Tabela 4 mostra que a grande maioria dos estudos de adsorção de corantes com quitosana é relativa a corantes têxteis, sendo os corantes alimentícios pouco estudados. Além disso, a quitosana utilizada geralmente é adquirida de indústrias, e é aplicada na forma natural ou modificada de várias formas. As modificações na quitosana como, por exemplo, reações de *grafting* e reticulação nem sempre fornecem produtos com maiores capacidades de adsorção e demandam uma série de alterações no polímero. Outro fato relevante é que a maioria dos estudos utiliza quitosana com granulometria maior que 100  $\mu\text{m}$  ou em escala nano, entretanto o uso de quitosana na granulometria obtida por DOTTO et al., (2009) (70  $\mu\text{m}$ ) é escasso na literatura. Neste contexto, a produção de um pó fino de quitosana em sua forma natural para a adsorção de corantes oriundos da indústria alimentícia mostra-se como uma área que demanda ainda muitos estudos.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Produção da quitosana

#### 3.1.1 Extração da quitina

A quitina utilizada nos experimentos foi extraída a partir de resíduos de camarão-rosa (*Farfantepenaeus brasiliensis*) através da execução de tratamentos químicos seqüenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos, para tal, foram utilizadas as etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização (TOLAIMATE et al., 2003).

As etapas para extração de quitina dos resíduos foram realizadas com soluções diluídas a temperatura ambiente e curtos períodos de reação para que seja evitado qualquer tipo de degradação das propriedades, ligadas ao caráter macromolecular da quitina e hidrólise dos grupos acetamida durante o processo de extração.

#### 3.1.2 Desacetilação da quitina

A desacetilação da quitina foi realizada em escala de bancada, utilizando solução alcalina concentrada (42,1%) a  $130\pm 2^{\circ}\text{C}$  mantida sob agitação mecânica constante (50 rpm) durante 90 min, em um reator projetado no laboratório (WESKA et al., 2007).

#### 3.1.3 Purificação da quitosana

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético. As soluções foram então centrifugadas a 6000 rpm por 30 minutos, para retirada do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo após neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (MOURA, 2008).



### 3.1.4 Secagem

A pasta de quitosana purificada foi seca em leito de jorro (DOTTO et al., 2009). Foi utilizado um secador de geometria bidimensional. A coluna Retangular de acrílico possuía base triangular com ângulo incluído de 60° e 20 cm de altura, e a coluna com secção transversal retangular (7cmx30cm) e altura de 50 cm. O diâmetro do orifício de entrada do ar possuía 7,5 cm.

As condições de operação utilizadas foram determinadas a partir de estudos da literatura e testes preliminares, sendo utilizada a temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação de 0,18 kg<sub>pasta</sub> kg<sub>inerte</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (DOTTO et al., 2009).

### 3.2 Caracterização da quitosana

O pó de quitosana foi caracterizado de acordo com sua massa molar (MM), grau de desacetilação (GD), tamanho de partícula (Dp), análise de infravermelho e curvas termogravimétricas. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura no pó de quitosana antes e depois do processo de adsorção.

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico. Primeiramente foi determinada a viscosidade reduzida utilizando a Equação de Huggins, após esta foi convertida em massa molar por meio da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 28) (ZHANG E NEAU, 2001):

$$[\eta] = K.(MM)^a \quad (28)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade intrínseca (mL g<sup>-1</sup>), MM é a massa molar (Da),  $K=1,81 \times 10^{-3}$  mL g<sup>-1</sup> e  $a = 0,93$  (ZHANG E NEAU, 2001) .

Os valores de esfericidade foram estimados por ensaio de permeamtria (APÊNDICE 1). O tamanho das partículas do pó de quitosana foi determinado por ensaio de elutriação (APÊNDICE 1). O diâmetro médio foi calculado através da definição de Sauter, conforme a Equação 29 (FOUST et al., 1980):

$$\bar{D}_{\text{sauter}} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta X_i}{D_{mi}}} \quad (29)$$

onde  $D_{\text{Sauter}}$  é o diâmetro médio de Sauter ( $\mu\text{m}$ ),  $\Delta X_i$  é a fração em massa de partículas com tamanho  $D_{mi}$  (%) e  $D_{mi}$  é a média aritmética dos diâmetros das partículas coletadas em duas vazões subseqüentes ( $\mu\text{m}$ ).

As bandas características da quitosana e seu grau de desacetilação (GD) foram verificados através de análise de infravermelho. Amostras de quitosana foram maceradas e submetidas a determinação espectroscópica na região do infravermelho (450-4500nm) (Prestige 21, the 210045, Japão) usando a técnica de refletância difusa em brometo de potássio (SAKKAYAWONG et al., 2005). O grau de desacetilação foi determinado através da Equação 30 (CERVERA et al., 2004):

$$\text{GD} = 87.8 - [3(A_{\text{C=O}}/A_{\text{-OH}})] \quad (30)$$

onde GD é o grau de desacetilação(%),  $A_{\text{C=O}}$  é a absorbância do grupo C=O  $A_{\text{-OH}}$  is é a absorbância do grupo -OH.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança (TA Instruments, DSC 2010, EUA), com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera modificada de  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). A quantidade de amostra utilizada foi na faixa de 1-5 mg as quais foram colocadas em cadinhos de platina e submetidos ao aquecimento na faixa de temperatura de 20–800°C. Para determinar as faixas de temperatura em relação a desidratação do material, decomposição do material orgânico e resíduos, foram utilizadas as curvas de DTG, as quais são relativas a primeira derivada das curvas termogravimétricas (GESTARI et al., 2008).

O pó de quitosana antes e após o processo de adsorção, foi submetido a microscopia eletrônica de varredura (Jeol, JSM- 6060, Japão) (CHATTERJEE et al., 2007).

### 3.3 Especificações dos adsorventes

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram: Carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea (VETEC, BRASIL), quitina e quitosana. Todos os adsorventes foram caracterizados em relação ao tamanho de partícula ( $D_p$ ), massa específica ( $\rho$ ) e esfericidade ( $\Phi$ ). As especificações dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Especificações dos adsorventes.

Adsorvente	Dp ( $\mu\text{m}$ )****	$\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )**	$\Phi$ ***	GD (%)*	MM (kDa)*
Carvão ativado	70 $\pm$ 5	1100	0,8		
Terra ativada	70 $\pm$ 5	2150	0,8		
Terra diatomácea	70 $\pm$ 5	2800	0,8		
Quitina	70 $\pm$ 5	1550	0,8	45 $\pm$ 1	
Quitosana	70 $\pm$ 5	1550	0,8	85 $\pm$ 1	147 $\pm$ 5

\*Média  $\pm$  erro padrão para três repetições. \*\* FONTE: RINAUDO, 2006; DEMIRBAS, 2009. \*\*\* Valor estimado por ensaio de permeamtria (1). \*\*\*\* Valor estimado por elutriação (APÊNDICE 1).

### 3.4 Especificações dos corantes

Os corantes alimentícios utilizados foram: Azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina (PLURYQUÍMICA, BRASIL). As especificações dos corantes estão apresentadas na Tabela 6, e suas estruturas químicas são mostradas na Figura 8. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Tabela 6: Especificações dos corantes\*.

Corante	Índice de cor (C.I.)	Classe química	Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Pureza (%)
Azul brilhante	42090	Triarilmetano	792,84	85
Amarelo crepúsculo	15985	Azocorante	452,37	85
Amarelo tartrazina	19140	Azocorante	534,40	85

\*FONTE: VIANNA, 2008.

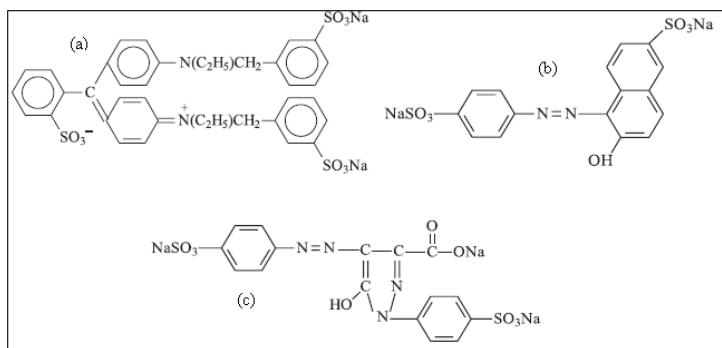


Figura 8: Estrutura química dos corantes : (a) azul brilhante, (b) amarelo crepúsculo, (c) amarelo tartrazina. (VIANNA et al., 2008).

### 3.5 Experimentos para a comparação de adsorventes

As amostras dos adsorventes (250 mg) (PICCIN et al., 2009) foram diluídas em 800 mL de água destilada, e tiveram seu pH corrigido (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10) através da adição de 50 mL de tampão fosfato dissódico ácido cítrico 0,1 N. As soluções foram agitadas até o equilíbrio do pH (30 min), sendo este medido antes e após o processo de adsorção (Mars, MB10, Brasil). Em cada solução de adsorvente foram adicionados 50 mL de uma solução contendo 2 g L<sup>-1</sup> de corante, sendo completada a 1L com água destilada. Desta forma a concentração inicial de corante foi 100 mg L<sup>-1</sup> em todas as soluções (PICCIN et al., 2009)

Os experimentos foram realizados em um aparato jar test (Nova ética, 218 MBD, Brasil), sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente (25°C) (PICCIN et al., 2009). Alíquotas foram retiradas após 48 h (PICCIN et al., 2009), filtradas (papel filtro sem interação com os corantes) sendo determinada a concentração dos corantes por espectrofotometria através de curva padrão (Quimis, Q108 DRM, Brasil) a 408, 480 e 425 nm para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados em réplicas. O percentual de remoção de corante (%R) foi determinado pela Equação 31:

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} (100) \quad (31)$$

onde, C<sub>0</sub> e C<sub>t</sub> são as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>).

### 3.6 Experimentos de equilíbrio

Na melhor condição de processo para cada corante, em relação ao pH e ao adsorvente, foram construídas isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K) utilizando experimentos em batelada. O material adsorvente (50 mg) foi diluído em 100 mL de água destilada. Após diferentes volumes de solução de corante contendo 2 g L<sup>-1</sup> foram adicionados as soluções de adsorvente as quais foram completadas até 200 mL com água destilada. As soluções foram colocadas em frascos de 500 mL e agitadas a 100 rpm usando um agitador termostatizado (FANEM modelo 315 SE, São Paulo, Brasil) por 48 h, quando a saturação foi observada.

Finalmente, o líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann n° 40), o qual não possui interação com o corante, e a quantidade de corante adsorvida foi determinada por espectrofotometria (QUIMIS modelo Q108 DRM, São Paulo, Brasil) (PICCIN et al., 2009). Todos os experimentos foram realizados em réplicas. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada pela Equação 32:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (32)$$

onde,  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e final na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

### 3.7 Experimentos cinéticos

Amostras de quitosana (250 mg) foram diluídas em 0,8 L de água destilada e tiveram seu pH corrigido (pH=3) com tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 N. As soluções foram agitadas por 30 minutos até que o pH atingisse o equilíbrio, sendo este medido antes e após o processo de adsorção (Mars, MB10, Brasil). 50 mL de uma solução com concentração de corante de  $2 \text{ g L}^{-1}$  foram adicionados em cada solução de quitosana as quais foram completadas até 1 L com água destilada, desta forma a concentração inicial de corante foi de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em todas as soluções (ANNADURAI, 2008).

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (Nova ética, 218 MBD, Brasil) sob temperatura ambiente ( $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). As taxas de agitação utilizadas foram 15, 50, 100, 200 e 400 rpm. Alíquotas foram removidas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 min). Para obter as capacidades de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), alíquotas foram removidas após 24, 36 e 48 horas. A concentração de corante remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108 DRM, Brasil) a 408 e 480 nm para os corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo, respectivamente. A capacidade de adsorção no tempo “t” foi determinada pela Equação 33:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (33)$$

onde,  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de quitosana (g),  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações inicial e no tempo “ $t$ ” na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.8 Experimentos de otimização

Amostras de quitosana (250 mg) (PICCIN et al., 2009) foram diluídas em 0,8L de água destilada e tiveram seu pH corrigido (pH 3, 4 e 5) através da adição de 50mL de tampão fosfato dissódico - ácido cítrico 0,1 N. As soluções foram agitadas por 30 min, até alcançarem o pH de equilíbrio, sendo este medido antes e após o processo de adsorção (Mars, MB10, Brazil). Após, 50 mL de uma solução contendo  $2 \text{ g L}^{-1}$  de corante foi adicionada em cada solução de quitosana, sendo esta completada a 1L com água destilada, assim, a concentração inicial de corante foi aproximadamente  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (PICCIN et al., 2009).

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (Nova ética, 218 MBD, Brasil), sob agitação (50 rpm, 150 rpm e 250 rpm) e temperatura ambiente ( $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Alíquotas foram removidas em intervalos de tempo pré determinados (20 min, 40 min e 60 min), sendo determinada a concentração de corante através de espectrofotometria (Quimis, Q108 DRM, Brasil) à 408 nm e 480 nm para o azul brilhante e para o amarelo crepúsculo, respectivamente. A capacidade de adsorção ( $q$ ) foi determinada pela Equação 34 (CRINI E BADOT, 2008; PICCIN et al., 2009):

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (34)$$

onde,  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações inicial e no tempo “ $t$ ” na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

### 3.9 Natureza de adsorção

A natureza do processo de adsorção foi verificada através da análise de infravermelho (Prestige 21, 210045, Japão), usando a técnica de refletância difusa em brometo de potássio (SAKKAYAWONG et al., 2005).

### 3.10 Planejamento experimental

De acordo com Crini e Badot, (2008) a capacidade adsorção de corantes por quitosana é dependente de diversos fatores relacionados com as condições da solução e com as características da quitosana. Destacam-se o pH, a taxa de agitação e o tempo de contato. Para verificar os efeitos do pH, taxa de agitação e tempo de contato na capacidade de adsorção, e também otimizar o processo de adsorção, foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo  $3^3$  (MYERS E MONTGOMERY, 2002). A Tabela 7 mostra os fatores de estudo e seus respectivos níveis de variação.

Tabela 7: Níveis e fatores utilizados no planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3	4	5
Taxa de agitação (rpm)	50	150	250
Tempo de contato (min)	20	40	60

A capacidade de adsorção ( $q$ ) foi representada como função das variáveis independentes de acordo com a Equação 35:

$$q = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} x_{ij}^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (35)$$

onde, “a” e “b” são coeficientes da Equação 5 e  $x$  representa os fatores de estudo em sua forma codificada.

