



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

**REMOÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM SISTEMA AQUOSO
BINÁRIO UTILIZANDO QUITOSANA MODIFICADA COM
CIANO Guanidina COMO ADSORVENTE**

Eng^a de alimentos JANAÍNA OLIVEIRA GONÇALVES

LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

GUILHERME LUIZ DOTTO

Co-orientador

RIO GRANDE, RS

2015

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

**REMOÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM SISTEMA AQUOSO
BINÁRIO UTILIZANDO QUITOSANA MODIFICADA COM
CIANO Guanidina COMO ADSORVENTE**

Eng^a de alimentos JANAÍNA OLIVEIRA GONÇALVES

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

LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

GUILHERME LUIZ DOTTO

Co-orientador

RIO GRANDE, RS

2015

Dissertação defendida por Janaína Oliveira Gonçalves e aprovada em 11 de março de 2015, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:

(Luiz Antonio de Almeida Pinto)
(FURG)

(Carlos André Veiga Burkert)
(FURG)

(Gabriela Silveira da Rosa)
(UNIPAMPA)

(Guilherme Luiz Dotto)
(UFSM)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Jorge e Jussara, minha irmã Thaís e ao meu orientador.

AGRADECIMENTOS

À Deus

O Grande Engenheiro do Universo, pela vida, pelo consolo nas horas difíceis, pelas oportunidades, pela saúde, força e coragem. Por todas as bênçãos alcançadas.

Aos meus pais, Jorge e Jussara

Àqueles que ensinaram respeito, responsabilidade, humildade, honestidade, e sempre me cobriram de amor sem medidas. Obrigado pelo apoio, carinho e atenção. Meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, que vibraram com minhas vitórias e me deram colo quando necessitei. Que me incentivaram a nunca desistir. Devo tudo a vocês.

A minha irmã, Thaís

Pelo apoio, companheirismo, amizade e confiança. Amor que não se mede.

Ao meu namorado Rafael

Pela paciência, amizade, confiança, apoio, carinho e amor. Muito obrigada por me ajudar e estar sempre ao meu lado.

Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Pelo ensino, pelo exemplo de ética profissional. Agradeço pelas boas conversas, os ensinamentos profissionais e principalmente pelos pessoais, os quais levarei para o resto de minha vida. Agradeço pela confiança, orientação, amizade e paciência.

Ao Professor e amigo Guilherme Luiz Dotto

Pela ajuda, pela paciência, ensinamentos e pelo incentivo no meu trabalho. Também pela amizade e pelo exemplo de um grande profissional.

Aos colegas de laboratório

Pela companhia e auxílio na realização deste trabalho, pelas risadas, pelo apoio quando as coisas pareciam dar errado. Vocês são de mais.

As amigas Ana Paula, Jaqueline e Vanessa

Agradeço pelo companheirismo, amizade, bons momentos compartilhados e principalmente pela força nos momentos difíceis. Considero vocês minhas irmãs, de coração.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação

Pelos conhecimentos passados.

A FURG

Pela estrutura física e por propiciar ensino e pesquisa de qualidade.

A CAPES E FAPERGS

Pelo auxílio financeiro.

EPÍGRAFE

“Troquei sonhos por objetivos.
Eles são mais compactos,
ocupam menos espaço e dão mais
certo.”

Martha Medeiros

RESUMO

Os estudos de adsorção de corantes alimentícios de soluções aquosas geralmente estão voltados para a remoção de um corante específico, porém, as misturas binárias são mais realistas para simular efluentes industriais. A adsorção de corantes com quitosana é considerada uma tecnologia alternativa eco amigável, e quando a estrutura da quitosana é modificada quimicamente, resulta em um adsorvente mais adequado. A reticulação da quitosana com cianoguanidina apresenta vantagens, como melhoria na estabilidade em soluções ácidas e diminuição do custo do adsorvente. Nesta pesquisa, o objetivo do trabalho foi modificar a quitosana com cianoguanidina para remoção de corantes alimentícios em sistema aquoso binário. A fim de verificar o comportamento dos adsorventes na operação de adsorção, foram preparadas amostras de quitosana com diferentes graus de desacetilação (75%, 85% e 95%), e após, foram realizadas modificações destas amostras com cianoguanidina. Os adsorventes foram caracterizados e aplicados para a adsorção de azul indigotina e amarelo tatrazina em sistema aquoso binário e em sistema simples. O efeito do pH e do grau de desacetilação foram verificados para a remoção dos corantes por quitosana com e sem modificação em sistema simples e binário. Curvas de equilíbrio foram obtidas em diferentes temperaturas e o modelo estendido de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais. O comportamento cinético foi avaliado através dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados e estudos de dessorção do adsorvente foram realizados. O pH mais adequado foi 3, e o melhor grau de desacetilação foi 95% para ambos os sistemas aquosos e adsorbatos. As capacidades de adsorção da quitosana sem e com modificação não apresentaram diferença significativa. O modelo de Langmuir estendido apresentou ajuste adequado às curvas de equilíbrio e as máximas capacidades de adsorção foram 595,3 e 680,0 mg g⁻¹, obtidas à 25°C, para o os corantes azul indigotina e amarelo tatrazina, respectivamente. O modelo de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos de adsorção. A dessorção do adsorvente foi possível por dois ciclos, mantendo sua capacidade de adsorção em 209,7 mg g⁻¹ no primeiro ciclo e 200,2 mg g⁻¹ no segundo ciclo. A quitosana modificada com cianoguanidina apresentou-se como um adsorvente promissor para a remoção de corantes alimentícios em sistema binário.

PALAVRAS CHAVE: sistema binário; quitosana modificada; modelo estendido de Langmuir.

ABSTRACT

The food dyes adsorption studies are generally focused on the removal one specific dye, however, the binary mixtures are more realistic to simulate industrial effluents. The dye adsorption with chitosan is considered an alternative eco-friendly technology, further when chemically modified chitosan structures resulting in more adequate adsorbent. For this purpose, chitosan crosslinking with cyanoguanidine can be used to improve the chemical stability of chitosan, increase the adsorption capacity of food dyes and in addition decrease the adsorbent cost. The aim of the work was the use of chitosan and crosslinked chitosan to remove food dyes from in aqueous binary system. In order to verify the behavior of the adsorbents in the adsorption process, chitosan was obtained with deacetylation degrees of 75%, 85% and 95%, and after, the cyanoguanidine crosslinked chitosan was prepared. The adsorbents were characterized and applied for the adsorption of Food Blue 2 and Food Yellow 4 in aqueous binary system. The effect of pH and deacetylation degree was verified in the adsorption for of food dyes using chitosan with and without modification in a simple and binary system. Equilibrium curves were obtained under different temperatures and, the extended Langmuir model was fitted to the experimental data. Kinetic behavior was analyzed through the pseudo-first order, pseudo-second order and Avrami models. The thermodynamic parameters were determined and desorption studies were also performed. The best results were found at pH 3, and deacetylation degree of 95%. The equilibrium curves presented suitable fit to the extended Langmuir model. The maximum adsorption capacities were 595.3 and 680.0 mg g⁻¹, obtained at 25°C, for Food blue 2 and Food Yellow 4, respectively. Avrami model was the most appropriate to fit the adsorption kinetic. The adsorption process was spontaneous, exothermic and favorable. Desorption was possible for two cycles maintaining the adsorption capacity of 209,7 mg g⁻¹ in the first cycle and 200,2 mg g⁻¹ in the second cycle. Cyanoguanidine crosslinked chitosan was presented as a promising adsorbent to remove dyes from aqueous binary systems.

KEY WORDS: binary system; crosslinked chitosan; extended Langmuir model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química: (a) quitina (b) quitosana.....	21
Figura 2 - Etapas do processo de extração da quitina.....	23
Figura 3 - Fluxograma representativo de produção da quitosana.....	24
Figura 4 - Estrutura da cianoguanidina.....	27
Figura 5 - Estrutura da quitosana modificada com cianoguanidina.....	28
Figura 6 - Sistema de classificação das isotermas.....	34
Figura 7 – Imagem de MEV do pó de quitosana sem modificação.....	47
Figura 8 - Espectro EDX da quitosana sem modificação.....	47
Figura 9 – Espectro infravermelho FT–IR da quitosana sem modificação.....	48
Figura 10 – Imagem de MEV do pó de quitosana com modificação.....	49
Figura 11 - Espectro EDX da quitosana com modificação.....	49
Figura 12 – Espectro infravermelho FT–IR da quitosana com modificação.....	50
Figura 13 - Estrutura química do corante amarelo tartrazina.....	51
Figura 14 - Estrutura química do corante azul indigotina.....	51
Figura 15 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante amarelo tartrazina em sistema simples por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%.....	53
Figura 16 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante amarelo tartrazina em sistema binário por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%.....	54
Figura 17 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante azul indigotina em sistema simples por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%.....	56
Figura 18 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante azul indigotina em sistema binário por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%.....	57
Figura 19 – Imagens de MEV das amostras de adsorventes (GD 85% e pH 3): (a) pó de quitosana modificada ($\times 3000$), (b) pó de quitosana com os corantes adsorvido ($\times 3000$).....	59
Figura 20 – Isotermas de equilíbrio da adsorção dos corantes em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3): (a) amarelo tartrazina, (b) azul indigotina.....	60

Figura 21 - Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3): (a) 50 rpm, (b) 110 rpm).....	64
Figura 22 - Curva padrão do corante amarelo tartrazina.....	77
Figura 23 - Curva padrão do corante azul indigotina.....	78
Figura 24 - Curva padrão do corante amarelo tartrazina no comprimento de onda do corante azul indigotina.....	79
Figura 25 - Curva padrão do corante azul indigotina no comprimento de onda do corante amarelo tartrazina.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes modificações da quitosana aplicadas na adsorção.....	26
Tabela 2 - Classificação, características e algumas aplicações de alguns corantes artificiais.....	31
Tabela 3 - Principais diferenças entre fisiossorção e quimiossorção.....	33
Tabela 4 - Especificações dos corantes.....	42
Tabela 5 - Características da quitosana obtida de resíduos de camarão.....	46
Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3):.....	61
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3):.....	62
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3):.....	65

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	15
2. JUSTIFICATIVAS	17
2.1 Histórico do laboratório.....	18
3. OBJETIVOS	20
3.1 Objetivo geral	20
3.2 Objetivos específicos.....	20
4. REVISÃO DA LITERATURA	21
4.1 Quitosana.....	21
4.1.1 Aspectos químicos.....	21
4.1.2 Fontes e processo de obtenção.....	22
4.1.3 Propriedades e aplicações.....	24
4.1.4 Modificações da quitosana	25
4.1.4.1 Agente de reticulação: Cianoguanidina.....	27
4.1.5 Caracterização da quitosana	28
4.2 Corantes alimentícios	30
4.2.1 Efluentes contendo corantes	31
4.3 Adsorção.....	32
4.3.1 Isotermas de adsorção.....	34
4.3.2 Termodinâmica da adsorção.....	36
4.3.3 Cinética de adsorção.....	37
4.4 Adsorventes utilizados na remoção de corantes	37
5. MATERIAL E MÉTODOS	40
5.1 Adsorvente.....	40
5.2 Modificação da quitosana.....	40
5.3 Caracterização das quitosanas	41
5.3.1 Quitosana sem modificação.....	41

5.3.2 Quitosana com modificação	41
5.4 Adsorbatos	42
5.5 Efeitos do pH e grau de desacetilação para a adsorção dos corantes por quitosanas com e sem modificação	42
5.6 Isotermas de adsorção.....	43
5.7 Parâmetros termodinâmicos	44
5.8 Cinética de adsorção.....	44
5.9 Análise estatística	45
5.10 Dessorção do adsorvente	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1 Caracterização das quitosanas	46
6.2 Quitosana sem modificação.....	46
6.3 Quitosana com modificação	48
6.2 Caracterização dos corantes.....	51
6.3 Efeitos do pH e grau de desacetilação na adsorção dos corantes por quitosanas com e sem modificação	52
6.4 Caracterização da quitosana após a adsorção	58
6.5 Isotermas de adsorção.....	60
6.4 Parâmetros termodinâmicos	62
6.5 Cinéticas de adsorção	63
6.6 Dessorção	66
7. CONCLUSÃO.....	67
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE 1 - Curvas padrões	77
APÊNDICE 2 - Produção bibliográfica relacionados à dissertação.....	81

1. INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias utilizam corantes artificiais para melhorar os aspectos sensoriais de seus produtos, onde a aparência é de grande importância para sua aceitabilidade. Estima-se que a produção anual de corantes sintéticos no mundo seja de 700 mil toneladas. Cerca de 10 a 20% destes corantes são perdidos durante o processamento e, conseqüentemente, tem por destino os efluentes da indústria (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002; KOPRIVANAC; KUSIC, 2009). Os corantes são altamente solúveis em água, apresentam estruturas complexas e aromáticas, fazendo com que sejam moléculas recalcitrantes e muito estáveis. Portanto, sua remoção por processos convencionais apresenta baixa eficiência e custos elevados (GUPTA; SUHAS, 2009).

Diversas técnicas alternativas para a remoção de corantes em efluentes industriais vêm sendo estudadas. A adsorção se destaca pela vasta gama de materiais adsorventes que têm sido desenvolvidos para esta finalidade (RAMACHANDRA; AHALYA; KANAMADI, 2007). A adsorção constitui um dos métodos mais simples e eficientes, pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas em baixas concentrações. Dependendo do material adsorvente que é utilizado, pode se tornar um método com maior custo benefício para o tratamento de efluentes coloridos (KUNZ et al., 2002).

A utilização da quitosana na operação de adsorção para a remoção de corantes de soluções aquosas vem ganhando destaque na literatura devido a esta ser obtida de recursos naturais renováveis, ser biodegradável, biocompatível e não tóxica (KLAYPRADIT; HUANG, 2008). A quitosana pode ser utilizada como adsorvente de corantes devido à presença de grupos amino e hidroxila, os quais servem como sítios ativos (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

O biopolímero quitosana é obtido da desacetilação da quitina, a qual está presente em abundância na natureza e tem como principais fontes naturais às carapaças de crustáceos (siri, caranguejo, camarão e lagosta), sendo também encontrada em insetos, moluscos e parede celular de fungos (KUNZ et al., 2002). Além disso, este biopolímero é versátil, permitindo modificações químicas, como a introdução de grupos funcionais na sua estrutura, que possam incrementar o desempenho da quitosana como material adsorvente (RINAUDO, 2006; FU; WANG, 2011; ZHOU et al., 2014; VAKILI et al., 2014). A modificação da quitosana com cianoguanidina é uma

alternativa para melhorar sua estabilidade em soluções ácidas, além de diminuir o custo do adsorvente (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; MA et al., 2011). No que tange a adsorção de corantes, o uso de quitosana modificada com cianoguanidina tem sido pouco estudado, principalmente em sistemas binários. Neste contexto, a modificação da quitosana, para aplicação em operações de adsorção de corantes alimentícios em sistema binário é um estudo relevante.

2. JUSTIFICATIVAS

O porto pesqueiro da cidade do Rio Grande é o maior centro pesqueiro do estado e possui uma considerável produção de rejeitos de camarão, proveniente das indústrias locais. De acordo com o IBAMA, em 2011 o desembarque médio mensal de camarão no estado do Rio Grande do Sul foi de 1.139.126 kg. Cerca de 60% do peso total do camarão são rejeitos, e destes 5-7% contém quitina. Os rejeitos, se descartados no mar, geram um grave problema para a região, pois são agentes poluidores. O Laboratório de Operações Unitárias/EQA/FURG realiza pesquisas para o aproveitamento desses rejeitos, como é o caso da obtenção de quitosana, assim colaborando para a solução do problema ambiental.

A quitosana destaca-se devido à sua versatilidade, pois pode ser utilizada, por exemplo, na forma de pó, filme e esponja. O biopolímero recebe interesse mundial, pois além de ser obtido de recursos naturais renováveis, é biodegradável e não tóxico, podendo ser utilizada em vários setores da indústria. A possibilidade da modificação da estrutura da quitosana a torna cada vez mais atrativa e investigada. Existem diferentes tipos de modificações que podem ser feitas na quitosana.

A reticulação com cianoguanidina apresenta vantagens, como diminuição do custo do adsorvente, melhora da estabilidade e capacidade de adsorção. O custo da quitosana é aproximadamente 30 vezes maior (SIGMA-ALDRICH, 2015) do que a cianoguanidina, assim, se tornando rentável a modificação.

A operação unitária de adsorção possui um baixo investimento inicial e alta eficiência em relação às operações convencionais. Além disso, a adsorção de corantes vem sendo amplamente investigada e inúmeros materiais adsorventes têm sido empregados, tais como carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, bactérias, polímeros e biopolímeros.

As indústrias alimentícias, na formulação de seus produtos, geralmente utilizam mais de um corante, assim o sistema binário simula de forma mais realística estes efluentes industriais. Porém, existem poucos estudos voltados para o sistema binário, e além deste fato, nestes sistemas há uma competitividade entre os corantes pelos sítios de adsorção causando diferença em relação ao processo com um único corante. Assim, a pesquisa voltada para a mistura de corantes é de grande relevância.

2.1 Histórico do laboratório

Os estudos realizados no Laboratório de Operações Unitárias (LOU) sobre a remoção de contaminantes de soluções aquosas vêm sendo realizados desde 2007. Nos estudos iniciais foram utilizadas quitosanas com diferentes características na adsorção de corantes alimentícios. Foi estudada a capacidade de adsorção da quitosana com diferentes graus de desacetilação, pH, quantidades de adsorvente e tamanhos de partícula em relação ao corante alimentício vermelho nº40. Em 2008 iniciou-se a pesquisa para a remoção de íons metálicos (ferro) de soluções aquosas em diferentes condições utilizando quitosana como adsorvente.

Nos anos de 2009-2010, foram testadas quitina e quitosana utilizando a operação de adsorção em batelada, comparando-as a outros adsorventes usuais (carvão ativado, terra ativada e terra diatomácea) para uma variedade de corantes alimentícios, como azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina. Além disso, os processos de adsorção dos corantes alimentícios foram otimizados em relação ao pH, tempo de contato e taxa de agitação, sendo determinados os parâmetros termodinâmicos, ajustados modelos cinéticos aos dados experimentais e definidos os mecanismos de adsorção.

A partir de 2011, a linha de pesquisa foi sendo diversificada, realizando-se estudos utilizando quitosana em sistemas de batelada para a remoção de cromo (VI) e vanádio. Foram desenvolvidas micro e nanopartículas de *S. platensis* para a remoção de corantes alimentícios e metais pela operação de biossorção. Em 2012, foi estudado uso de quitosana em pó, com diferentes graus de desacetilação, para a adsorção em batelada de corantes alimentícios em sistema aquoso binário.

Atualmente são realizados estudos no recobrimento de partículas inertes com quitosana para a remoção de íons metálicos e corantes alimentícios em operações de adsorção em leito fixo. Também estão sendo analisadas as melhores condições de adsorção em batelada de corantes (alimentícios e têxteis) por filmes e *scaffolds* de quitosana com e sem modificação.