O nível de significância utilizado foi 95% ( $p < 0,05$ ), e os fatores não significativos foram excluídos da análise estatística. Os resultados do planejamento experimental foram analisados com auxílio do software Statistic 7.0 (statsoft, EUA).

### 3.11 Análises de regressão

Os coeficientes dos modelos de isotermas, cinéticos e mecanísticos foram estimados por regressão não linear com auxílio do software statistic 6.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quasi-Newton. O ajuste dos modelos aos dados

experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 36):

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{t,exp} - q_{t,theo}}{q_{t,exp}} \right| \quad (36)$$

onde  $q_{t,exp}$  e  $q_{t,theo}$  são os valores experimentais e teóricos da capacidade de adsorção.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da quitosana

A quitosana apresentou massa molar de  $147 \pm 5$  kDa, grau de desacetilação de  $85 \pm 1$  % e tamanho de partícula de  $70 \mu\text{m}$ . A Figura 9 mostra o espectro infravermelho da quitosana.

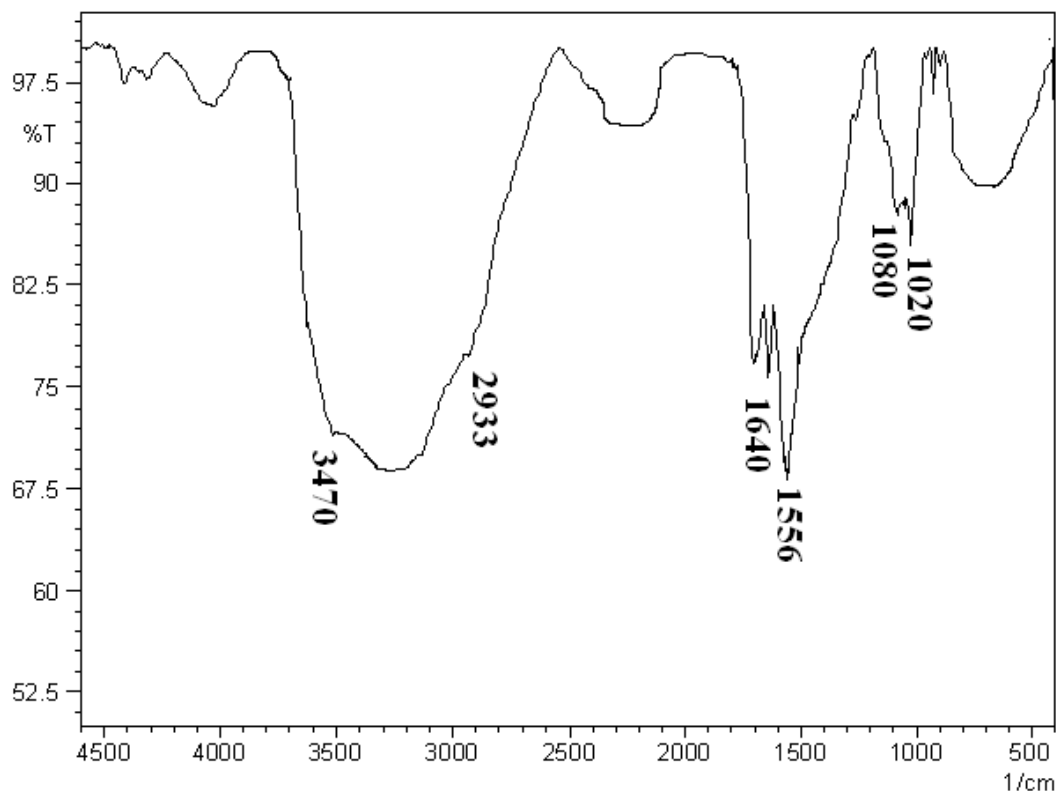


Figura 9: Análise de infravermelho da quitosana.

Na Figura 9 podemos observar os picos característicos da quitosana. A banda forte no comprimento de onda  $1556 \text{ cm}^{-1}$  é o típico amino grupo da quitosana ( $-\text{NH}_2$ ). No comprimento de onda  $1640 \text{ cm}^{-1}$  a pode-se observar a deformação axial relativa às ligações  $\text{C}=\text{O}$  (típica banda amida I). As bandas fracas em  $1020 \text{ cm}^{-1}$  e  $1080 \text{ cm}^{-1}$  são relativas às ligações  $\text{C}-\text{N}$ , e em  $2933 \text{ cm}^{-1}$  pode-ser observado o estiramento da amina primária. Estes picos estão envolvidos com o grupo funcional da quitosana. Além disso, podem ser observados em  $3470 \text{ cm}^{-1}$  os grupamentos hidroxila ligados a estrutura da quitosana. Em condições ácidas, os grupamentos amina e hidroxila da

quitosana são os responsáveis pela adsorção de corantes (CRINI E BADOT, 2008; SAKKAYAWONG et al., 2005).

O gráfico da análise termogravimétrica da quitosana está apresentado na Figura 10.

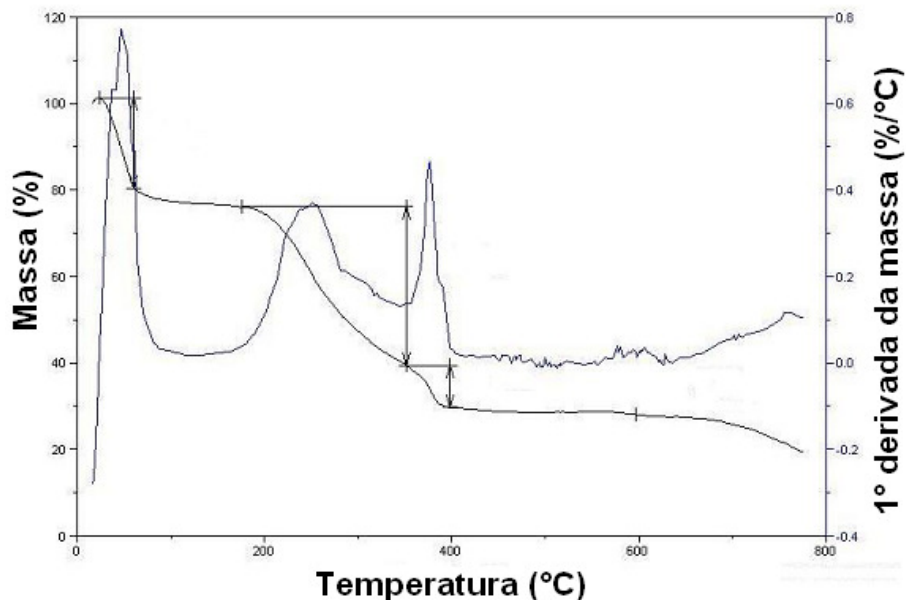


Figura 10: Análise termogravimétrica da quitosana.

A Figura 10 mostra que sob atmosfera modificada com  $N_2$  a perda de massa da quitosana ocorreu em três etapas. A primeira etapa ocorreu na faixa de 25°C a 175°C, e é relativa à perda de água adsorvida na superfície e nos poros da quitosana (CESTARI et al., 2004). A decomposição da quitosana foi observada de 175°C até 400°C. A partir de 400°C foi observada a carbonização do material. Isso mostra que a quitosana possui alta estabilidade térmica.

A quitosana obtida pelo processo proposto por Weska et al., (2007) apresentou alto grau de desacetilação, alta estabilidade térmica, média massa molar e partículas finas. Estas características sugerem seu uso em processo de adsorção de corantes.

## 4.2 Comparação de adsorventes

As Figuras 11, 12 e 13 mostram os percentuais de remoção dos corantes em relação ao tipo de adsorvente e ao pH para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

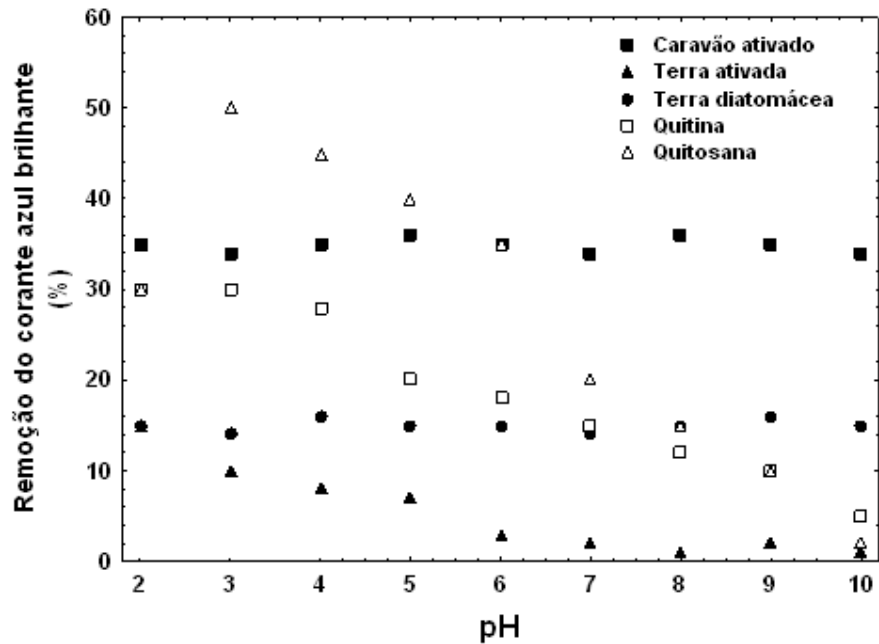


Figura 11: Comparação de adsorventes para a remoção do corante azul brilhante em diferentes pHs.

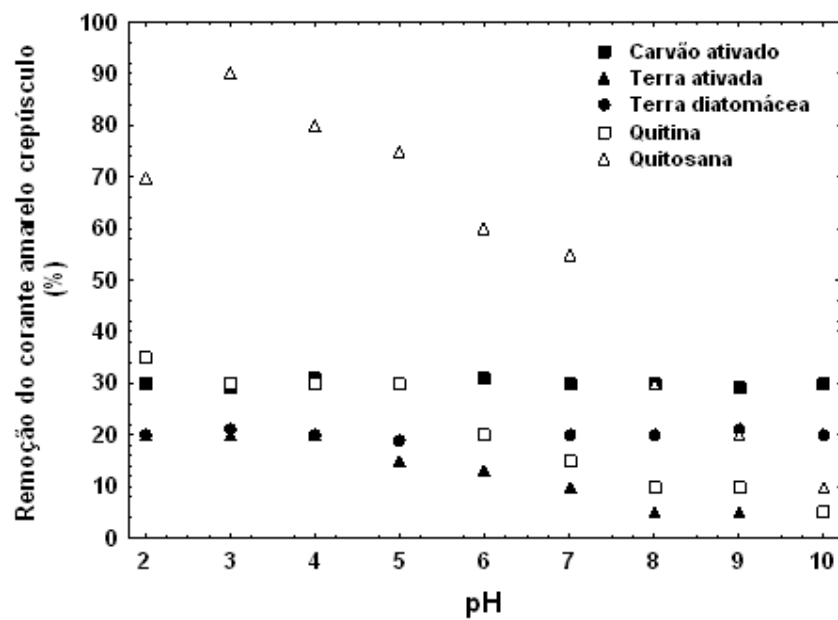


Figura 12: Comparação de adsorventes para a remoção do corante amarelo crepúsculo em diferentes pHs.

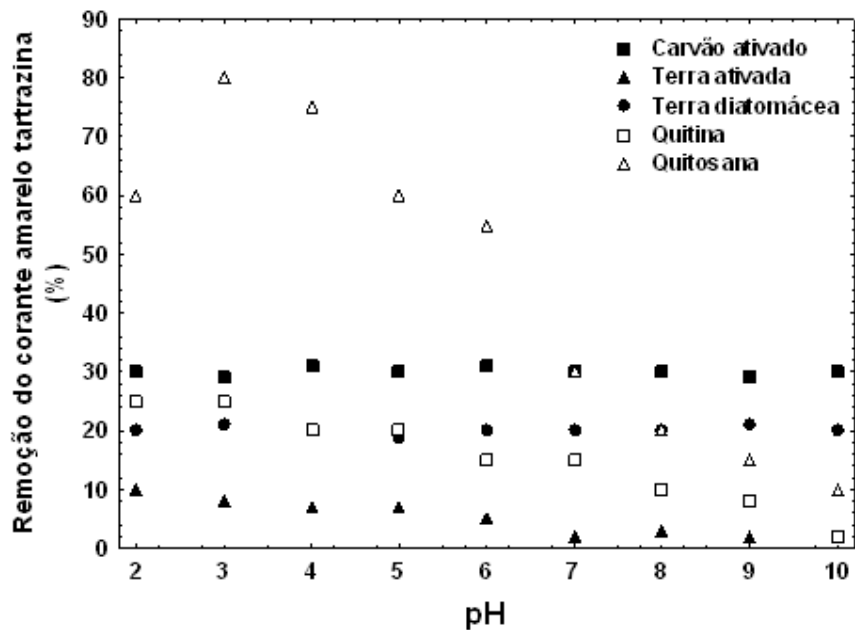


Figura 13: Comparação de adsorventes para a remoção do corante amarelo tartrazina em diferentes pHs.

Nas Figuras 11, 12 e 13 podemos observar três aspectos principais: primeiramente, a influência do pH em relação ao comportamento do adsorvente; em seguida, a influência do tipo de corante em relação ao percentual de remoção; e finalmente, a influência do tipo de adsorvente no percentual de remoção dos corantes.

Para todos os corantes investigados o percentual de remoção dos corantes do carvão ativado e da terra diatomácea não foi influenciado pelo pH (Figuras 11, 12 e 13). Isto ocorreu, pois, o carvão ativado e a terra diatomácea possuem estrutura inerte com ausência de grupos reativos, então a adsorção ocorre por interações físicas, não sendo dependente do pH. Por outro lado, a eficiência da quitina, quitosana e terra ativada foi largamente influenciada pelo pH. Este comportamento pode ser explicado pelo fato destes adsorventes possuírem grupos reativos em sua estrutura (quitina e quitosana possuem grupamentos amina e hidroxilas; a terra ativada possui grupamentos ácidos na superfície), os quais podem ser modificados devido a variação do pH.