Nesta linha de pesquisa, de remoção de contaminantes (corantes e íons) de soluções aquosas utilizando quitosana, foram desenvolvidas teses de doutorado e dissertações de mestrado nos Programas de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (PPG-ECA) e Química Tecnológica e Ambiental (PPG-QTA), e trabalhos de conclusão dos cursos de graduação de Engenharia de Alimentos e Bacharelado-

Química. Trabalhos relevantes foram publicados em congressos de pesquisadores (CBCTA, CBPOL, CBTERMO, COBEQ, EBA, IBA, SLAP e ENEMP), congressos de iniciação científica, regionais e nacionais (CIC, COBEQ-IC, CRICTE e MPU), e também em várias revistas internacionais especializadas no tema.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi à obtenção de quitosana com diferentes graus de desacetilação e sua posterior modificação com cianoguanidina, para a utilização como adsorvente dos corantes alimentícios amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema aquoso binário.

3.2 Objetivos específicos

- Obter a quitosana em pó com diferentes graus de desacetilação a partir de resíduos de camarão;
- Modificar a quitosana com cianoguanidina;
- Caracterizar as amostras de quitosana com e sem a modificação;
- Avaliar os efeitos do grau de desacetilação e pH da quitosana com e sem modificação, na adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina, em sistemas aquosos simples e binários;
- Avaliar o comportamento de equilíbrio da adsorção dos corantes alimentícios em sistema binário pela quitosana modificada, através da obtenção de curvas experimentais e ajuste de modelos de isotermas;
- Estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Verificar o comportamento cinético na adsorção em sistema binário, através das curvas cinéticas de adsorção e ajuste de modelos cinéticos;
- Avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente.

4. REVISÃO DA LITERATURA

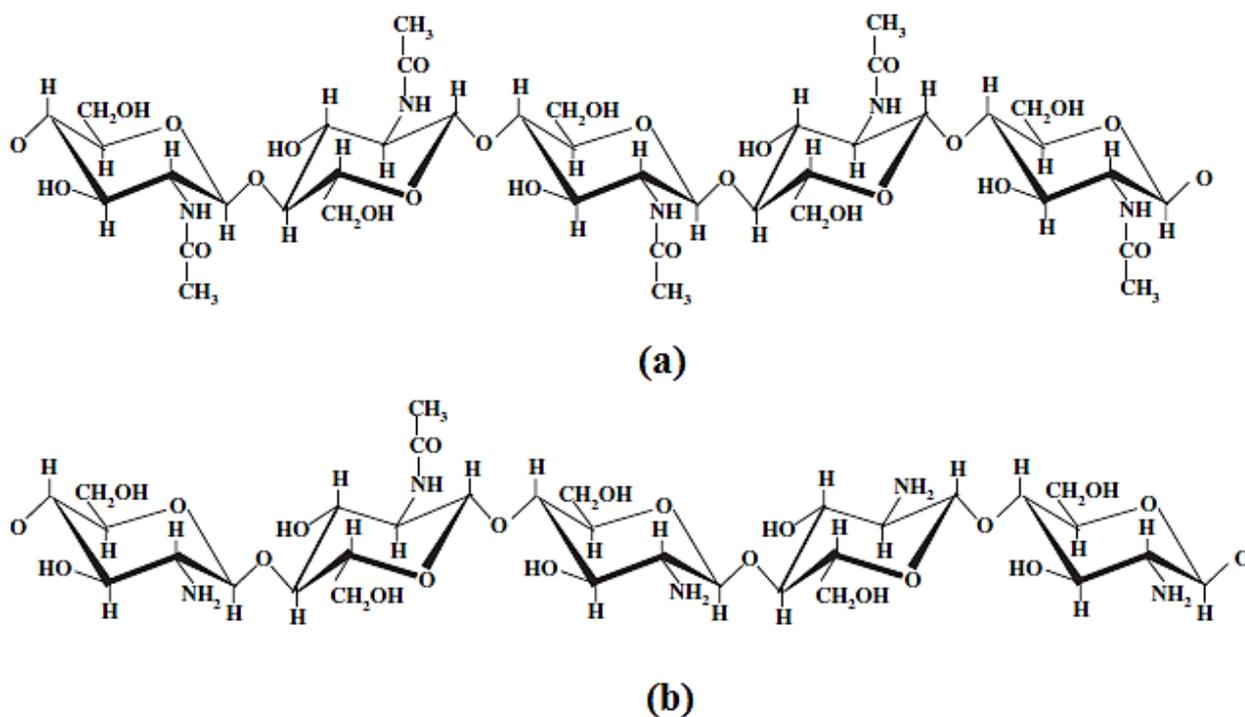
4.1 Quitosana

4.1.1 Aspectos químicos

A quitosana β -(1-4)-D-glucosamina é um polímero de alta massa molar, obtido a partir da desacetilação da quitina β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, a qual é encontrada em exoesqueletos de insetos, carapaças de crustáceos e parede celular de fungos. A única diferença estrutural entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamida na posição 2 (TANGPASUTHADOL; PONGCHAIKRIKUL; HOVEN, 2003; RINAUDO, 2006). As estruturas químicas da quitina e da quitosana podem ser observadas na Figura 1.

A desacetilação alcalina da quitina é o método mais utilizado para obtenção da quitosana (WESKA et al., 2007). Na reação de desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas para a formação de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amina livre (GUPTA; SUHAS, 2009).

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



Fonte: Adaptado de Prashanth; Tharanathan (2007).

O polímero apresenta em sua estrutura grupos amino que estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados (RINAUDO, 2006). A quitosana apresenta uma estrutura altamente organizada, insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

O grau de desacetilação do polímero indica a quantidade de monômeros desacetilados presentes em suas cadeias. Quando o grau de desacetilação for maior que 50%, o polímero passa a ser solúvel em meio aquoso ácido e é considerado quitosana (GUIBAL, 2004). A massa molar e o grau de desacetilação dependem do tempo e temperatura de reação, diâmetro de partícula e concentração de reagentes (MOURA et al., 2011).

A quitosana se torna mais atrativa do que a quitina, pois apresenta um grupamento amina livre que irá possibilitar modificações na estrutura polimérica original, e assim confere a quitosana uma maior solubilidade em soluções ácidas diluídas e conseqüentemente amplia suas aplicações (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). Normalmente, a quitosana é utilizada na forma de pó ou flocos, onde diferem na massa molar, grau de desacetilação, cristalinidade, pureza e cor (CRINI; BADOT, 2008).

4.1.2 Fontes e processo de obtenção

A quitosana é um polímero oriundo da quitina, a qual, que pode ser obtida principalmente a partir de carapaças de crustáceos. A desacetilação da quitina pode ser alcalina ou enzimática, sendo que o método mais utilizado para sua obtenção é a desacetilação alcalina. Neste método são feitos tratamentos com soluções alcalinas concentradas a altas temperaturas, que controlam a taxa de desacetilação e a massa molar da quitosana (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

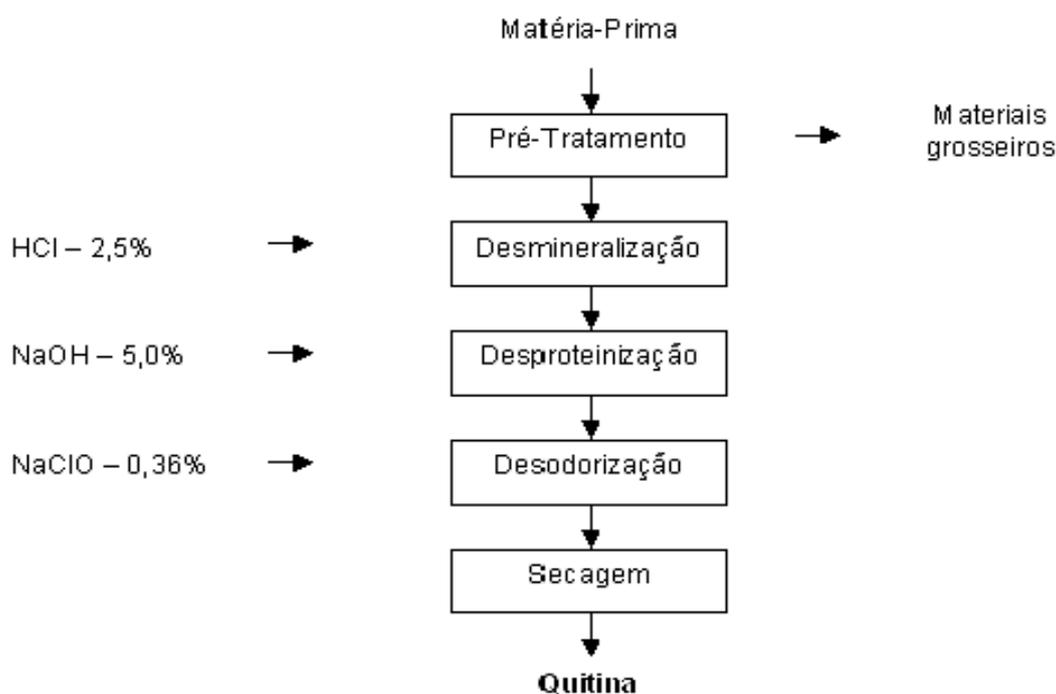
Na reação de hidrólise, os grupos acetila da quitina podem ser removidos parcialmente ou totalmente, disponibilizando os grupos amino que impõem natureza catiônica à quitosana (WESKA et al., 2007).

As melhores fontes de quitina são oriundas do caranguejo, camarão, lagosta, krill (29,9 milhões de toneladas/ano), ostras (1,4 milhões toneladas/ano) e lula (0,7 milhões toneladas/ano) (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

Os crustáceos são os maiores produtores de quitina disponível para o processo industrial. O conteúdo de quitina pode variar entre 2 a 12% (base úmida), sendo que a quantidade de quitina, proteína, minerais e carotenóides variam dependendo da espécie, idade, estado de nutrição, fase do ciclo reprodutivo e também das condições de descasque durante o processamento (RINAUDO, 2006).