Comparando o percentual de remoção dos corantes nas Figuras 11, 12 e 13, pode ser observado que o aumento da massa molar dos corantes causou uma diminuição do percentual removido, independentemente do adsorvente utilizado. Isto ocorreu devido a que corantes com maiores massas molares possuem estruturas carbônicas maiores e geralmente mais ramificadas, o que dificulta a difusão das

moléculas de corante. Este comportamento foi observado por Cestari et al., (2004) na adsorção de corantes aniônicos por esferas de quitosana. Neste estudo eles mostraram que as dimensões das cadeias orgânicas dos corantes, a quantidade e posição dos grupamentos sulfonados influenciam na adsorção dos corantes.

Os maiores valores de percentual de remoção para todos os corantes foram obtidos em meio ácido, particularmente em pH 3 (Figuras 11, 12 e 13). Em pH 3 a quitosana foi o melhor adsorvente para os três corantes, seguida do carvão ativado, quitina, terra diatomácea e terra ativada. Isto ocorreu porque em pH ácido, o corante é dissolvido e seus grupamentos sulfonados são dissociados e convertidos em anions, então, na presença  $H^+$ , os amino grupos da quitosana são protonados, e finalmente a adsorção ocorre devido a atração eletrostática entre estes dois íons de cargas opostas. A interação química quitosana-corante em condições ácidas foi observada por Cheung et al., (2009) estudando a adsorção de corantes ácidos, eles confirmaram a interação entre os amino grupos da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes. Os baixos percentuais de remoção dos demais adsorventes estudados em relação a quitosana podem ser explicados como se segue: A ausência de grupos reativos no carvão ativado proporciona adsorção física, a qual é menos efetiva em relação a adsorção química quitosana-corante. A quitina possui menos amino grupos disponíveis para a protonação em relação à quitosana, o que diminui sua eficiência. O baixo percentual de remoção de corante da terra diatomácea é resultado de sua estrutura inerte (alto percentual de sílica) e baixa área superficial específica. Apesar da alta porosidade da terra ativada, seus grupamentos ácidos na superfície causaram a repulsão dos grupos sulfonados dos corantes, explicando seu baixo percentual de remoção.

De acordo com Crini e Badot, (2008), a escolha do melhor adsorvente depende de muitos fatores, incluindo o pH e a estrutura química do corante. Cada adsorvente possui vantagens e desvantagens. Neste trabalho, para todos os corantes estudados, a quitosana foi o melhor adsorvente em pH 3, apresentando percentuais de remoção de 50%, 90% e 80% para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

### **4.3 Isotermas de adsorção**

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando quitosana em pH 3 para todos os corantes. As isotermas foram estudadas de 298K à 328K, com o intuito de verificar o efeito da temperatura. As Figuras 14, 15 e 16 apresentam os

dados experimentais de equilíbrio em todas as temperaturas para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

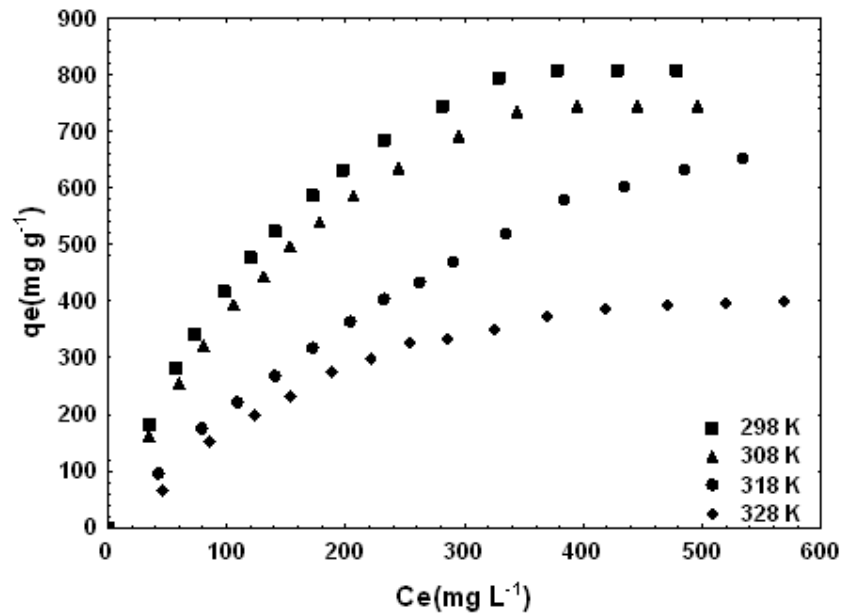


Figura 14: Dados experimentais de equilíbrio para o corante azul brilhante.

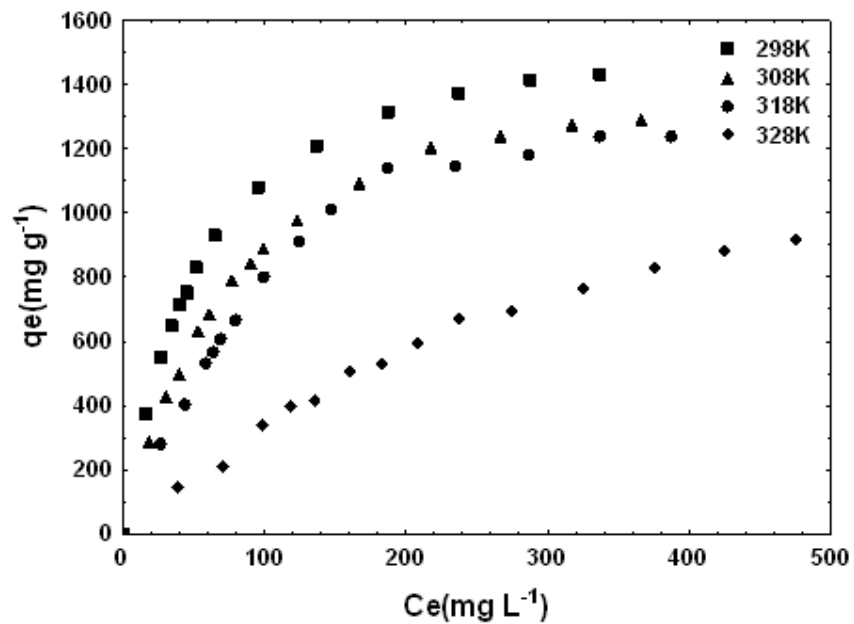


Figura 15: Dados experimentais de equilíbrio para o corante amarelo crepúsculo.

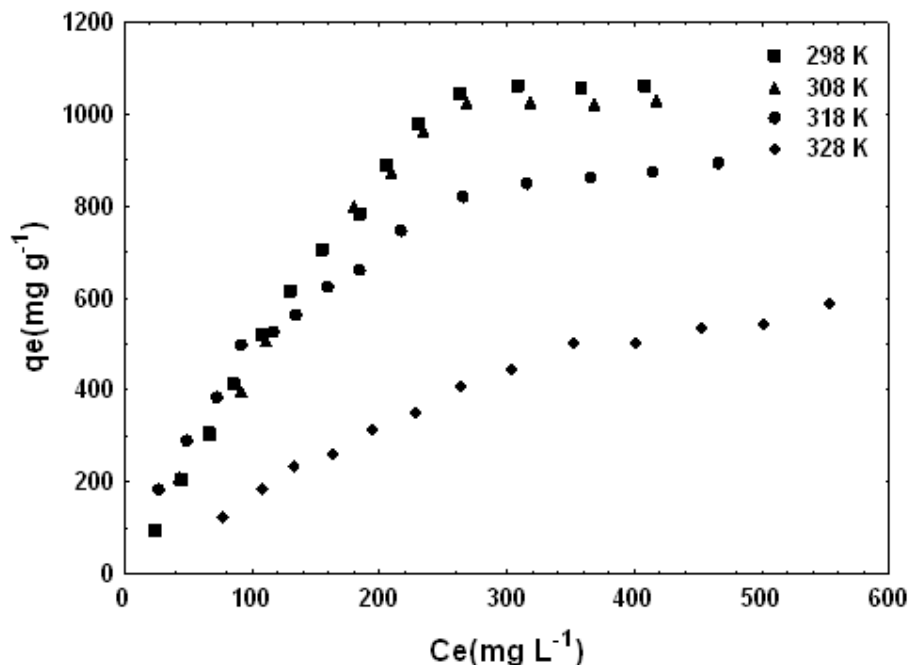


Figura 16: Dados experimentais de equilíbrio para o corante amarelo tartrazina.

Nas Figuras 14, 15 e 16 pode ser observado que as isotermas foram caracterizadas por uma etapa inicial de aumento na capacidade de adsorção (indicando a grande afinidade entre a quitosana e os corantes e o grande número de sítios acessíveis), seguida de um platô, representando a máxima capacidade de saturação na monocamada. Isto confirma a formação de uma camada de corante sobre a superfície das partículas de quitosana. Para todos os corantes estudados o aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção (Figuras 14, 15 e 16). Isso ocorreu, pois, a adsorção de corantes por quitosana em meio ácido é um processo exotérmico (CRINI E BADOT, 2008). Efeito similar foi observado na adsorção de índigo carmim por quitosana (ANJOS et al., 2002) e na adsorção de vermelho congo por hidroesferas de quitosana (CHATTERJEE et al., 2007).

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, cinco modelos, denominados, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais. As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente, em todas as temperaturas estudadas.

Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2 > 0.98$ ) e do erro médio relativo (EMR < 5%) apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10 demonstram que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais

de equilíbrio. Isso mostra que a adsorção dos três corantes estudados ocorreu em sítios homogêneos e específicos da quitosana. Deste modo o modelo de Isoterma de Langmuir pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio da adsorção dos corantes estudados por quitosana.

Tabela 8: Parâmetros de isotermas para o corante azul brilhante.

Isotermas	298 K	308 K	318 K	328 K
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1134	1077	1070	595
$k_L \times 10^3$ (L mg <sup>-1</sup> )	6,1	5,6	1,8	4,3
$R_L$	0,25	0,26	0,51	0,29
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	2,5	2,9	1,4	5,9
<i>Freundlich</i>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	49,2	43,3	9,8	19,2
N	2,1	2,1	1,5	2,0
$R^2$	0,97	0,96	0,99	0,96
EMR (%)	8,2	8,5	4,7	11,4
<i>Redlich-Peterson</i>				
$k_R$ (L mg <sup>-1</sup> )	9,5	7,9	6,2	19,3
$a_R$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup><math>\beta</math></sup>	0,027	0,024	0,240	0,760
B	0,82	0,81	0,44	0,54
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,96
EMR (%)	4,7	4,6	3,8	11,0
<i>Temkin</i>				
$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,05	0,05	0,02	0,03
RT/b	263,5	246,2	237,2	140,8
$R^2$	0,98	0,98	0,96	0,98
EMR (%)	3,7	3,9	10,5	2,9
<i>Dubinin-Radushkevich</i>				
$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	771	719	618	393
$B \times 10^3$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	4,2	6,4	12,0	7,0
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	11,0	10,4	6,4	8,5
$R^2$	0,87	0,88	0,87	0,93
EMR (%)	15,8	15,4	19,8	12,4



Tabela 9: Parâmetros de isotermas para o corante amarelo crepúsculo.

Isotermas	298 K	308 K	318 K	328 K
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1684	1627	1612	1602
$k_L \times 10^3$ (L mg <sup>-1</sup> )	18,4	11,9	8,4	2,5
$R_L$	0,14	0,19	0,23	0,46
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	0,8	1,6	5,0	3,0
<i>Freundlich</i>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	193,5	125,3	91,6	17,9
N	2,8	2,4	2,2	1,5
$R^2$	0,97	0,96	0,94	0,98
EMR (%)	6,9	9,0	10,3	7,1
<i>Redlich-Peterson</i>				
$k_R$ (L mg <sup>-1</sup> )	29,5	18,2	14,2	6,8
$a_R$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup><math>\beta</math></sup>	0,015	0,008	0,008	0,059
B	1,00	1,00	1,00	0,60
$R^2$	0,99	0,99	0,98	0,99
EMR (%)	0,8	1,6	5,3	5,3
<i>Temkin</i>				
$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,18	0,11	0,07	0,03
RT/b	362,8	364,2	400,7	333,2
$R^2$	0,99	0,99	0,97	0,97
EMR (%)	2,3	3,1	5,2	9,3
<i>Dubinín-Radushkevich</i>				
$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	1308	1177	1196	862
$B \times 10^3$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	0,8	1,3	2,2	8,0
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	25,0	19,6	15,1	7,9
$R^2$	0,84	0,85	0,91	0,90
EMR (%)	14,9	16,9	12,9	17,6

Tabela 10: Parâmetros de isotermas para o corante amarelo tartrazina.

Isotermas	298 K	308 K	318 K	328 K
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1977	1878	1208	961
$k_L \times 10^3$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,5	3,7	6,9	3,1
$R_L$	0,41	0,39	0,24	0,37
$R^2$	0,98	0,98	0,99	0,99
EMR (%)	4,7	4,6	2,7	2,9
<i>Freundlich</i>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	27,5	29,9	60,3	17,5
N	1,6	1,6	2,2	1,8
$R^2$	0,94	0,93	0,97	0,98
EMR (%)	18,6	19,9	8,4	6,0
<i>Redlich-Peterson</i>				
$k_R$ (L mg <sup>-1</sup> )	8,0	8,3	9,8	3,0
$a_R$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup><math>\beta</math></sup>	0,010	0,018	0,018	0,003
B	0,85	0,77	0,87	1,00
$R^2$	0,96	0,96	0,99	0,99
EMR (%)	13,6	14,5	3,5	2,9
<i>Temkin</i>				
$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,04	0,04	0,06	0,03
RT/b	405,7	388,9	270,5	205,0
$R^2$	0,96	0,95	0,98	0,97
EMR (%)	16,1	15,7	4,6	6,7
<i>Dubinini-Radushkevich</i>				
$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	1089	1075	835	564
$B \times 10^3$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	7,0	6,5	3,2	8,6
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	8,5	8,7	12,5	7,6
$R^2$	0,94	0,94	0,85	0,86
EMR (%)	20,0	19,0	16,5	16,9

Neste trabalho, as máximas capacidades de adsorção na monocamada ( $q_m$ ) foram 1134 mg g<sup>-1</sup>, 1684 mg g<sup>-1</sup> e 1977 mg g<sup>-1</sup> para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente, obtidos à 298K (Tabelas 8, 9 e 10). A capacidade máxima de adsorção é influenciada por diversos fatores, como por exemplo, características da quitosana, variáveis do processo, química do corante e

condições da solução (CRINI E BADOT, 2008). A literatura mostra que o valor de  $q_m$  em sistemas de adsorção de corantes por quitosana pode variar entre  $50 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2500 \text{ mg g}^{-1}$  (ANJOS et al., 2002; CHATTERJEE et al., 2007; SAKKAYAWONG et al., 2007; ANNADURAI et al., 2008; CRINI E BADOT, 2008; CHEUNG et al., 2009; PICCIN et al., 2009), em vista disso pode-se afirmar que a quitosana utilizada neste trabalho possui boa capacidade de adsorção.