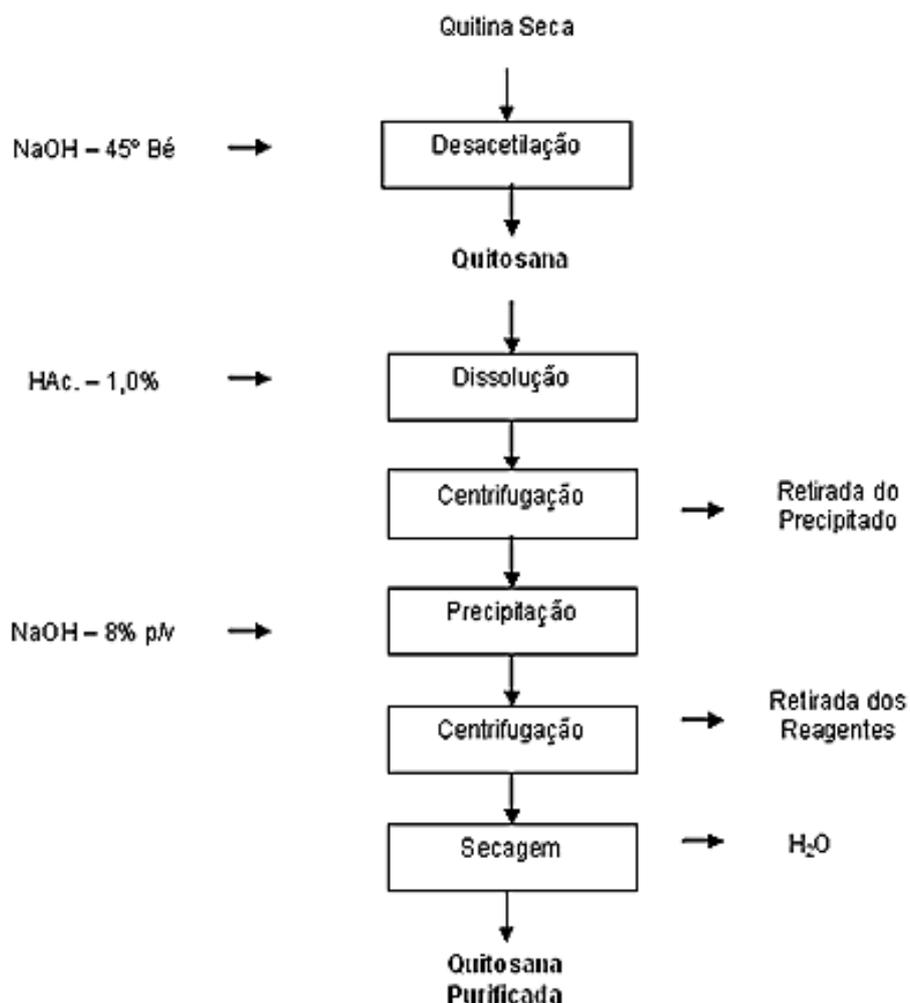
A quitina pode ser isolada a partir de rejeitos de camarão. Este processo consiste na realização de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos, pelas etapas de desmineralização, desproteínização e despigmentação (WESKA et al., 2007). O processo de obtenção da quitina está apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Etapas do processo de extração da quitina.



Fonte: Moura (2008)

Após obtida a quitina seca, é desacetilada e obtém-se a quitosana. O biopolímero, geralmente passa por um processo de purificação para diminuir o conteúdo de cinzas e consequentemente concentrar a quitosana (WESKA et al., 2007). O processo de obtenção da quitosana a partir da quitina está apresentado na Figura 3.

Figura 1- Fluxograma representativo de produção da quitosana

Fonte: Moura (2008)

A secagem é a última etapa da produção da quitosana. Esta operação é importante, pois deve garantir a umidade comercial do produto (abaixo de 10% b.u.) sem causar alterações no material (BATISTA; ROSA; PINTO, 2007). Dotto; Souza; Pinto (2011a) demonstraram que a secagem em leito de jorro é uma alternativa para a secagem de quitosana, produzindo um pó fino uniforme e de alta qualidade.

4.1.3 Propriedades e aplicações

A quitosana e seus derivados são aplicados em diversas áreas, como por exemplo, na agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, odontologia, bebidas e alimentos, farmacêuticos, entre outros. Essas aplicações estão diretamente relacionadas

com suas propriedades como, grau de desacetilação, massa molar, viscosidade, biodegradabilidade, bioatividade e outras (RINAUDO, 2006; PRASHANTH; THARANATHAN, 2007; AL-WAKEEL; EL MONEM; KHALIL, 2015).

Na área da agricultura, a quitosana é utilizada no aumento da colheita (reduz a contagem de fungos fitopatogênicos), revestimento de sementes e fertilizantes, e tratamento de solos (aumento da produtividade), na engenharia biomédica (anticoagulante, cicatrização, curativos e fios de sutura e lentes de contato), na biotecnologia (imobilização de enzimas, matriz para cromatografia em membranas, hidrocolóides, biosensores e cosméticos), na indústria de alimentos (filmes para a preservação de alimentos, bioconversão, alimentos e fibras dietéticas, preservação de alimentos através da deterioração microbiana, aditivos de rações animais, recuperação de produtos no processamento de alimentos, clarificação e desacidificação de sucos de frutas e derivados, agente emulsificante e estabilizante de cor) (RINAUDO, 2006; PRASHANTH; THARANATHAN 2007).

A quitosana apresenta propriedades físico-químicas às quais a tornam capaz de formar pontes de hidrogênio, apresenta propriedades quelantes e complexantes, estrutura rígida e com alta cristalinidade (PRASHANTH; THARANATHAN 2007).

As propriedades intrínsecas (biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidroflicidade) e, principalmente, seu caráter policatiónico em meio ácido e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e interações eletrostáticas com as moléculas de poluentes, tornam a quitosana um eficiente material adsorvente (GUIBAL, 2004; VAKILI et al., 2014). A quitosana possibilita ainda uma série de modificações químicas em sua cadeia e, assim, é possível introduzir em suas cadeias grupos para intensificar suas potencialidades e aplicabilidades (KLUG et al., 1998; SOUSA; FILHO; AIROLDI, 2009).

4.1.4 Modificações da quitosana

A quitosana tem se tornado cada vez mais atrativa devido à sua versatilidade para modificações químicas. Existem algumas finalidades que justificam a realização de modificações químicas na quitosana, como melhorar sua estabilidade química, sua seletividade e capacidade de adsorção, resistência mecânica, reduzir

custos, aumentar sua limitada área superficial e a solubilidade em ácido, entre outros (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; VAKILI et al., 2014). Além disso, a modificação da quitosana é mais fácil quando comparada com outros polissacarídeos, devido aos seus grupos funcionais reativos, amina e hidroxila (RINAUDO, 2006).

A Tabela 1 apresenta diferentes tipos de modificações da quitosana utilizada na operação de adsorção.

Tabela 1 – Diferentes modificações da quitosana aplicadas na adsorção

Adsorvente	Adsorbato	Referência
Quitosana-Fe (III)/Diatomita	Corantes aniônicos	Zheng et al. (2015)
Quitosana/Epiclorigrina	Zinco/Corantes catiônicos	Kyzasa et al. (2015)
Quitosana /Glicina	Manganês	Al-Wakeel; El Monem; Khalil (2015)
Quitosana / β -ciclodextrina	Clorofenóis	Zhou et al. (2014)
Quitosana /EGDE	Acid Blue 25/Acid Red37	Azlan; Wansaime; Lai Ken (2009)
Quitosana /Glutaraldeído	Reactive Black 5	Elwakeel (2009)
Quitosana /Etilenodiamina	Corantes ácidos	Zhou et al. (2011)

As modificações na quitosana podem ser físicas ou químicas, como por exemplo, hidrogéis, membranas, filmes, blendas, compósitos, reticulações (cross-linked), entre outros.

Os hidrogéis são redes poliméricas capazes de absorver grande quantidade de água, sendo insolúveis devido a interligações entre as cadeias individuais do polímero. As grandes vantagens dos hidrogéis são o fato de que podem ser preparados à temperatura ambiente em solvente aquoso, porém são sensíveis às variações de pH (LIN; METTERS, 2006).

As membranas e os filmes de quitosana apresentam boas propriedades mecânicas, área de superfície maior, podendo reduzir a cristalinidade do polímero (AZLAN; WANSAIME; LAI KEN, 2009; DOTTO et al., 2013).

Nas blendas poliméricas, não há reação química, onde consistem na mistura de polímeros ou copolímeros. Este tipo de modificação tem como finalidade melhorar

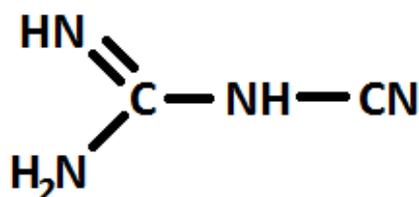
as propriedades mecânicas e biológicas da rede polimérica (THOMAS; SPERLING, 1978).

A reticulação de cadeias poliméricas da quitosana é um tipo de modificação química. Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana e algum agente reticulante (GONSALVES et al., 2009). Os agentes de reticulação são substâncias que apresentam baixa massa molar e grupos funcionais reativos para permitir o intercruzamento entre as cadeias (BERGER., 2004). Os agentes mais utilizados no processo de reticulação da quitosana são: glutaraldeído, epícloridrina, etilenoglicol diglicidil éter (EDGE), alguns aldeídos e ácidos carboxílicos, dentre outros (GONSALVES et al., 2011).