O parâmetro  $k_L$  do modelo de Langmuir, o qual corresponde ao inverso da concentração na fase líquida onde a capacidade de adsorção é  $0,5 q_m$ , mostrou que maiores valores de saturação na monocamada ( $q_m$ ) foram obtidos em maiores concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ), o que resulta na presença de uma maior quantidade de corante na solução final.

O fator de separação  $R_L$  da isoterma de Langmuir variou de 0,14 a 0,51 (Tabelas 8, 9 e 10), mostrando que a adsorção dos três corantes estudados é um processo favorável.

#### 4.4 Termodinâmica de adsorção

As características de adsorção de um material podem ser expressas em termos de parâmetros termodinâmicos, como por exemplo,  $\Delta G$  (energia livre de Gibbs),  $\Delta H$  (entalpia), e  $\Delta S$  (entropia). O comportamento termodinâmico da adsorção dos três corantes alimentícios estudados foi mensurado através da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A Tabela 11 apresenta os valores destes parâmetros para o processo de adsorção.

Na Tabela 11 podemos observar valores negativos de  $\Delta G$  (de  $-8.52$  a  $-2.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) indicando que a adsorção dos três corantes estudados sobre quitosana foi um processo espontâneo e favorável. Além disso, o aumento de  $\Delta G$  em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas. Comportamento semelhante foi obtido por Cestari et al. (2008) na adsorção de índigo carmim sobre *cross-linked* quitosana. Eles obtiveram valores de  $\Delta G$  entre  $-16,4$  e  $-5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e assumiram que valores nesta faixa são consequência da difusão no corante na estrutura da quitosana.

Valores negativos de  $\Delta H$  (Tabela 11) confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção. De acordo com Crini e Badot, (2008) valores de entalpia de adsorção na faixa de  $-40$  a  $-800 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracterizam adsorção química. Os valores negativos de  $\Delta S$  (Tabela 11) indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção. Os valores negativos de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sugerem

que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de  $\Delta G$ . Um comportamento termodinâmico similar foi obtido por Anjos et al., 2002 na adsorção de índigo carmim por quitosana.

Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos.

Corante	Temperatura (K)	$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
Azul brilhante	298	-4,78±0,01	-34,2±0,1	-0,10±0,01
	308	-4,56±0,01		
	318	-2,39±0,02		
	328	-2,24±0,01		
Amarelo crepúsculo	298	-8,52±0,01	-51,7±0,2	-0,14±0,01
	308	-7,59±0,01		
	318	-6,98±0,01		
	328	-3,85±0,03		
Amarelo tartrazina	298	-7,23±0,02	-45,4±0,1	-0,13±0,01
	308	-5,75±0,01		
	318	-5,61±0,01		
	328	-2,97±0,03		

#### 4.5 Otimização do processo

Os resultados de capacidade de adsorção obtidos em todas as condições estão apresentados na Tabela 12.

A partir dos resultados da Tabela 12, foram utilizados gráficos de Pareto para verificar a significância do pH, taxa de agitação, tempo de contato e suas interações na capacidade de adsorção. Os gráficos de Pareto para a capacidade de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Nas Figuras 17 e 18 pode-se observar que todos os efeitos principais, tanto lineares quanto quadráticos, foram significativos na capacidade de adsorção de ambos os corantes ( $p < 0,05$ ).

Tabela 12: Resultados de capacidade de adsorção.

Experimento	pH	Taxa de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	q azul brilhante (mg g <sup>-1</sup> )*	q amarelo crepúsculo (mg g <sup>-1</sup> )*
1	3	50	20	105,6±0,5	237,5±1,0
2	3	50	40	165,8±1,0	272,8±2,2
3	3	50	60	144,0±0,7	294,5±2,4
4	3	150	20	134,3±0,9	197,7±0,6
5	3	150	40	181,7±1,2	266,8±0,3
6	3	150	60	209,9±3,0	250,6±0,9
7	3	250	20	142,0±2,5	207,2±0,8
8	3	250	40	167,6±1,0	249,2±1,9
9	3	250	60	175,3±2,0	246,5±1,4
10	4	50	20	86,3±0,2	200,9±2,5
11	4	50	40	124,8±0,7	219,9±2,0
12	4	50	60	124,8±1,7	232,1±1,2
13	4	150	20	58,6±0,2	154,3±0,8
14	4	150	40	107,3±1,0	184,1±0,6
15	4	150	60	135,5±0,4	203,1±0,5
16	4	250	20	47,1±0,8	157,0±2,3
17	4	250	40	140,7±2,1	185,5±1,7
18	4	250	60	133,0±2,0	192,2±0,5
19	5	50	20	59,4±2,3	141,3±2,8
20	5	50	40	88,9±0,4	179,2±2,4
21	5	50	60	54,3±0,8	188,7±1,2
22	5	150	20	80,4±0,3	17,3±1,9
23	5	150	40	115,0±0,9	77,0±0,5
24	5	150	60	86,8±0,6	45,8±0,9
25	5	250	20	50,9±0,2	115,0±0,5
26	5	250	40	152,2±1,4	115,0±0,2
27	5	250	60	50,9±0,5	162,4±2,0

\*média±erro padrão para duas repetições.

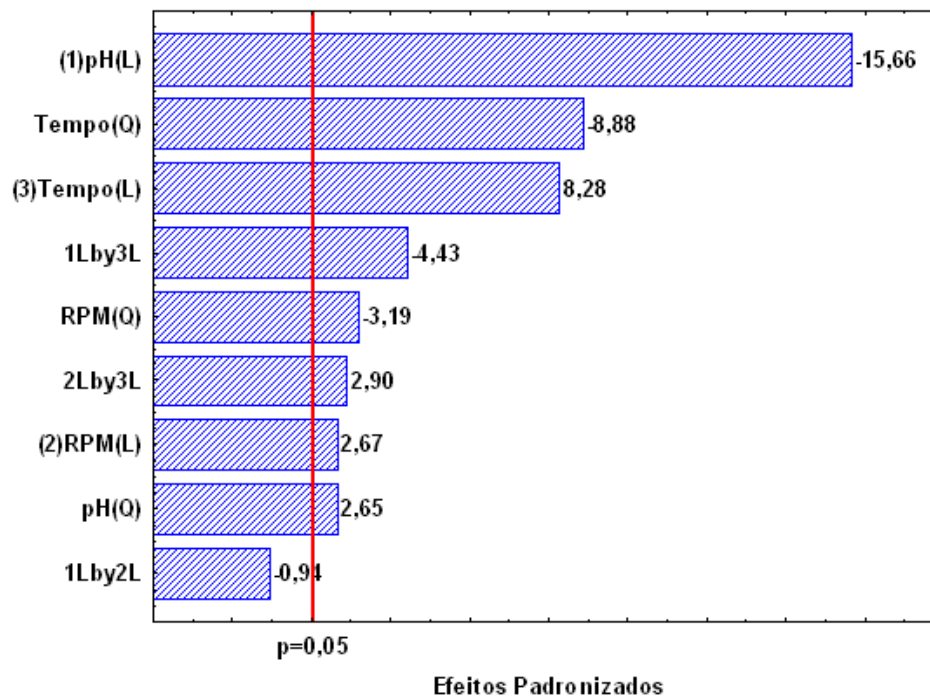


Figura 17: Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante azul brilhante.

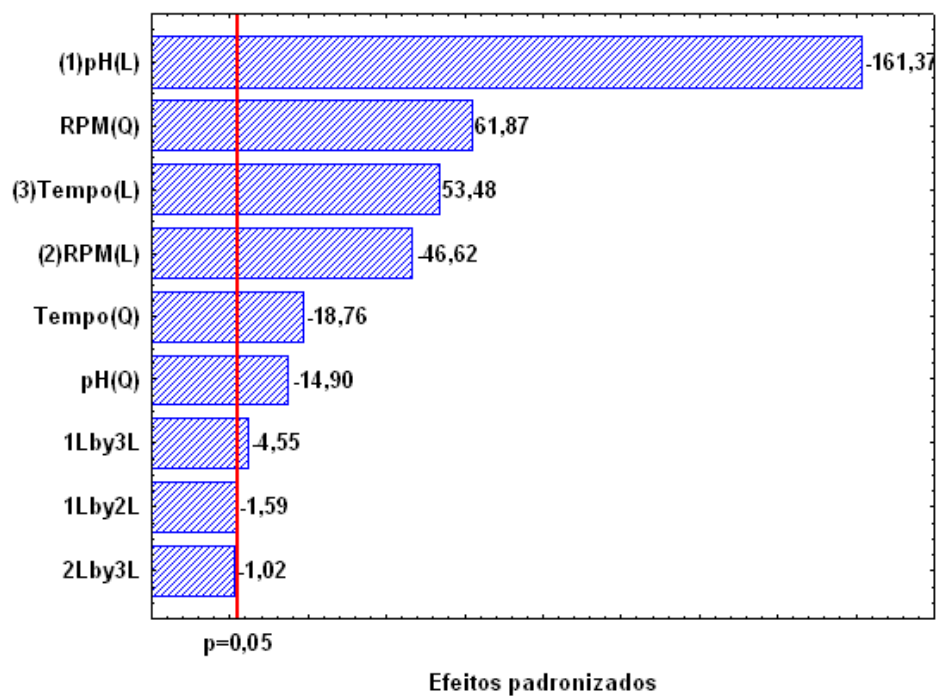


Figura 18: Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo.

As Equações 37 e 38 mostram a capacidade de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo, respectivamente, em função do pH, taxa de agitação e do tempo de contato. Os termos não significativos foram removidos das Equações.

$$q = 139,7 + 10,5x_1^2 - 12,6x_2^2 - 35,1x_3^2 - 35,9x_1 + 6,1x_2 + 18,9x_3 - 12,3x_1x_3 + 8,4x_2x_3 \quad (37)$$

$$q = 171,2 - 10,5x_1^2 + 43,5x_2^2 - 13,2x_3^2 - 65,5x_1 - 18,9x_2 + 21,7x_3 - 2,3x_1x_3 \quad (38)$$

Para verificar a predição e a significância dos modelos estatísticos (Equações 37 e 38) foram utilizados análise de variância e teste F de Fischer. As Tabelas 13 e 14 apresentam a análise de variância e o teste F de Fischer para os modelos estatísticos.

Tabela 13: ANOVA do modelo polinomial para a adsorção do corante azul brilhante.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F
Regressão	85597,6	8	10699,7	19,9
Resíduo	24209,8	45	538,0	
Falta de ajuste	19164,6	18	1064,7	5,7
Erro puro	5045,2	27	186,9	
Total	109807,4	53		

$R^2=0,85$ ;  $F_{calc}=19,9$  e  $F_{tab}= 2,16$

Tabela 14: ANOVA do modelo polinomial para a adsorção do corante amarelo crepúsculo.

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F
Regressão	210287,7	5	42057,5	73,2
Resíduo	27586,8	48	574,7	
Falta de ajuste	27426,8	19	1443,5	243,6
Erro puro	160,0	27	5,9	
Total	237874,5	53		

$R^2=0,90$ ;  $F_{calc}=73,2$  e  $F_{tab}= 2,48$

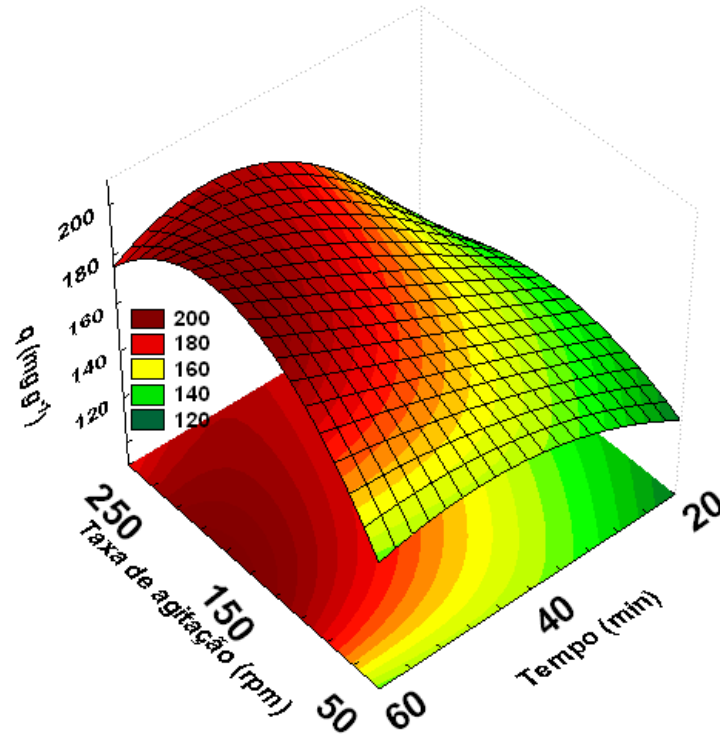
Na Tabela 13 (Azul brilhante), o alto coeficiente de determinação ( $R^2=0,85$ ) mostra que o modelo (Equação 37) é significativo, e o valor de F calculado cerca de 9 vezes maior que F Tabelado mostra que o modelo é preditivo. Comportamento

semelhante pode ser observado na Tabela 14 (Amarelo crepúsculo) mostrando que o modelo (Equação 38) é significativo ( $R^2=0,90$ ) e preditivo ( F calculado 29,5 vezes maior que F tabelado). Sendo os modelos significativos e preditivos, foram utilizadas superfícies de resposta baseadas nos modelos para representar as capacidades de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo.

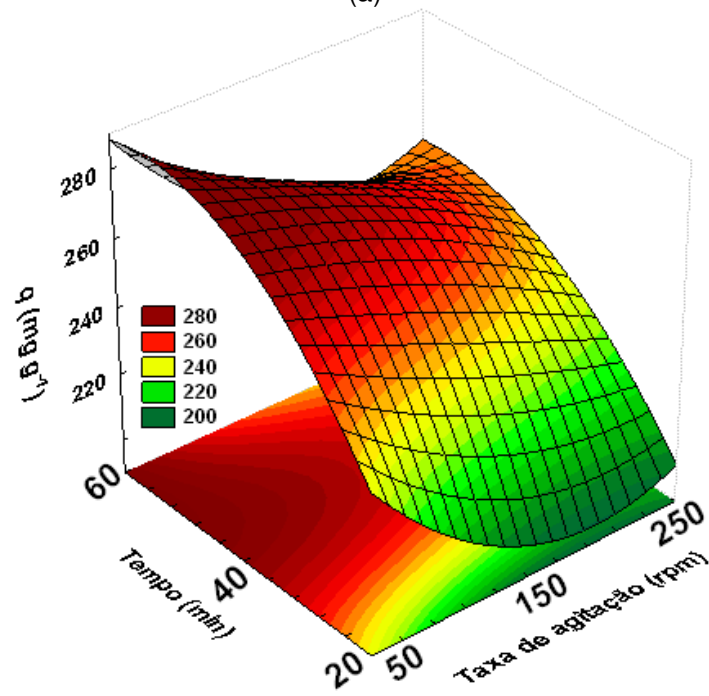
Para ambos os corantes, as superfícies são apresentadas em pH 3, pois, o forte efeito linear negativo do pH mostrou que a capacidade de adsorção aumenta largamente com a diminuição do pH. Este comportamento pode ser explicado devido ao mecanismo de adsorção de corantes por quitosana em condições ácidas. Em meio ácido, os átomos de hidrogênio ( $H^+$ ) na solução, tendem a protonar os amino grupos ( $-NH_2$ ) da quitosana, e paralelamente a isto, os grupamentos sulfonados dos corantes são dissociados, então o processo de adsorção ocorre mediante interações eletrostáticas entre os grupamentos sulfonados dos corantes e os amino grupos protonados da quitosana. A diminuição do pH causou a protonação de uma maior parcela de amino grupos da quitosana, aumentando os sítios de adsorção, e conseqüentemente a capacidade de adsorção foi aumentada. Resultados similares foram obtidos por Cheung et al., (2009) na adsorção de corantes ácidos por nanopartículas de quitosana. Em seu trabalho, o aumento do pH de 4 para 6 reduziu a capacidade de adsorção pela metade. De acordo com Crini e Badot, (2008) a faixa ótima de pH para a adsorção de corantes por quitosana está entre 3 e 6, e abaixo disso, o grande excesso de ânions competidores limitam a eficiência do processo.

A Figura 19 (a) mostra a superfície de resposta para a capacidade de adsorção do corante azul brilhante e a Figura 19 (b) mostra a superfície de resposta para a capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo.





(a)



(b)

Figura 19: Superfícies de resposta para a adsorção dos corantes (a) azul brilhante e (b) amarelo crepúsculo.

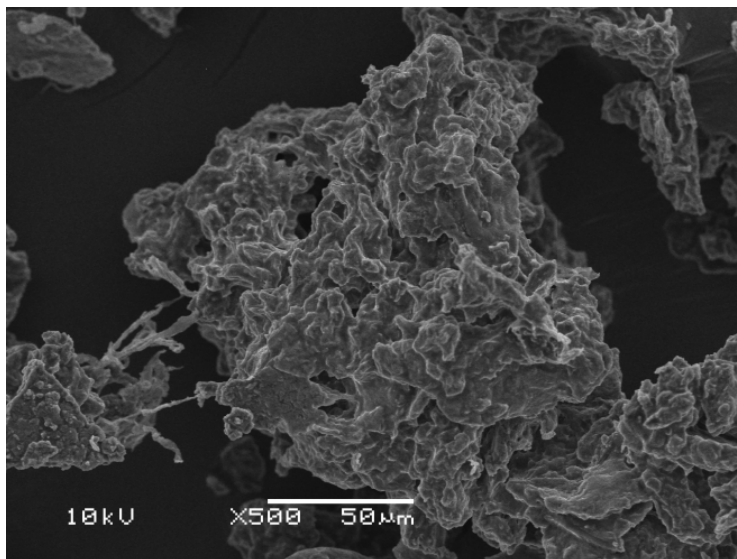
Na Figura 19 pode-se observar que o efeito do tempo de contato foi similar para os dois corantes. A capacidade de adsorção dos corantes aumentou com o aumento do tempo de contato, alcançando um valor constante em torno de 60 minutos. Este comportamento pode ser explicado porque durante o processo de adsorção, a superfície da quitosana foi progressivamente ocupada pelas moléculas de corante, alcançando o equilíbrio em torno de 60 minutos. Quando isso ocorre, a quitosana não adsorve mais nenhuma molécula de corante. De acordo com Crini e Badot, (2008), geralmente a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do tempo de contato, até um determinado ponto onde assume um valor constante, e o corante não é mais removido da solução. Neste ponto, a quantidade de corante adsorvida no material está em equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante na solução. Comportamento semelhante foi observado por Gibbs et al., (2003) na adsorção do corante verde ácido 25 por quitosana. No trabalho de Gibbs e colaboradores, 1–2 h foram suficientes para ocorrer o completo recobrimento da superfície da quitosana pelo corante em soluções com concentrações iniciais menores que  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Kamari et al., (2009) mostraram que os períodos ótimos de agitação para a adsorção dos corantes vermelho ácido 37 e azul ácido 25 sobre quitosana e EGDE-quitosana foram 100 e 140 minutos respectivamente. O melhor tempo de contato para adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo foi em torno de 60 minutos.

A taxa de agitação apresentou diferentes efeitos para cada corante. Para a adsorção do corante azul brilhante, a taxa de agitação apresentou um comportamento quadrático, alcançando a máxima capacidade de adsorção em cerca de 150 rpm (Figura 19 (a)). Quando a taxa de agitação foi aumentada de 50 para 150 rpm, a resistência na camada limite da quitosana diminuiu e a mobilidade do sistema aumentou, conseqüentemente aumentando a capacidade de adsorção. Um novo aumento de 150 para 250 rpm causou a diminuição da capacidade de adsorção. Este comportamento é devido a que as interações quitosana-corante são de natureza física e química (CHATTERJEE et al., 2007), então uma alta taxa de agitação causa a quebra de ligações intermoleculares entre a quitosana e o corante, fato este que diminui a capacidade de adsorção. Por outro lado, na adsorção do corante amarelo crepúsculo (Figura 19 (b)) o aumento da taxa de agitação de 50 para 150 rpm causou uma diminuição na capacidade de adsorção, e acima de 150 rpm o efeito foi pouco pronunciado, sendo a máxima capacidade de adsorção alcançada com 50 rpm. Uzun, (2006) observou que o aumento da taxa de agitação causou um aumento na capacidade de adsorção do corante reativo amarelo 2 por quitosana, mas, observou

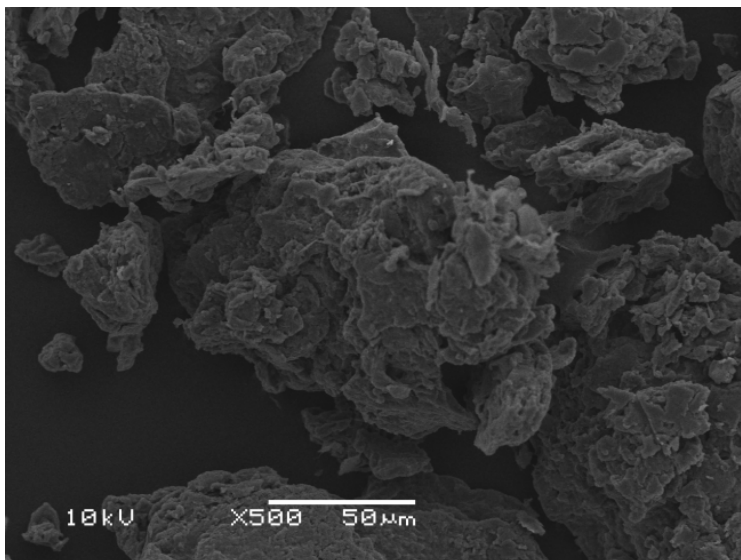
comportamento inverso na capacidade de adsorção do corante reativo azul 5. Isto mostra que os dois comportamentos são possíveis. Portanto, a melhor taxa de agitação para a adsorção corante azul brilhante foi cerca de 150 rpm, e para a adsorção do corante amarelo crepúsculo foi 50 rpm.

As condições ótimas para a adsorção dos corantes alimentícios por quitosana foram obtidas igualando-se a zero a primeira derivada das Equações dos modelos (Equações 37 e 38), e assim determinado-se os pontos de máximo das curvas (Figura 19). Desta forma, as condições ótimas de processo para a adsorção do corante azul brilhante por quitosana foram pH 3, 60 minutos e 150 rpm, nessas condições a capacidade de adsorção alcançada foi de  $210 \text{ mg g}^{-1}$ . As condições ótimas de processo para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por quitosana foram pH 3, 60 minutos e 50 rpm, obtendo-se nesta condições uma capacidade de adsorção de  $295 \text{ mg g}^{-1}$ . As capacidades de adsorção obtidas neste trabalho estão na faixa da literatura para adsorção de corantes por quitosana, a qual varia de  $30 \text{ mg g}^{-1}$  a  $2500 \text{ mg g}^{-1}$  (CRINI E BADOT, 2008).

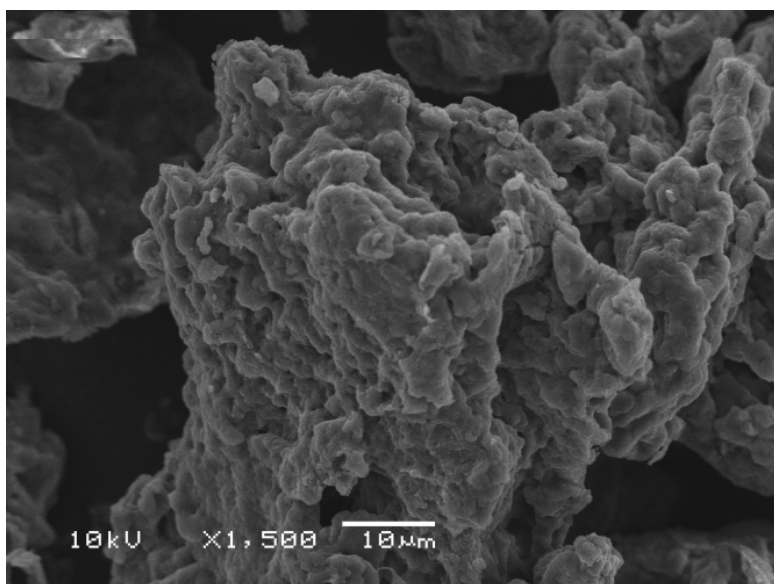
Na condição ótima para a adsorção de cada corante, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para comparar o comportamento de adsorção dos dois corantes. MEV é a análise mais utilizada para verificar as possíveis mudanças em superfícies. A Figura 20 mostra (a) a partícula de quitosana da adsorção, (b) adsorvida com o corante azul brilhante e (c) adsorvida com o corante amarelo crepúsculo.



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Microscopia eletrônica da quitosana (a) antes do processo de adsorção, (b) adsorvida com o corante azul brilhante e (c) adsorvida com o corante amarelo crepúsculo.

A microscopia eletrônica de varredura da quitosana antes do processo de adsorção (Figura 20 (a)) mostra a típica rede polimérica com poros irregulares. Além disso, podem ser observadas a superfície heterogênea da particular e também sua estrutura interna de poros. Após a adsorção com o corante azul brilhante (Figura 20

(b)) os poros da quitosana não estão mais visíveis, indicando que uma fina camada de corante recobriu a superfície externa da partícula de quitosana. Na quitosana adsorvida com o corante amarelo crepúsculo (Figura 20 (c)), pode-se observar que o corante ficou densamente e homogêneamente aderido na superfície da partícula de quitosana.

#### 4.6 Cinética de adsorção

Para analisar o efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção, foram graficados os dados de capacidade de adsorção em função do tempo. As Figuras 21 e 22 mostram a capacidade de adsorção em função do tempo para os corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo, respectivamente em todas as taxas de agitação.

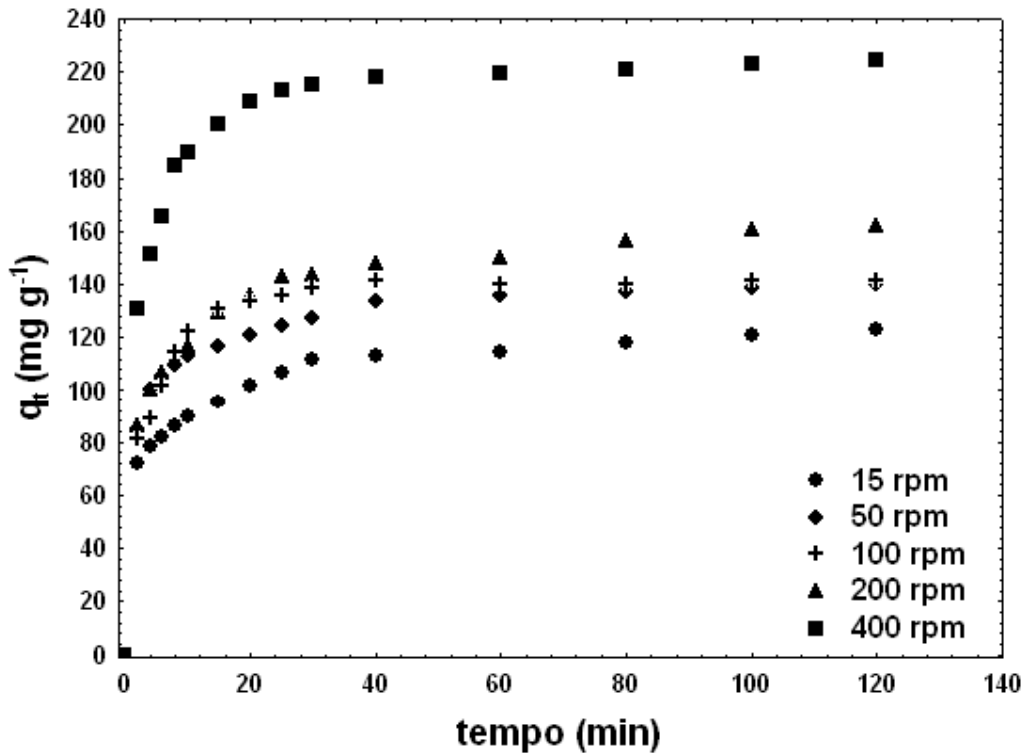


Figura 21: Capacidade de adsorção do corante azul brilhante em diferentes taxas de agitação.