4.1.4.1 Agente de reticulação: Cianoguanidina

A cianoguanidina é um composto comercialmente importante, e um precursor versátil para a síntese de organonitrogenados. Quimicamente, é a forma dimérica da cianamida (H_2NCN). É um sólido cristalino incolor, que funde a 209°C . É mais facilmente preparada por aquecimento das soluções aquosas de cianamida e é um composto de baixo custo (DRONSKOWSKI; HUI-LIU, 2003; MA et al., 2011). A estrutura da cianoguanidina está apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura da cianoguanidina

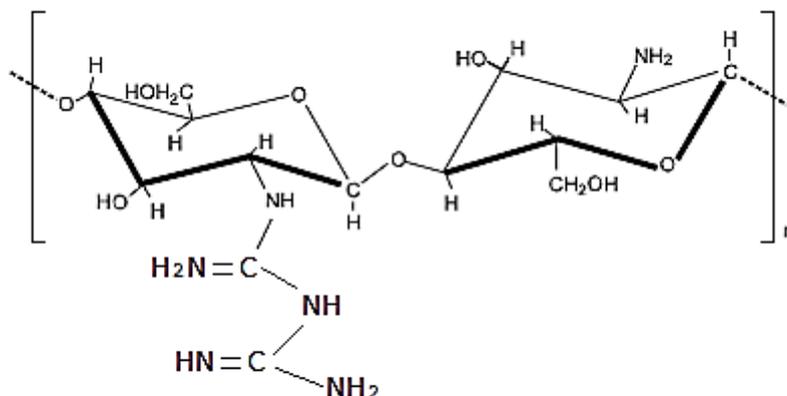


Fonte: Wang et al. (2013)

Do ponto de vista químico e biológico, a cianoguanidina vem sendo amplamente investigada, devido apresentar diferentes grupos funcionais e alta afinidade com íons (WANG et al., 2013; MA et al., 2011). Na área da adsorção existem poucos estudos utilizando cianoguanidina, sendo que a maioria destes estão voltados para adsorção de íons metálicos. A reticulação da quitosana com cianoguanidina é uma boa alternativa para melhorar a estabilidade química da quitosana em soluções ácidas

(WANG et al., 2013). A Figura 5 apresenta a possível estrutura da quitosana modificada com cianoguanidina.

Figura 5 – Estrutura da quitosana modificada com cianoguanidina



Fonte: Adaptado Wang et al. (2013).

4.1.5 Caracterização da quitosana

As propriedades massa molar e grau de desacetilação são de grande importância para adsorção, e dependem da forma de obtenção do polímero, origem, modo de preparação material, temperatura entre outros (DOTTO et al., 2013).

4.1.5.1 Massa molar

Uma das propriedades mais importantes do ponto de vista da caracterização da quitosana é a sua massa molar. A viscosimetria é uma técnica simples utilizada na determinação de massa molar média de polímeros.

A viscosidade reduzida é determinada utilizando a equação de Huggins (Equação 1), após esta pode ser convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 1) (ZHANG; NEAU, 2001).

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + k.[\eta]^2.c \quad (1)$$

sendo η_{sp}/c a viscosidade reduzida (mL g^{-1}), η_{sp} a relação entre as viscosidades do polímero em solução e do solvente, c a concentração da solução (g mL^{-1}) e k uma constante válida para cada polímero, conforme Alsarra et al. (2002).

$$[\eta] = k (MM)^\alpha \quad (2)$$

sendo $K=1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $\alpha=0,93$, são constantes que dependem do sistema solvente-polímero (ZHANG; NEAU, 2001).

4.1.5.2 Grau de desacetilação

O grau de desacetilação define a quantidade de monômeros desacetilados na cadeia do polímero e define a forma predominante. Pode ser determinado por diferentes técnicas, como por exemplo, a titulação potenciométrica (RUSU-BALAITA; DESBRIÈRES; RINAUDO, 2003) e infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). A escolha da técnica depende de vários fatores, como: processo de purificação, solubilidade da amostra e disponibilidade de equipamento (RINAUDO, 2006).

No método de titulação potenciométrica, a curva de titulação linear é obtida plotando um gráfico de $f(x)$ em função do volume corresponde de solução de NaOH. Este volume de solução alcalina ao fim da titulação, V_e , é calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume da solução de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra é calculado utilizando as Equações 3 e 4 (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

$$\text{GD (\%)} = \frac{\phi}{[(W - 161\phi)/204 + \phi]} \cdot 100 \quad (3)$$

sendo,

$$\phi = \frac{(N_A V_A - N_B V_e)}{1000} \quad (4)$$

sendo, N_A a concentração de solução de HCl (meq L^{-1}), V_A o volume de solução de HCl (mL), N_B a concentração de solução de NaOH (meq L^{-1}), V_e o volume de solução de NaOH ao fim da titulação (mL) e W a massa de quitosana (g).

4.2 Corantes alimentícios

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais (ANVISA, 1997).

A aceitação dos produtos alimentícios está diretamente relacionada à sua coloração. Esta característica sensorial é fundamental na indução da sensação global resultante de outras características como o aroma, o sabor e a textura dos alimentos. Desta forma, as indústrias do setor alimentício têm se preocupado com a aplicação de corantes para a obtenção de produtos que agradem os consumidores (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002). Porém, os corantes exibem uma diversidade estrutural muito grande, eles podem ser classificados pela estrutura química (aniônicos, catiônicos e não iônicos), classe química (monoazo, trifenilmetanos, indigóide, xanteno, entre outras), aplicação (ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e solventes) e solubilidade (solúveis e insolúveis) (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os corantes naturais são considerados pigmentos ou corantes inócuos extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento à temperatura superior ao seu ponto de fusão. Os corantes artificiais são substância obtidas pelo processo de síntese (com composição química definida). Devido a esta classe de corantes ser mais barata, os corantes serem mais estáveis e mais brilhantes do que a maioria dos corantes naturais, as indústrias alimentícias passaram preferir à sua utilização (ANVISA, 1997; KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010). A Tabela 2 apresenta a origem, a classe química e algumas aplicações dos corantes artificiais permitidos pela legislação brasileira.

Tabela 2 -Classificação, características e algumas aplicações de alguns corantes artificiais.

Corante	Classe química	Origem	Aplicações
Amarelo crepúsculo	Monoazo	Tinta do alcatrão de carvão e tintas azóicas	Balas, caramelos e cereais
Azul brilhante	Trifenilmetano	Tinta do alcatrão de carvão	Balas, cereais e gelatinas
Vermelho bordeaux	Monoazo	Tinta do alcatrão de carvão	Balas, cereais, geleias, gelados
Vermelho eritrosina	Xanteno	Tinta do alcatrão de carvão	Gelatinas, geleias, laticínios e refrescos
Azul indigotina	Indigoíde	Tinta do alcatrão de carvão	Balas, caramelos e gomas de mascar
Amarelo tartrazina	Monoazo	Tinta do alcatrão de carvão	Cereais, fermentados e iogurtes
Vermelho n° 40	Monoazo	Sintetizado quimicamente	Balas, cereais e geleias

Fonte: Furtado (2003); FDA (2012); Prado; Godoy (2003)

4.2.1 Efluentes contendo corantes

Os corantes sintéticos são considerados uma das classes de poluentes mais perigosas e difíceis de tratar contida em seus efluentes (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Embora o uso de corantes nos alimento proporcione vantagens, o descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um problema, causando graves impactos ambientais. Cerca de 60% dos corantes não fixados são descartados no meio, assim, torna-se, necessário investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2009; ELWAKEEL, 2009).

Os corantes apresentam uma estrutura complexa e aromática fazendo com que sejam moléculas recalcitrantes e muito estáveis, dificultando sua degradação e remoção dos efluentes (GUPTA; SUHAS, 2009). Porém, os corantes sintéticos necessitam ser removidos, pois interferem na fotossíntese, alteram os processos

metabólicos biológicos da fauna e flora aquática, causando micro toxicidade em organismos aquáticos (RAMACHANDRA; AHALYA, N.; KANAMADI., 2007; GUPTA; SUHAS, 2009).

A busca por tecnologias de fácil aplicação para a remoção de corantes sintéticos dos efluentes vem recebendo notável atenção dos pesquisadores ambientais, pois a maioria dos métodos convencionais são tecnicamente complicados, ineficientes e/ou possuem alto custo (CRINI; BADOT, 2008; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

4.3 Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (adsorvente). O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, permanecendo na superfície ou nos poros do sólido. O processo depende da superfície do adsorvente, das interações entre o adsorvente e adsorbato e das condições termodinâmicas (RUTHVEN, 1984). A adsorção apresenta vantagens como seu baixo investimento inicial, fácil operação, obtenção de um efluente tratado de alta qualidade e é um dos métodos mais conhecidos para a remoção de corantes (CRINI; BADOT, 2008). Normalmente, o processo de adsorção é reversível, dependendo da temperatura, pH e força iônica da solução e presença de agentes complexantes, quando envolver íons metálicos (FOUST et al., 1982).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos, quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante, envolvendo fenômeno de atração por forças de Van der Waals (FOUST et al., 1982).

A adsorção química envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química ocorre entre o adsorvente e o adsorbato. Em muitos casos a adsorção é irreversível, e é difícil de separar o adsorbato

do adsorvente (FOUST et al., 1982). A Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre a quimissorção e a fisiossorção.

Tabela 3 - Principais diferenças entre fisiossorção e quimiossorção

Fisiossorção	Quimiossorção
<ul style="list-style-type: none"> • Baixo calor de adsorção; • Adsorção em monocamada ou multicamadas; • Significativa apenas a temperaturas baixas; • Rápida e geralmente reversível; • Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do sorbato; • ΔH -10 a -40 kJ mol⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto calor de adsorção; • Somente adsorção em monocamadas; • Adsorção possível a ampla faixa de temperaturas; • Pode ser lenta e geralmente irreversível; • Transferência de elétrons levando a formação de ligação entre o adsorvente e o adsorbato; • -40 a -800 kJ mol⁻¹

Fonte: Ruthven (1984)

Adsorventes de baixo custo tornam a operação de adsorção versátil e possibilita uma ampla faixa de aplicação e rentabilidade. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados com relação às suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI; BADOT, 2008).