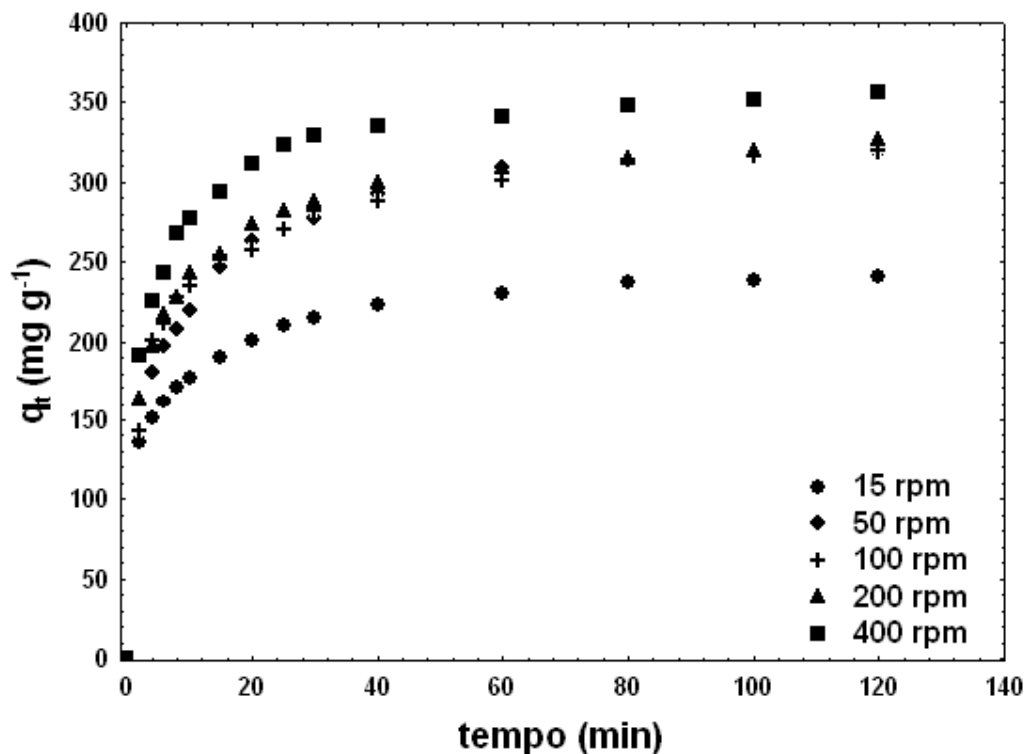


Figura 22: Capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo em diferentes taxas de agitação.

Nas Figuras 21 e 22, as curvas cinéticas para ambos os corantes em todas as taxas de agitação mostram que a adsorção foi rápida, atingindo cerca de 80% da saturação em 30 minutos. Após, a taxa de adsorção diminuiu consideravelmente. A cinética rápida é característica de sistemas quitosana-corante, e é desejável no tratamento de efluentes, pois fornece altas capacidades de adsorção em períodos curtos. Kyzas e Lazaridis, (2009) obtiveram resultados similares. No trabalho destes autores, foram utilizados derivados de quitosana para a remoção dos corantes, remazol amarelo e amarelo básico 37, sendo removidos mais de 95% dos corantes em 50 minutos.

Na Figura 21 pode ser observado que o aumento na taxa de agitação de 15 para 400 rpm causou um aumento na capacidade de adsorção do corante azul brilhante de  $110 \text{ mg g}^{-1}$  para  $220 \text{ mg g}^{-1}$ . O uso de 50 ou 100 rpm não apresentou nenhuma diferença na capacidade de adsorção. Para o corante amarelo crepúsculo (Figura 22) aumento na taxa de agitação de 15 para 400 rpm causou um aumento na capacidade de adsorção de  $220 \text{ mg g}^{-1}$  para  $350 \text{ mg g}^{-1}$ . As taxas e agitação de 50 rpm, 100 rpm e 200 rpm não apresentaram diferença na capacidade de adsorção. De acordo com Crini e Badot, (2008), este comportamento pode ser explicado pelo

aumento do grau de agitação, aumentando a mobilidade do sistema. Além disso, o aumento da taxa de agitação diminui o efeito de transferência de massa externo. Comportamento similar foi obtido por Uzun e Guzel (2004) na adsorção de reativo azul 5, amarelo II e cristal violeta por quitosana.

Comparando as Figuras 21 e 22, pode ser observado que as capacidades de adsorção do corante amarelo crepúsculo foram maiores que as do corante azul brilhante. Isso ocorreu devido o corante azul brilhante possuir maior massa molar e uma cadeia mais ramificada, causando a dificuldade de difusão do corante. Este comportamento também foi observado por Cestari et al., (2004) na adsorção de corantes aniônicos por esferas de quitosana. No estudo de Cestari e colaboradores ficou comprovado que, as dimensões da cadeia orgânica dos corantes, a quantidade e posição dos grupamentos sulfonados influenciam na adsorção dos corantes por quitosana.

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais a fim de elucidar a cinética de adsorção. Os parâmetros dos modelos, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (EMR) são apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para o corante azul brilhante.

Modelo cinético	Taxa de agitação (rpm)				
	15	50	100	200	400
<i>Pseudo-primeira ordem</i>					
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	109,6	127,7	137,1	146,2	213,2
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,29	0,39	0,25	0,27	0,32
$R^2$	0,87	0,92	0,90	0,91	0,92
EMR (%)	8,4	6,3	7,6	5,6	5,6
<i>Pseudo-segunda ordem</i>					
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	117,6	136,0	145,4	157,2	226,0
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,018	0,011	0,016	0,014	0,008
$R^2$	0,96	0,98	0,97	0,99	0,99
EMR (%)	4,6	3,2	3,8	2,6	1,5
<i>Elovich</i>					
$a$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,074	0,076	0,052	0,066	0,045
$b$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1234,2	6394,0	956,8	2790,0	7869,6
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,96	0,97
EMR (%)	1,8	1,3	1,8	4,3	4,0

Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para o corante amarelo crepúsculo.

Modelo cinético	Taxa de agitação (rpm)				
	15	50	100	200	400
<i>Pseudo-primeira ordem</i>					
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	217,8	292,2	288,2	295,2	329,3
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,27	0,19	0,24	0,24	0,27
R <sup>2</sup>	0,89	0,91	0,92	0,91	0,93
EMR (%)	8,2	8,3	7,2	7,3	6,2
<i>Pseudo-segunda ordem</i>					
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	234,1	318,2	312,4	318,3	352,6
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,009	0,011	0,008	0,008	0,006
R <sup>2</sup>	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99
EMR (%)	4,3	4,1	3,2	3,2	2,3
<i>Elovich</i>					
a (g mg <sup>-1</sup> )	0,036	0,022	0,024	0,025	0,025
b (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1777,0	627,7	1210,4	1593,3	3294,3
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	1,2	2,0	2,4	2,2	2,8

Nas Tabelas 15 e 16 pode ser observado que em todas as taxas de agitação para ambos os corantes, o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou um bom ajuste com os dados experimentais ( $R^2 < 0,95$  e  $EMR > 5\%$ ). O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a adsorção ocorre em consequência de uma diferença de concentração entre a superfície do adsorbato e a solução. Isso ocorre somente no início do processo de adsorção quando o coeficiente externo de transferência de massa controla o processo (CRINI E BADOT, 2008). Isso mostra que a adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana não foi controlado unicamente pelo coeficiente externo de transferência de massa.

Por outro lado, os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich apresentaram um bom ajuste com os dados experimentais ( $R^2 > 0,95$  e  $EMR < 5\%$ ) (Tabelas 15 e 16). O modelo de pseudo-segunda ordem possui na mesma equação os mecanismos interno e externo de transferência de massa (SKODRAS et al., 2008), e o modelo de Elovich é utilizado quando ocorre quimiosorção e a taxa de adsorção decresce com o tempo devido a saturação dos sítios de adsorção na superfície (WU et al., 2009). Desta forma, o bom ajuste destes modelos aos dados experimentais sugere que a



adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana ocorreu pelos mecanismos interno e externo de transferência de massa, sendo o processo de natureza química. Comportamento similar foi obtido por Singh et al., (2009) na adsorção de corantes por grafted quitosana. Em seu trabalho o modelo de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para representar os dados experimentais, logo, admitiram que o processo de adsorção foi de natureza química.

A análise cinética mostrou que a adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana possuiu cinética rápida, e o aumento da taxa de agitação causou um aumento na capacidade de adsorção. Em todas as taxas de agitação utilizadas o processo ocorreu pelos mecanismos interno e externo de transferência de massa, sendo a adsorção de natureza química.

#### 4.7 Mecanismos de adsorção

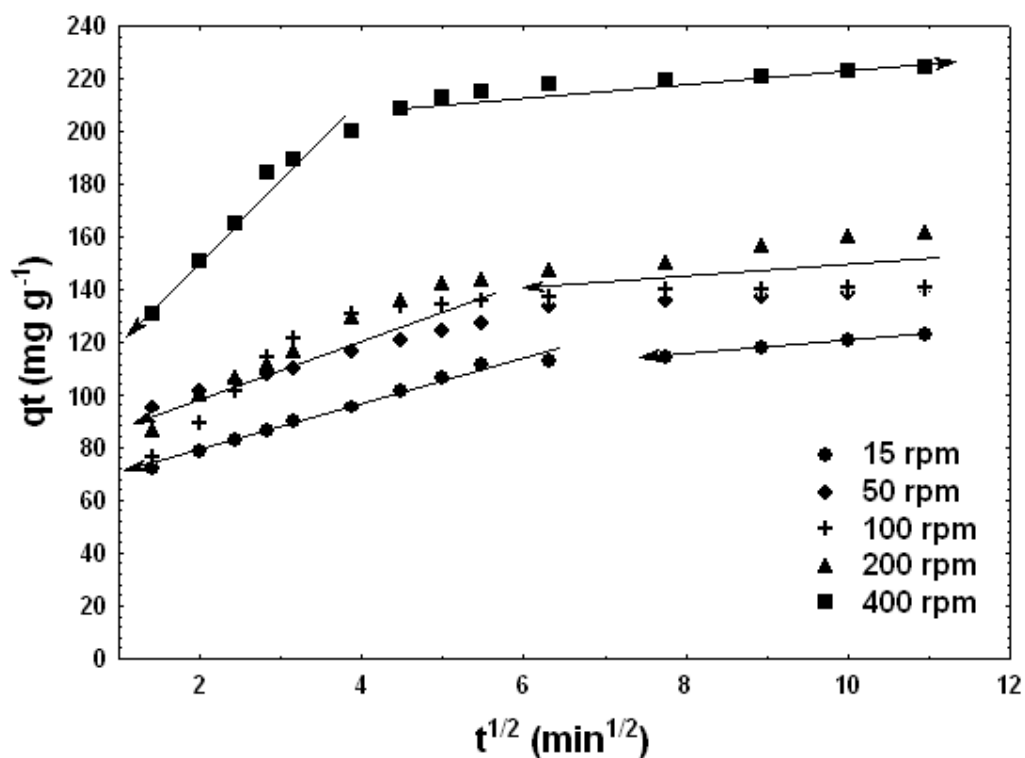


Figura 23: Efeito da taxa de agitação no mecanismo de adsorção do corante azul brilhante.

Para identificar as etapas de transferência de massa nas diferentes taxas de agitação, a capacidade de adsorção foi graficada em função da raiz quadrada do

tempo (WEBER E MORRIS, 1963). De acordo com Weber e Morris (1963), o gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  apresenta uma multilinearidade, e cada porção linear representa um mecanismo específico de transferência de massa. A primeira porção representa a transferência de massa externa (difusão no filme) ou etapa de adsorção instantânea. A segunda porção representa a etapa de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é o mecanismo controlador. A terceira porção é a etapa de equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa perder efeito, devido a concentrações extremamente baixas na solução (NOROOZI et al., 2007). Além disso, se a regressão passar pela origem, a difusão intrapartícula é o único mecanismo controlador. As Figuras 23 e 24 apresentam respectivamente, os gráficos de Weber Morris para o corante azul brilhante e amarelo crepúsculo em todas as taxas de agitação.

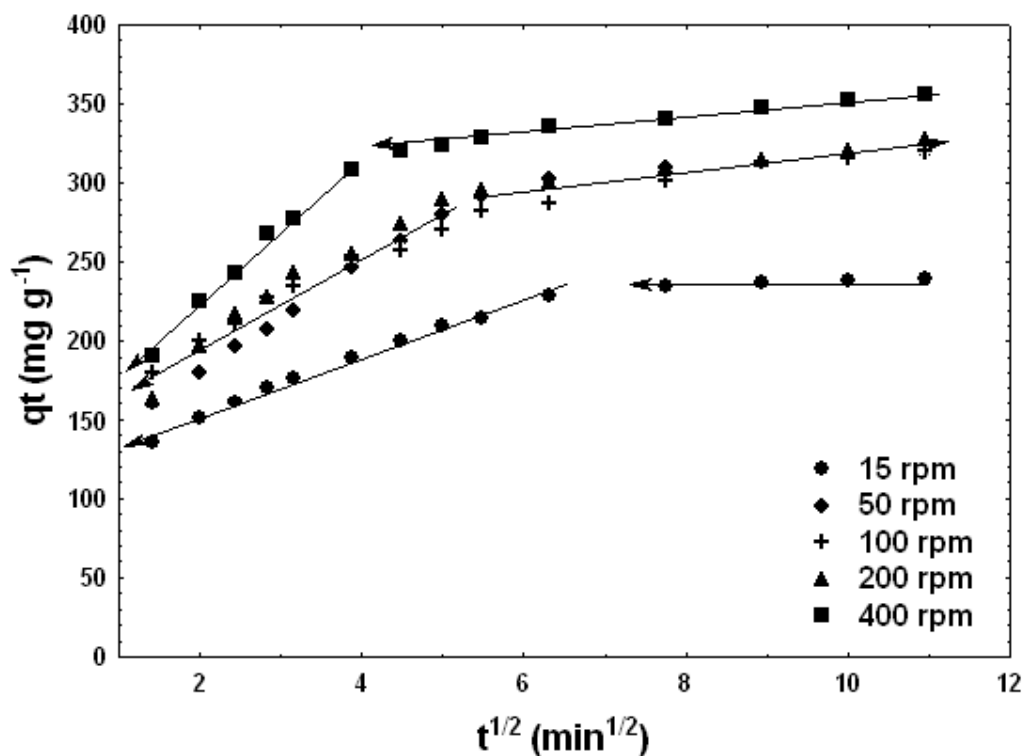


Figura 24: Efeito da taxa de agitação no mecanismo de adsorção do corante amarelo crepúsculo.

A partir da Figuras 23 e 24, podemos observar a multilinearidade em duas fases distintas. A porção linear inicial é relativa a difusão dos corantes no filme estagnado ao redor da partícula de quitosana (difusão no filme). A segunda porção mostra o estágio de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula controla o processo (difusão intrapartícula). Isso mostra que os mecanismos de difusão no filme

e difusão intrapartícula atuaram simultaneamente durante o processo de adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana. O aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito da difusão no filme, e conseqüentemente aumentou o efeito da difusão intrapartícula (Figuras 23 e 24). Para ambos os corantes, usando 15 rpm, o processo ocorreu por difusão no filme até os 40 minutos, mas quando a taxa de agitação foi aumentada para 400 rpm o processo ocorreu por difusão no filme até os 20 minutos. Este comportamento pode ser explicado devido a que o aumento da taxa de agitação causa uma diminuição na espessura do filme estagnado ao redor da partícula adsorvente, e conseqüentemente diminui a resistência a difusão no filme. Para estimar os valores da difusividade no filme e da difusividade intrapartícula, os dados experimentais relativos a primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris foram ajustados ao modelo de difusão no filme, e os dados experimentais relativos a segunda porção foram ajustados com a solução do modelo HSDM. A Tabela 17 apresenta os valores de difusividade no filme e difusividade intrapartícula, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (EMR).

Na Tabela 17 pode ser observado que o modelo de difusão no filme apresentou um bom ajuste com os dados experimentais da primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris; e o modelo HSDM apresentou um bom ajuste com os dados experimentais da segunda porção ( $R^2 > 0,95$  e  $EMR < 5\%$ ), fato este que justifica os mecanismos de adsorção. Assim, os valores da difusividade no filme e da difusividade intrapartícula foram estimados. Para ambos os corantes, o aumento na taxa de agitação causou um aumento na difusividade do filme. Este aumento na difusividade do filme facilitou a difusão dos corantes aumentando a capacidade de adsorção. O aumento do valor da difusividade intrapartícula foi consequência unicamente do aumento da capacidade de adsorção. O valor da difusividade intrapartícula é largamente dependente das propriedades superficiais do adsorvente e da capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984), sendo independente de fatores externos como a taxa de agitação. Comportamento semelhante foi obtido por Dzul-Erosa et al., (2001) na adsorção de cádmio por quitosana. No estudo de Dzul-Erosa, o aumento da taxa de agitação de 60 para 200 rpm causou um aumento na difusividade intrapartícula de  $18 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$  para  $39 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Tabela 17: Valores de difusividade no filme e da difusividade intrapartícula.

Corante	Taxa de agitação (rpm)	Modelo de difusão no filme			Modelo HSDM		
		$D_f \times 10^{14}$ ( $m^2 \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	EMR (%)	$D_p \times 10^{14}$ ( $m^2 \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	EMR (%)
Azul brilhante	15	4,7	0,99	0,4	38	0,98	0,3
	50	6,6	0,99	1,2	39	0,97	0,2
	100	18,0	0,99	1,7	113	0,97	0,4
	200	53,8	0,99	1,4	275	0,97	1,0
	400	63,3	0,96	2,2	521	0,97	0,8
Amarelo crepúsculo	15	24,6	0,99	1,5	48	0,97	0,1
	50	42,3	0,99	0,6	213	0,97	0,2
	100	75,3	0,97	1,8	740	0,97	0,7
	200	106,8	0,96	2,7	750	0,98	0,3
	400	158,9	0,99	1,2	1800	0,98	0,3

Comparando os valores de difusividade no filme com os valores de difusividade intrapartícula (Tabela 17) pode ser observado que em todas as taxas de agitação o processo foi controlado por difusão no filme ( $D_p > D_f$ ). Isto sugere que após as moléculas dos corantes passarem pelo filme estagnado ao redor da partícula de quitosana, são rapidamente adsorvidas pelos sítios de adsorção da quitosana. Comportamento similar foi observado por Noroozi et al., (2007) na adsorção de corantes catiônicos pelo casulo do bicho da seda. Eles assumiram que a difusão no filme e a difusão intrapartícula atuaram simultaneamente na adsorção, mas a difusão no filme foi a etapa limitante do processo.

O estudo dos mecanismos mostrou que a adsorção de ambos os corantes alimentícios por quitosana ocorreu por difusão no filme e difusão intrapartícula, e que o aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito da difusão no filme. O aumento da taxa de agitação causou um aumento na difusividade do filme, e o aumento da capacidade de adsorção causou um aumento na difusividade

intrapartícula. Em todas as taxas de agitação o processo de adsorção foi controlado por difusão no filme.

#### 4.8 Natureza de adsorção

A Figura 25 apresenta a análise de infravermelho (a) da quitosana, (b) da quitosana saturada com o corante azul brilhante, (c) da quitosana saturada com o corante amarelo crepúsculo.

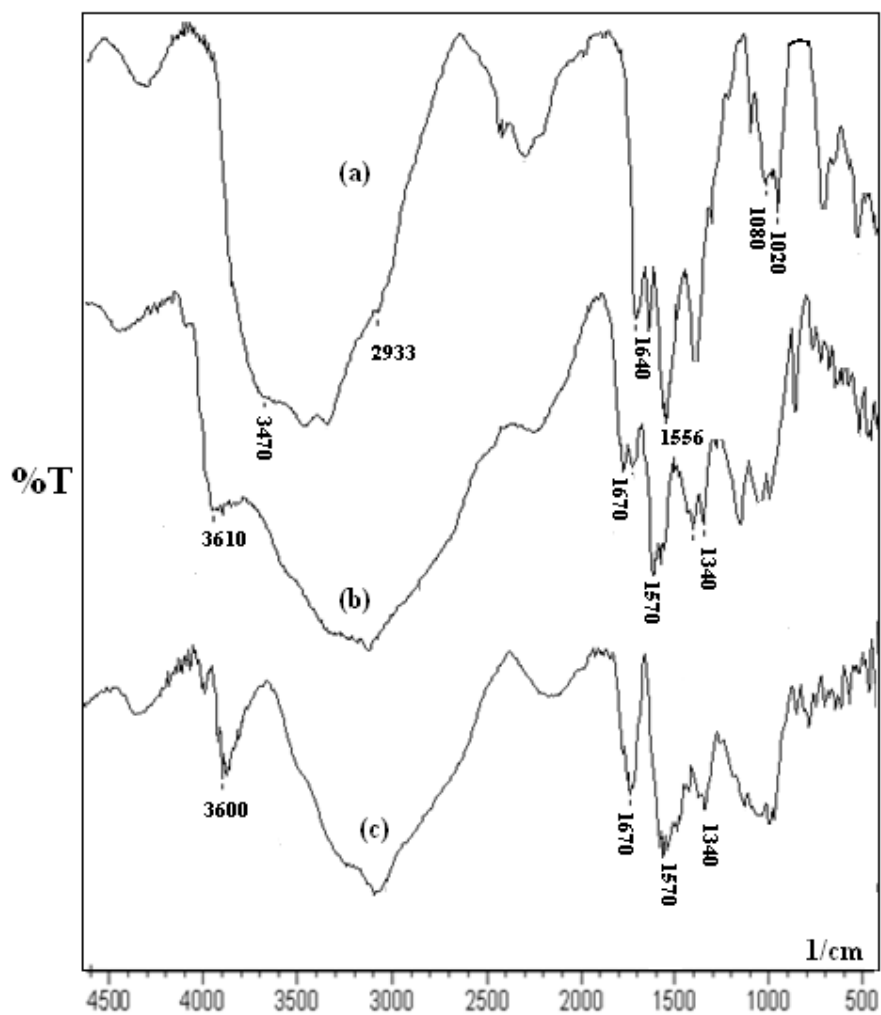


Figura 25: Espectrometria de Infravermelho da quitosana (a) antes do processo de adsorção, (b) saturada com o corante azul brilhante, e (c) saturada com o corante amarelo crepúsculo.

Na Figura 25(a) os picos em  $1556\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ ),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (banda amida I),  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$  (C-N), e  $2933\text{ cm}^{-1}$  (N-H) podem ser observados. Estes picos estão envolvidos com o grupamento amina da quitosana. Além disso, em  $3470\text{ cm}^{-1}$  os grupos hidroxila ligados a estrutura da quitosana podem ser observados. Após o processo de adsorção pode-se observar na Figura 25 (b e c) que os picos  $1556\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  foram deslocados para os picos  $1570\text{ cm}^{-1}$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, além disso, um novo pico apareceu em  $1340\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Sakkayawong et al., (2005), picos nesta região são relativos aos grupamentos sulfonados ligados ao anel aromático dos corantes. Estas mudanças de picos e o aparecimento de um novo pico confirmam a ligação entre os grupamentos sulfonados dos corantes e os amino grupos da quitosana. Além disso, o pico  $3470\text{ cm}^{-1}$  (Figura 25a) deslocou-se para  $3600$  e  $3610\text{ cm}^{-1}$  (Figuras 25b e 25c), mostrando a protonação dos grupos hidroxila e sua interação com os grupamentos sulfonados dos corantes. Interações entre os amino grupos da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes foram relatados por outros autores (CRINI E BADOT, 2008; PICCIN et al., 2009), assim como interações entre os grupos hidroxila da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes (STEFANCICH et al., 1994). Assim pode-se afirmar que a adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana foi de natureza química, e os grupamentos amina e hidroxila da quitosana foram responsáveis pela adsorção dos corantes.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Conclusão geral

Neste trabalho verificou-se a possibilidade do uso do biopolímero quitosana para a adsorção dos corantes alimentícios, azul brilhante, amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo. O estudo foi realizado mediante a comparação da quitosana com adsorventes comerciais, construção das isotermas de equilíbrio, determinação dos parâmetros termodinâmicos, definição de condições ótimas do processo, cinética, mecanismos e natureza da adsorção.

A quitosana foi mais eficiente na remoção dos corantes em relação aos outros adsorventes verificados, principalmente em pH ácido, removendo até 90% dos corantes da solução. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para a representação dos dados experimentais de equilíbrio ( $R^2 > 0,95$  e  $EMR < 5\%$ ), sendo que as máximas capacidades de adsorção na monocamada foram  $1134 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $1684 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1977 \text{ mg g}^{-1}$  para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente, obtidas a 298 K. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é exotérmico, espontâneo, favorável, e que a desordem do sistema diminui durante a adsorção.

A condição ótima de processo para a adsorção do corante azul brilhante por quitosana foi pH 3, 60 minutos e 150 rpm e para a adsorção do corante amarelo crepúsculo a condição ótima foi pH 3, 60 minutos e 50 rpm. Nestas condições a capacidade de adsorção para o corante azul brilhante foi de  $210 \text{ mg g}^{-1}$  e para o corante amarelo crepúsculo foi de  $295 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich foram adequados para representar os dados experimentais cinéticos ( $R^2 > 0,95$  e  $EMR < 5$ ). A adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana ocorreu simultaneamente por difusão no filme e difusão intrapartícula, sendo que a difusão no filme foi o mecanismo controlador do processo. A adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana foi de natureza química, ocorrendo interações dos grupamentos amina e hidroxila da quitosana com os grupamentos sulfonados dos corantes.

## 5.2 Trabalhos futuros

A quitosana é uma promissora alternativa para substituir adsorventes convencionais utilizados para fins descoloração. O presente trabalho esclareceu algumas questões em relação à adsorção de corantes alimentícios por quitosana, entretanto é grande o número de estudos que devem ainda ser realizados neste sentido, para tornar a quitosana um adsorvente consagrado e de uso industrial.

- a) Estudo dos processos de adsorção em coluna de leito fixo, utilizando quitosana ou materiais resistentes recobertos com quitosana, visto que cerca de 90% dos trabalhos da literatura tratam de adsorção em sistemas descontínuos;
- b) Modelagem físico-matemática dos processos de adsorção de corantes em batelada e em leito fixo utilizando a quitosana;
- c) Realizar modificações estruturais na quitosana, tais como, despolimerização e polimerização, ligações cruzadas, ativação e reticulação, a fim de verificar as respostas sobre a adsorção de corantes;
- d) A influência da estrutura química dos corantes no processo de adsorção é um tema que ainda demanda muitos estudos;
- e) A verificação mais detalhada dos aspectos de custo benefício do uso de quitosana deve ser estudada, a fim de verificar a possível aplicação industrial;
- f) Estudos de desorção são de vital importância para mensurar quantitativamente a possibilidade de recuperação e reuso da quitosana;
- g) Associar ao processo de adsorção técnicas que eliminem completamente o corante, visto que a adsorção por si só é um processo não destrutivo;
- h) Experimentos em grande escala: Os processos de bioadsorção são, basicamente, em escala de laboratório, apesar de inquestionável progresso. Muito trabalho nesta área é necessário para demonstrar possibilidades em uma escala industrial;
- i) A simulação de efluentes reais: As condições experimentais devem ser escolhidas para simular a realidade sobre as águas residuais com base na termodinâmica e cinética das reações.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated by Adsorption and Thermochemical Data. *Journal of Colloid and Interface Science*. 253: 243–246: 2002.
- ANNADURAI, G. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dyes on chitosan. *Bioprocess engineering*. 23: 451-455: 2000.
- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 286: 36-42: 2008.
- BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. *Journal of Food Engineering*. 81:, 127-132: 2007.
- BRASIL. ANVISA. Decreto no 55.871/65 de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002b>. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. (DOU de 28/10/97) Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002a>.
- CERVERA, M.F.; HEINAMAKI, J.; RASANEM, M.; MAUNU, S.L.; KARJALAINEN, M.; ACOSTA, O.M.N.; COLARTE, A.I.; YLIRUUSI, J. Solid state characterization of chitosan derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers*. 58: 401-408: 2004.
- CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280: 380–386: 2004.
- CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; TAVARES, A.M.G.; BRUNS, R.E. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan-Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*. 153: 566-574: 2008.
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 299: 146–152: 2007.
- CHATTERJEE, S.; LEE, D.S.; LEE, M.W.; WOO, S.H. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresource Technology*. 100: 3862–3868: 2009.