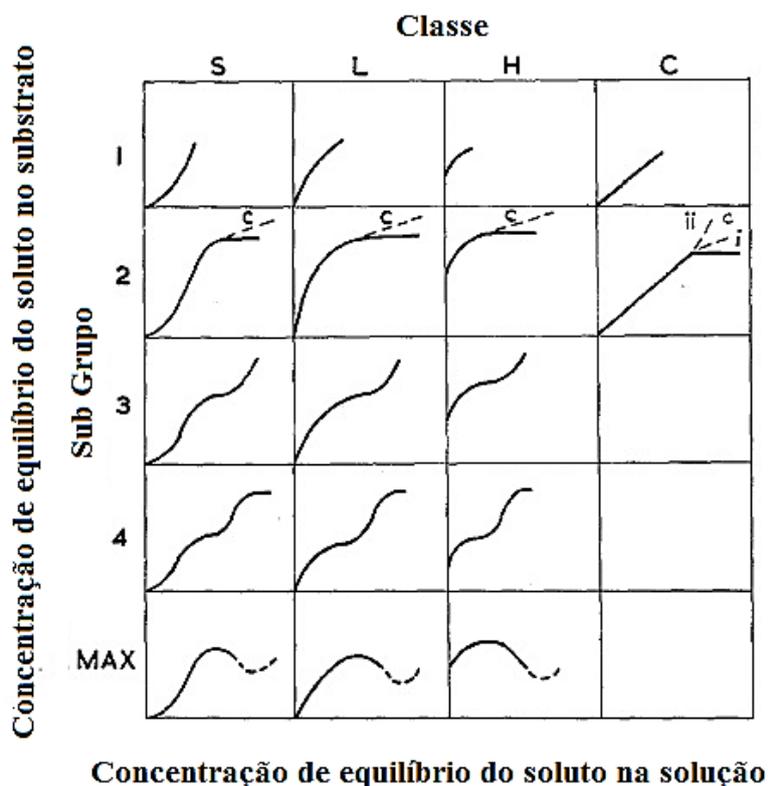
Na adsorção é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. A descrição matemática da capacidade de equilíbrio de adsorção é indispensável para a confiabilidade das previsões dos parâmetros de adsorção, e para a comparação quantitativa do comportamento de adsorção para diferentes adsorventes (ou para variadas condições experimentais) dentro de um determinado sistema. A distribuição das moléculas do corante entre a fase líquida e o adsorvente é uma medida da posição do equilíbrio no processo de adsorção e pode, geralmente, ser expressa por um ou mais modelos de isoterma (CRINI; BADOT, 2008).

4.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorbato entra em contato com a superfície do adsorvente, e estabelece a relação entre o adsorvido e a quantidade remanescente na solução, em uma temperatura constante. Além disso, as isotermas são fundamentalmente importantes, pois fornecem a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente (CRINI; BADOT, 2008; BLAZQUEZ et al., 2010).

As isotermas estão classificadas pela sua inclinação inicial, em quatro grandes classes, designadas em classes: S ("esférico"), L ("Langmuir"), H ("alta afinidade"), e C ("partição constante"), e ainda em vários subgrupos, 1, 2, 3, etc., ou no máximo, por variações subsequentes, como mostrado na Figura 6 (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Figura 6 - Sistema de classificação das isotermas



Fonte: Giles; Smith; Huitson (1974)

Nas isotermas do tipo S, há uma competição das moléculas do adsorbato pelos sítios do adsorvente, e conforme a concentração da solução aumenta a adsorção se torna mais fácil (adsorção cooperativa). Nas isotermas do tipo L, há uma diminuição da

disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. As isotermas do tipo H são quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. As isotermas do tipo C são quando ocorre uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo (FALONE; VIEIRA, 2004).

Para descrever o equilíbrio de adsorção, existem vários modelos disponíveis de isotermas: Langmuir, Freundlich, BET, Tóth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. As equações de isotermas de equilíbrio são utilizadas para descrever dados experimentais de adsorção em sistemas simples (CRINI; BADOT, 2008).

O modelo de Langmuir assume que adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente, e é o modelo mais comumente para processos de adsorção na monocamada (AL-WAKEEL; EL MONEM; KHALIL 2015).

O modelo estendido de Langmuir tem se mostrado satisfatório para representar dados de equilíbrio em sistema binário, sendo este o mais utilizado (SHEN et al., 2009; MAHMOODI et al., 2011). O modelo de Langmuir pode ser expresso de acordo com a Equação 5:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} C_{e,j}} \quad (5)$$

Para o sistema binário, o modelo de Langmuir torna-se (Equações 6 e 7):

$$q_{e,1} = \frac{q_{m,1} K_{L,1} C_{e,1}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (6)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{m,2} K_{L,2} C_{e,2}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (7)$$

sendo, $q_{e,1}$, $C_{e,1}$, $q_{m,1}$ e $K_{L,1}$, respectivamente, a capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1}), a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}), a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e a constante de Langmuir (mg L^{-1}) para o componente 1 na mistura

binária. Da mesma forma, $q_{e,2}$, $C_{e,2}$, $q_{m,2}$ e $K_{L,2}$ são, respectivamente, a capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1}), a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}), a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e a constante de Langmuir (mg L^{-1}) para o componente 2 na mistura binária.

4.3.2 Termodinâmica da adsorção

Na adsorção, a termodinâmica é geralmente estudada a partir dos parâmetros termodinâmicos, pois estes fornecem informações sobre o tipo e mecanismo do processo de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia de adsorção (ΔH) e a variação de entropia de adsorção (ΔS). De acordo com a termodinâmica, ΔG pode ser calculado através da Equação 8:

$$\Delta G = -RT \ln(k_D) \quad (8)$$

sendo k_D a constante de equilíbrio termodinâmico (L mg^{-1}), que pode ser obtida a partir da inclinação da parte linear inicial das isotermas de adsorção (LIU, 2009; MAHMOODI, 2011).

A partir da energia livre de Gibbs pode-se estabelecer uma relação geral, onde esta corresponde à diferença entre a variação de entalpia de adsorção e a variação de entropia de adsorção, a uma temperatura constante, conforme está apresentado pela Equação 9:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 9, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 10, onde a partir da relação $\ln k_D$ e $1/T$ obtém-se um coeficiente angular $\Delta H^0/RT$ e um coeficiente linear $\Delta S^0/R$.

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

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

Segundo Ruthven (1984) a entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimiossorção estão na ordem de -40 a -800 kJ mol⁻¹, enquanto que para a adsorção física estes valores são abaixo de -10 a -40 kJ mol⁻¹.

4.3.3 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma reação pseudo-química, e a taxa de adsorção pode ser determinada, respectivamente, pelas Equações 11 e 12 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (11)$$

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

sendo k_1 e k_2 os coeficientes cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens (min⁻¹) e (g mg⁻¹ min⁻¹), q_t corresponde à quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante “t”, q_1 e q_2 são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g⁻¹) obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Um modelo semi-empírico, o de Avrami é descrito baseado em uma cinética de decomposição térmica (LOPES et al., 2003). Este modelo foi proposto por Avrami em 1939, baseado em uma cinética de decomposição térmica e é uma alternativa aos modelos de reação e, pode ser representado pela Equação 13:

$$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV} t)^n) \quad (13)$$

sendo k_{AV} a constante cinética de Avrami (min⁻¹), q_{AV} a capacidade teórica de adsorção de Avrami (mg g⁻¹) e n é o expoente fracionário (LOPES et al., 2003).

4.4 Adsorventes utilizados na remoção de corantes

Levando em consideração o grave problema dos efluentes contendo corantes (item 4.2.1 desta revisão), vários estudos estão voltados para a busca de um adsorvente eficiente, renovável e de baixo custo para a remoção destes contaminantes

(RAMACHANDRA; AHALYA; KANAMADI, 2007; CRINI; BADOT, 2008; GUPTA; SUHAS, 2009; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE et al., 2011).

A literatura descreve que um completo estudo sobre a adsorção de corantes deve ser realizado com a escolha de um bom adsorvente, ajuste de modelos de isotermas para verificar o comportamento de equilíbrio, ajuste de modelos cinéticos para verificar o comportamento do processo ao longo do tempo e parâmetros termodinâmicos para determinar se o processo é espontâneo ou não, endotérmico ou exotérmico (CRINI; BADOT, 2008).

O adsorvente mais comum utilizado é o carvão ativado, mas o seu uso é limitado devido ao seu elevado custo de produção e regeneração (ASGHER; BAHATTI, 2012). Com o intuito de substituir o carvão ativado, vários adsorventes alternativos têm sido testados para remoção de corantes de soluções aquosas, tais como, levedura, biomassa de resíduos cítricos, *Spirulina platensis*, cascas de pinhão, *Aspergillus wentii* e quitosana (PICCIN et al., 2009; ASGHER; BAHATTI, 2012; DOTTO; CADAVAL; PINTO, 2012; KHAMBHATY; MODY; BASHA, 2012).

A quitosana tem sido considerada um adsorvente alternativo e ambientalmente aceitável, uma vez que é obtida a partir de fontes renováveis e tem alta eficiência para a remoção de corantes. Além de apresentar baixo custo em relação ao carvão ativado comercial e capaz de ser submetida a modificações químicas (CRINI; BADOT, 2008).

Dotto et al. (2013) realizaram o estudo utilizando filmes de quitosana para a adsorção de diferentes corantes alimentícios. Piccin et al. (2009) utilizaram pó de quitosana para a adsorção do corante vermelho nº40. Chatterjee et al. (2009) utilizaram hidrogéis de quitosana para a adsorção do congo red. Gonçalves et al. (2014) verificaram a adsorção de corantes alimentícios em sistema binário utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação.