- CHEN, A. H.; CHEN, S. M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 1111–1121: 2009.
- CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technology*. 100: 1143–1148: 2009.
- CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. 98: 2897–2904: 2007.
- CHIOU, M. S.; LI, H. Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*. B93: 233-248: 2002.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. *Boletim da CEPPA*. 20(2): 203-220: 2002.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*, second ed. Clarendon Press. Oxford, 1975.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 33(4): 399-447: 2008.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 167: 1–9: 2009.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers* (2010). doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.028.
- DOTTO, G.L.; SOUZA, V.C.; PINTO, L.A.A. Secagem de quitosana purificada em leito de jorro: Influência da geometria do equipamento. XXXIV Congresso brasileiro de sistemas particulados (ENEMP), Campinas, Brasil, 2009.
- DZUL EROSA, M.S.; SAUCEDO MEDINA, T.I.; NAVARRO MENDOZA, R. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*. 61: 157-165: 2001.
- ELWAKEEL, K.Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*. 167: 383–392: 2009.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Principles of Unit Operations*. (2<sup>nd</sup> ed.) John Wiley & Sons. New York, 1980

- GIBBS, G.; TOBIN, J.M.; GUIBAL E. Adsorption of acid green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms. *Journal Applied Polymer Science*. 90: 1073–80: 2003.
- GILES, C.H.; HASSAN, A.; SUBRAMANIAN, R.V.R. Adsorption of organic surfaces. IV. Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solutions. *Journal of Society Dyers and Colouration*. 682–8: 1958.
- HASAN, M.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*. 2007. doi:10.1016/j.cej.2007.03.038.
- JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S.V.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*. 28: 142–150: 2010.
- KAMARI, A.; NGAH, W.S.W.; LIEW, L.K. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *Journal of Environment Science*. 21: 296–302: 2009.
- KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 98: 14–21: 2007.
- KIM, T. Y.; CHO, S.Y. Adsorption Equilibria of Reactive Dye onto Highly Polyaminated Porous Chitosan Beads. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 22(5): 691-696: 2005.
- KONAGANTI, V.K.; KOTA, R.; PATIL, S.; MADRAS, G. Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan grafted Poly(alkyl methacrylate)s. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2010.01.003.
- KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N.K. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives. *Journal of Colloids Interface Science*. 331: 32–39: 2009.
- LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions by  $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$  type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 174: 756–762: 2010.
- MAGHAMI, G; ROBERTS, G. A. Studies on the interaction of anionic dyes on chitosan. *Macromolecules Chemical* 189: 2239–43:1988.
- MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; FINDON, A. Adsorption of metal ions by chitosan. In: Eccles H, Hunt S, editors. *Immobilisation of ions by bio-adsorption*. Chichester, UK: Ellis Horwood. 59–69: 1986.
- MOURA, C. M. Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos. Dissertação de mestrado, PPGECA, Furg, 2008.

- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. Response Surface Methodology: process and Product Optimization Using Designed Experiments. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, 2002.
- NOROOZI, B.; SORIAL, G.A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials*. 39: 167–174: 2007.
- PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*. 95: 16-20: 2009.
- PILLAI, C.K.S.; PAUL, W.; SHARMA, C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*. 34: 641–678: 2009.
- PLURYQUÍMICA LTDA, Ficha técnica de Produto, (a) Corante de grau alimentício amarelo crepúsculo, (b) Corante de grau alimentício amarelo tartrazina, (c) Corante de grau alimentício azul brilhante. 2009 ([www.pluryquímica.com.br](http://www.pluryquímica.com.br)).
- POLAKIEWICZ, L. Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente utilizando diatomito como material adsorvente. Dissertação de mestrado, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares- IPEN, 2008.
- PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. *Food Science & Technology*. 18: 117-131: 2007.
- QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal Zhejiang University Science*. A 10: 716-724: 2009.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31: 603–632: 2006.
- RUTHVEN, D. M., *Encyclopedia of Separation Technology – Volume 1*, John Wiley & Sons: New York, 1997.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons. New York, 1984.
- SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 145(1): 250-255: 2007.
- SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloids Interface Science*. 286: 36-42: 2005.

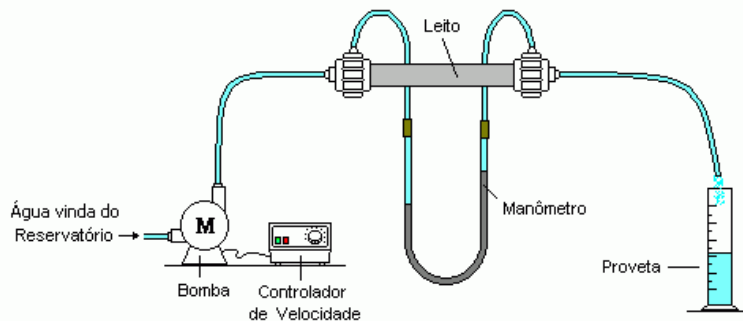
- SINGH, V.; SHARMA, A. K.; TRIPATHI, D. N.; SANGHI, R. Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 161: 955–966: 2009.
- SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 158: 1-13: 2008.
- SOUTO, O. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmetíticas ácido-ativadas. Tese de doutorado, Universidade estadual de Campinas, Feq, 2006.
- SRINIVASA, P.C.; RAMESH, M.N.; KUMAR, K.R.; THARANATHAN, R.N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. *Journal of Food Engineering*. 63: 79–85: 2004.
- STEFANCICH, S.; DELBEN, F.; MUZZARELLI, R. A. A. Interactions of soluble chitosans with dyes in water. I. Optical evidence. *Carbohydrate Polymers*. 24: 17–23: 1994.
- SUZUKY, M. *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokyo, 1990.
- TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physic-chemical properties. *Polymer*. 44: 7939-7952: 2003.
- UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*. 70: 76-83: 2006.
- UZUN, I.; GUZEL, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM- chitosan from aqueous solution. *Journal of Colloid Interface Science*. 274: 398 – 412: 2004.
- VIANNA, V. B.; TORRES, A. R.; AZEVEDO, E.B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Química Nova*. 31(6): 1353-1358: 2008.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M.C. Espectrofotometria derivativa: Uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. *Química Nova*. 29(2): 230-233: 2006.
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *Journal of Sanitary Engineering*. 89: 31–63: 1963.
- 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*. 80: 749-753: 2007.

- WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan – Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochemistry*. 39(6): 695 – 704: 2004.
- WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; W.H.; MCKAY, G. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Adsorption*. 14: 11–20: 2008.
- WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*. 150: 366-373: 2009.
- ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*. 22: 1653–1658: 2001.
- ZHANG, Z.; 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*. 256: 2569–2576: 2010.

## APÊNDICES

### Apêndice 1: Ensaios de elutriação e permeamtria

A esfericidade de uma partícula pode ser estimada indiretamente utilizando um permeâmetro, conforme mostrado na Figura 1 do anexo:



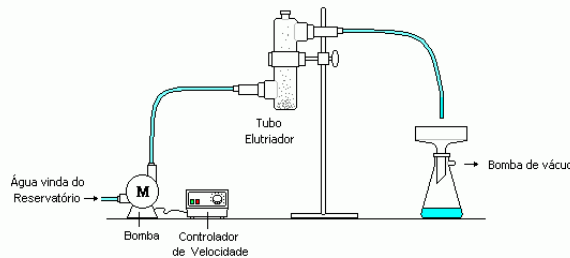
**Figura 1: Permeâmetro.**

Utilizando o equipamento da Figura 1, em um regime laminar, pode-se tomar medidas de vazão do fluido que escoar no leito de partículas de quitosana em função da queda de pressão no leito. Como as dimensões do leito são conhecidas, e a vazão pode ser convertida em velocidade média, uma regressão linear de  $\Delta P/L \times V_m$  fornece um coeficiente angular  $\mu/K$  ( $\Delta P$ = variação de pressão no leito;  $L$ =comprimento do leito;  $V_m$ = velocidade do fluido no leito;  $\mu$ = viscosidade do fluido que escoar no leito e  $K$ = constante de permeabilidade). Sendo a viscosidade conhecida, pode estimar se a permeabilidade. Desta forma, é utilizada a Equação de Kozeny-Carman, como mostrado abaixo, para estimar a esfericidade.

$$K = (D_p \phi)^2 \varepsilon^3 / 150(1 - \varepsilon)^2$$

Na equação de Kozeny-Carman  $D_p$  é o diâmetro de partícula (estimado por elutriação, ANEXO 2),  $K$  é a permeabilidade do leito (estimada por permeamtria),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (definida como:  $\varepsilon = 1 - (\rho/\rho_{ap})$ ), sendo  $\rho/\rho_{ap}$  a razão entre a massa específica das partículas e a massa específica aparente. Sendo assim pode-se estimar a esfericidade das partículas. (mais detalhes podem ser encontrados em: MASSARANI, G; Fluidodinâmica em Sistemas Particulados; Editora UFRJ; Rio de Janeiro, 1997).

Quando as partículas são menores que  $75\mu\text{m}$ , a técnica de elutriação pode ser utilizada para a estimativa do diâmetro das partículas. A Figura anexo 2 mostra o aparato para o experimento de elutriação.



**Figura 2: Aparato para o experimento de elutriação.**

A técnica consiste em pesar uma quantidade determinada de amostra (garantindo a fase diluída) e colocar no tubo elutriador. Após, um fluido que não interaja com as partículas é alimentado no fundo do tubo elutriador, e a velocidade do fluido é aumentada gradativamente, de forma que a cada velocidade uma massa de partículas com determinado diâmetro é arrastada. Considerando um regime de Stokes, cada velocidade do fluido pode ser convertida em um diâmetro das partículas arrastadas, conforme a Equação de Stokes, abaixo:

$$Dp = \left[ \frac{18\mu \cdot v}{(\rho_s - \rho_f)g \cdot k} \right]^{1/2}$$

Na equação de Stokes,  $v$  é a velocidade do fluido,  $k$  é uma constante (função da esfericidade),  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\mu$  = viscosidade do fluido,  $\rho$  são as massas específicas do sólido e do fluido. Sendo assim, cada fração de partículas arrastadas a uma determinada velocidade, possuem um determinado diâmetro, logo o diâmetro médio pode ser determinado pela definição de Sauter (mais detalhes podem ser encontrados em: MASSARANI, G; Fluidodinâmica em Sistemas Particulados; Editora UFRJ; Rio de Janeiro, 1997).



## Apêndice 2: Publicações no tema

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

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers** (2010). doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.028.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials** (2010). Manuscript Number: HAZMAT-D-10-03453. Aceito para publicação em 13/11/2010.

PICCIN, J.S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L. A. A. Adsorption kinetic, mechanism and nature of food dye FD&C Red n° 40 onto chitosan. **Journal of Food Engineering** (2010). Manuscript Number: JFOODENG-D-10-00676R1. Aceito para publicação em 10/09/2010.

PICCIN, J.S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n° 40 by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** (2010). Aceito para publicação em 25/04/2010.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; PINTO, L. A. A. Adsorção de corantes alimentícios: Comparação de adsorventes, isotermas e termodinâmica. **Química Nova** (2010). Encaminhado em 05/11/2010.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Secagem de quitosana purificada em leite de jorro: Influência da geometria do equipamento. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2009, Campinas/SP. **Anais do XXXIV ENEMP**, 2009.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Cinética de adsorção do corante alimentício FD & C vermelho n° 40 por quitosana. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2009, Campinas/SP. **Anais do XXXIV ENEMP**, 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Uso de quitosana no tratamento de efluentes de seu processo de obtenção: Influência da purificação. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2009, Campinas/SP. **Anais do XXXIV ENEMP**, 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Avaliação das características da quitosana desidratada em diferentes técnicas de secagem. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica, 2009, Uberlândia/MG. **Anais do VIII Cobeqic**. 2009.

VIEIRA, M. L. G.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Uso de quitosana com diferentes massas moleculares como filmes microbiológicos no recobrimento de mamões-papaia. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica, 2009, Uberlândia/MG. **Anais do VIII Cobeqic**. 2009.

VIEIRA, M. L. G.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Influência da purificação da quitosana no tratamento de efluentes. In: VIII Mostra da Produção Universitária, 2009, Rio Grande/RS. **Anais da VIII MPU**, 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Influência da concentração de quitosana no tratamento de efluentes de seu processo de obtenção. In: XVII Encontro de Química da Região Sul, Rio Grande/RS, 2009, **Anais do XVII SBQSul**. 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Adsorção de corantes alimentícios por quitosana: Influência do pH. In: XVII Encontro de Química da Região Sul, Rio Grande/RS, 2009, **Anais do XVII SBQSul**. 2009.

DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S.; ROCHA, L. A.; PINTO, L. A. A. Mecanismo de transferência de massa na adsorção do corante vermelho 40 por quitosana. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu/PR. **Anais do XVIII COBEQ**, 2010.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Otimização da adsorção do corante azul brilhante por quitosana. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu/PR. **Anais do XVIII COBEQ**, 2010.

VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Otimização da adsorção do corante amarelo tartrazina por quitina. In: XXIV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnologia em Engenharia, 2010, Rio Grande/RS. **Anais do XXIV CRICTE**, 2010.

GONÇALVES, J. O.; VIEIRA, M. L. G.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorção de corantes alimentícios por quitosana: Análise das isotermas. In: XXIV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnologia em Engenharia, 2010, Rio Grande/RS. **Anais do XXIV CRICTE**, 2010.

VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorção do corante alimentício amarelo tartrazina por quitina e quitosana. In: XXII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2010. Salvador/BA. **Anais do XXII CBCTA**, 2010.

GONÇALVES, J. O.; VIEIRA, M. L. G.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Remoção de corantes alimentícios de soluções aquosas utilizando quitosana. In: XXII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2010. Salvador/BA. **Anais do XXII CBCTA**, 2010.

VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitina. In: IX Mostra da Produção Universitária, 2010, Rio Grande/RS. **Anais da IX MPU**, 2010.