Atualmente, a modificação química na estrutura da quitosana vem se destacando na literatura em processos de adsorção de corante, como por exemplo, quitosana modificada com Fe (III) para adsorção de corantes aniônicos (ZHENG et al., 2015), quitosana modificada com epícloridrina na adsorção de corantes catiônicos (KYZAS et al., 2015), quitosana modificada com *palygorskite* na adsorção de corantes reativos (PENG et al., 2013).

Assim, havendo inúmeros estudos apresentados na literatura utilizando diferentes tipos de adsorventes, tem-se tornado cada vez mais dificultosa a busca por adsorventes promissores para adsorção de corantes.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado foi a quitosana com e sem modificação na forma de pó. A quitosana foi obtida a partir de rejeitos de camarão (*Penaeus brasiliensis*). Os resíduos de camarão passaram por uma pré-limpeza para a retirada dos materiais grosseiros. Após foram submetidos às seguintes etapas: desmineralização (utilizando HCl 2,5 mL/100 mL para reduzir as cinzas da matéria-prima); desproteinização (utilizando NaOH 5 g/100 mL para a redução do nitrogênio proteico dos resíduos de camarão); desodorização/despigmentação (utilizando-se solução de hipoclorito de sódio 0,36 mL/100 mL para a redução do odor característico de camarão). Por fim, o material foi seco por 4 h à 80°C, obtendo-se a quitina (WESKA et al., 2007).

Após a obtenção da quitina foi feita a reação de desacetilação em um reator de aço inoxidável com aquecimento e agitação mecânica, em escala semi-piloto, contendo 3 L de solução de NaOH (421 g L⁻¹) sob agitação de 50 rpm, à temperatura de 130°C por 40 min, 90 min e 240 min, para obtenção da quitosana com graus de desacetilação de 75%, 85% e 95%, respectivamente (MOURA et. al., 2011; WESKA et al., 2007).

A etapa de purificação da quitosana foi realizada dissolvendo-a em solução de ácido acético 1% (v/v) sob agitação mecânica por 70 min. Após a solução foi centrifugada, o precipitado foi descartado e adicionou-se solução de NaOH ao sobrenadante até que o pH atingisse 12,5. Neutralizou-se e centrifugou-se a solução, obtendo-se a quitosana purificada. Após, essa foi seca em leito de jorro até umidade comercial (10 g/100g, em base úmida), de acordo com o procedimento de Dotto et al. (2011a).

5.2 Modificação da quitosana

A modificação da quitosana foi realizada utilizando 1,0 g de quitosana dissolvida em 100 mL de ácido clorídrico 1% (v/v), sob agitação constante. Após completa dissolução, foram adicionados 0,53 g de cianoguanidina. A temperatura da reação foi elevada para 90°C e procedeu-se a agitação durante 3 h. A solução de quitosana modificada com cianoguanidina foi arrefecida até a temperatura ambiente, e

foi seca em estufa a 40°C por 24 h, obtendo a quitosana modificada em pó (WANG et al., 2013).

5.3 Caracterização das quitosanas

5.3.1 Quitosana sem modificação

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico utilizando um viscosímetro capilar utilizando as Equações 1 e 2 (CANNON-FENSKE, modelo SCHOTT GERATE, GMBH-D65719, Alemanha) (ZHANG; NEAU, 2001).

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, a partir das Equações 3 e 4 (TOLAIMATE et al., 2000).

A umidade do pó de quitosana e o teor de cinzas foram determinados segundo as normas da AOAC (1995).

O diâmetro do pó de quitosana e as características superficiais foram obtidos a partir das imagens de MEV (JEOL, JSM-6060, Japão). As identificações, contagens e medidas das partículas foram realizadas com auxílio do software Image J (NIH Image, USA) (DOTTO; LIMA; PINTO, 2012).

A composição elementar da superfície da quitosana foi verificada através da técnica semi-quantitativa de EDX, utilizando microscópio eletrônico acoplado com análise de EDX (JEOL, JSM 5800, JAPÃO) (LIU et al., 2011). Foi utilizada a aceleração de voltagem de 10,0 kV, com faixa de magnificação das imagens variando entre 100 em 20000 vezes.

Análises de infravermelho foram realizadas para identificar os grupamentos funcionais da quitosana. As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ($450-4500\text{ cm}^{-1}$) (PRESTIGE 21, 210045, Japão) usando a técnica de refletância atenuada total (MUZZARELLI et al., 2004).

5.3.2 Quitosana com modificação

A quitosana com modificação foi caracterizada quanto ao teor de umidade, imagens de MEV, técnica de EDX e espectroscópica na região do infravermelho.

5.4 Adsorbatos

Foram utilizados como adsorbatos os seguintes corantes alimentícios: azul indigotina e amarelo tartrazina. Os corantes foram fornecidos pela empresa Duas Rodas (Brasil). As características dos corantes alimentícios estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações dos corantes

Corante	Nome usual	Índice de cor	Classe química	Massa molar (g mol ⁻¹)	Pureza
Amarelo tartrazina	FD&C Yellow 5	19140	azo	534,4	85%
Azul indigotina	FD&C Blue 2	73015	indigóide	466,35	85%

Fonte: Prado; Godoy (2003).

As estruturas químicas otimizadas dos corantes foram obtidas a partir do *software* Chembio Office 2010 (Cambridge Software, EUA).

Foram traçadas curvas padrões de absorvância em função da concentração de corante (APÊNDICE 1) para posterior quantificação dos corantes nas diversas condições experimentais. As curvas foram realizadas utilizando os comprimentos de onda de 425 nm e 610 nm, determinadas por espectrofotometria na região do visível (QUIMIS Q108 DRM, Brasil).

Os corantes alimentícios foram utilizados para gerar sistemas modelos de efluentes conforme características desejadas. Dessa forma, os ensaios de adsorção foram realizados para cada um dos corantes separados e com a mistura binária, visando observar os aspectos individuais de adsorção e em um sistema binário.

5.5 Efeitos do pH e grau de desacetilação para a adsorção dos corantes por quitosanas com e sem modificação

Primeiramente, foi verificado o efeito do pH na adsorção de cada um dos corantes, tanto em sistema simples como binário, utilizando quitosana com e sem modificação em diferentes graus de desacetilação.

Amostras de quitosana com e sem modificação (25 mg em b. s.) (DOTTO et al., 2011b) com diferentes graus de desacetilação (75, 85 e 95%) foram adicionados aos

frascos contendo uma solução de cada corante a fim de obter 100 mg L⁻¹ de concentração final dos mesmos. Então, o pH foi corrigido (3, 4, 5, 6 e 7) através da adição de 10 mL de tampão fosfato dissódico-ácido cítrico 0,1 M L⁻¹ (pHmetro Marte, modelo MB10, Brasil). As soluções foram agitadas a 100 rpm usando um agitador termostatizado (FANEM 315 SE, Brasil) por 24 h. Finalmente, o líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann n° 40) e a quantidade de corante remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria na região do visível (QUIMIS Q108 DRM, Brasil) a 425 nm e 610 nm para os corantes amarelo tartrazina e azul indigotina, respectivamente. Foram realizados testes (triplicata) verificando que não houve interferência do papel filtro sobre a solução de corante (DOTTO et al., 2011(b)).

As concentrações dos corantes em sistema binário foram determinadas pelas Equações 14 e 15 (CHOY et al., 2000) :

$$C_A = (k_{B2}d_1 - K_{B1}d_2)/(k_{A1}K_{B2} - K_{A2}K_{B1}) \quad (14)$$

$$C_B = (k_{A1}d_2 - K_{A2}d_1)/(k_{A1}K_{B2} - K_{A2}K_{B1}) \quad (15)$$

sendo, k_{A1} , k_{B1} , k_{A2} e k_{B2} são as constantes de calibração para componentes A e B em dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , para o corante amarelo tartrazina e azul indigotina, respectivamente.

5.6 Isotermas de adsorção

A partir do melhor pH e adsorvente, foram construídas isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Foram preparadas soluções com diferentes concentrações dos corantes em sistema binário (50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg L⁻¹). A quitosana em pó (25 mg em base seca) foi adicionada na solução dos corantes, sendo agitados à 100 rpm usando um agitador termostatizado (FANEM315 SE, Brasil) por 24 h. Após, foram determinadas a quantidade de cada corante remanescente na fase líquida por espectrofotometria. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A capacidade de adsorção no equilíbrio de cada corante (q_e) foi determinada pela Equação 16:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (16)$$

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

A fim de estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, foi utilizado o modelo de Langmuir estendido (Equações 6 e 7) apresentado na Revisão Bibliográfica (item 4.3.1).

5.7 Parâmetros termodinâmicos

O comportamento termodinâmico da adsorção foi verificado a partir das variações da energia livre de Gibbs (ΔG^0), de entalpia (ΔH^0) e de entropia (ΔS^0). Para a obtenção destes parâmetros foram utilizadas as Equações 8, 9 e 10 (RUTHVEN, 1984; LIU, 2009; MAHMOODI, 2011).

5.8 Cinética de adsorção

Nas melhores condições definidas (pH, grau de desacetilação e temperatura) em função da capacidade de adsorção foram realizados experimentos cinéticos em diferentes taxas de agitação.

Amostras de quitosana (25 mg em base seca) foram adicionadas em 70 mL de água destilada. Após, uma solução de cada corante foi colocada nos frascos, em pH definido na melhor condição, a fim de obter 50 mg L^{-1} de concentração de cada corante. Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (NOVA ÉTICA, 218 MBD, Brasil). As taxas de agitação utilizadas foram de 50 e 110 rpm, a fim de verificar o efeito da resistência interna. Alíquotas foram removidas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 min).

A concentração dos corantes remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria na região do visível (QUIMIS, Q108 DRM, Brasil) a 610 nm e 425

nm para os corantes azul indigotina e amarelo tartrazina, respectivamente. A capacidade de adsorção no tempo “t” foi determinada pela Equação 17:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (17)$$

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

A cinética de adsorção foi analisada com base nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami conforme descritos no item 4.3.2

5.9 Análise estatística

Os resultados obtidos do efeito do pH e grau de desacetilação foram comparados através do Teste de Tukey a 95% de significância. Os experimentos foram feitos em triplicata. Os parâmetros das isotermas e cinéticas foram determinados por regressão não-linear utilizando o método de estimação Hooke–Jeeves (Statística 7.0, Statsoft, EUA). A qualidade do ajuste foi verificada de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (GONÇALVES et al., 2014).

5.10 Dessorção do adsorvente

Com o intuito de verificar a capacidade do reuso da quitosana modificada, foram realizados testes de dessorção. Utilizou-se soluções de diferentes eluentes e concentrações (NaCl e NaOH (0,05 e 0,50 mol L^{-1})).

Os testes foram realizados utilizando de 250 mg L^{-1} da solução de adsorvente contendo corante, obtida no estudo anterior na melhor condição de adsorção (pH, grau de desacetilação e temperatura). A solução foi filtrada (papel filtro Whatmann n° 40) e foi separado o pó de quitosana adsorvido com os corantes. Após, foi adicionado 100 mL da solução eluente no pó contendo os corantes adsorvidos. Os frascos foram agitados a 50 rpm durante 30 min a 25°C.

O pó de quitosana modificada foi separado da solução, seco em estufa a 40°C e foi verificada a capacidade de reutilização.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das quitosanas

6.1.1 Quitosana sem modificação

A quitosana obtida de resíduos de camarão foi caracterizada quanto ao grau de desacetilação, a massa molar e a umidade (base úmida) (pó de quitosana sem modificação). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Características da quitosana obtida de resíduos de camarão

Grau de desacetilação (%)*	Massa molar (kDa)*	Umidade (%)	Cinzas (%)
75,0±1,3	212±4	8,9±0,5	1,2±0,2
85,0±1,5	150±3	9,3±0,5	1,6±0,1
95,0±0,9	120±4	8,7±1,0	1,4±0,2

*média ± erro padrão (n=3)

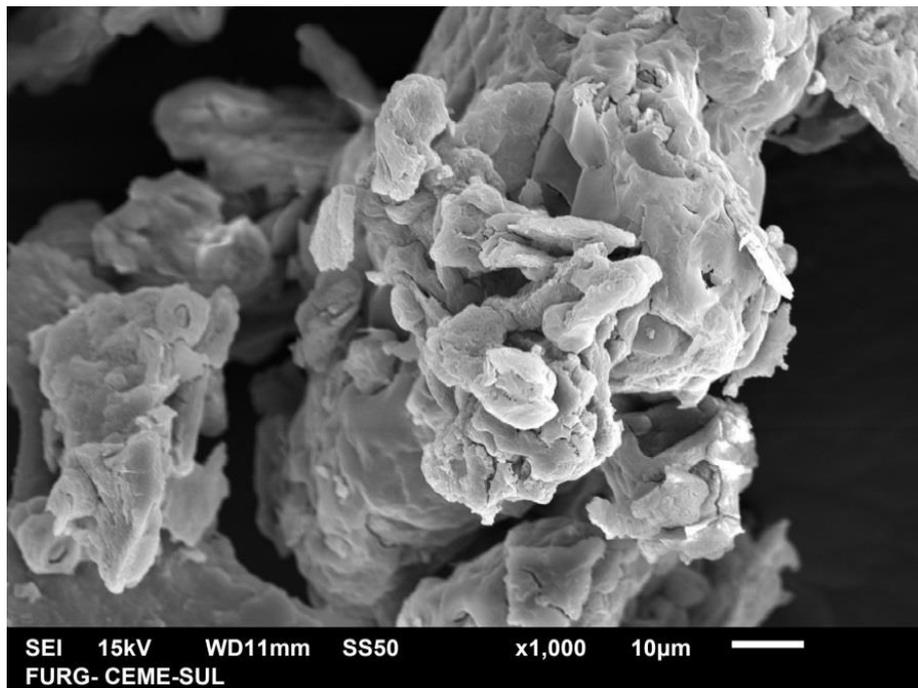
A partir da Tabela 5, observou-se que a quitosana sem modificação apresentou um teor de umidade dentro da faixa comercial (abaixo de 10% b.u.) (BATISTA; ROSA; PINTO, 2007). O baixo teor de cinzas foi similar ao encontrado por Weska et al. (2007).

Na Tabela 5, verificou-se que um aumento no grau de desacetilação causou uma diminuição na massa molar. Durante o processo de desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glucosamina que contém o grupo amínico livre, assim, causando a diminuição da quantidade de monômeros acetilados que compõem a cadeia do polímero (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

Os valores do grau de desacetilação e da massa molar obtidos neste trabalho (Tabela 5) foram semelhantes aos encontrados no estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al. (2011).

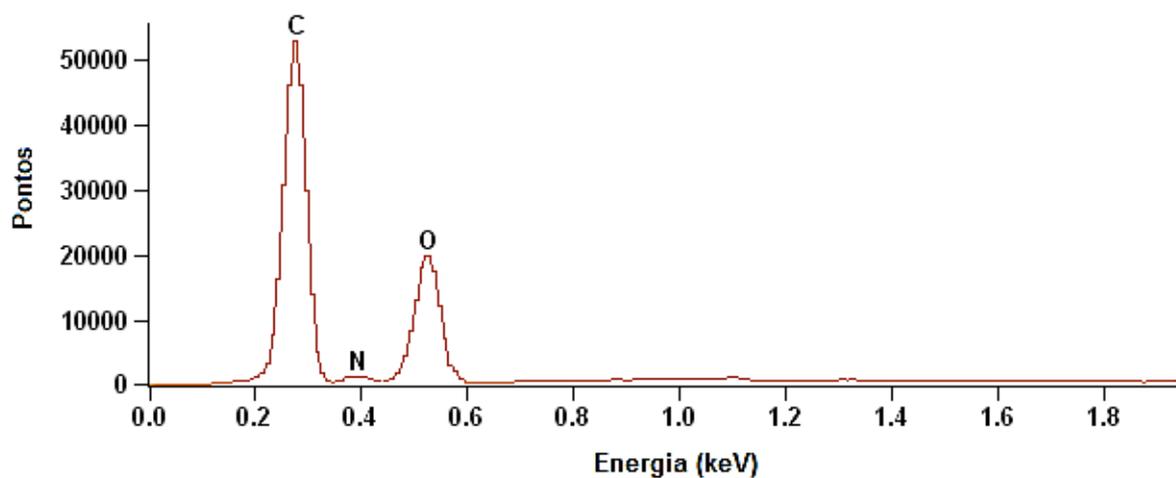
As Figuras 7 e 8 apresentam as imagens de MEV e o espectro EDX do pó de quitosana sem modificação.

Figura 7 – Imagem de MEV do pó de quitosana sem modificação



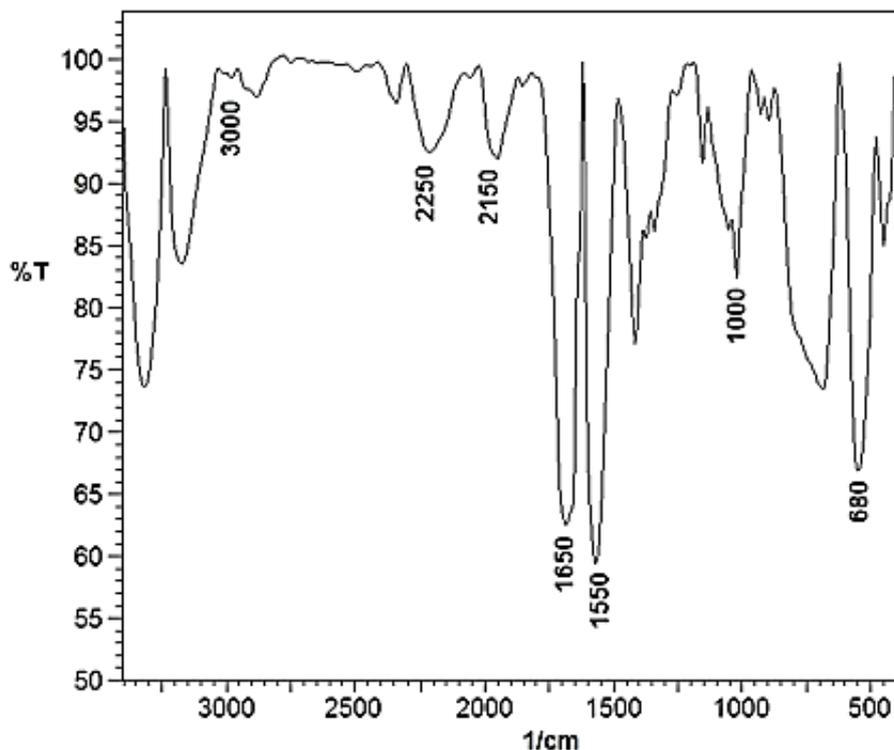
A partir da Figura 7, pode-se observar que a quitosana antes da modificação, que apresentou lisa e homogênea. O diâmetro de partícula da amostra de quitosana seca (em pó) foi menor que 75 µm.

Figura 8 - Espectro EDX da quitosana sem modificação



A Figura 8 mostra que os principais elementos na superfície do pó de quitosana sem modificação foram carbono, nitrogênio e oxigênio.

A Figura 9 apresenta o espectro FT-IR da amostra de quitosana sem modificação.

Figura 9 – Espectro infravermelho FT-IR da quitosana sem modificação

A partir do espectro vibracional da quitosana sem modificação (Figura 9), foram observadas as seguintes bandas: 3000, 2250, 2150, 1650, 1550, 1000 e 680 cm^{-1} . A banda larga em torno de 3000 cm^{-1} pode ser atribuída aos típicos estiramentos N-H e O-H (DOTTO et al., 2013).

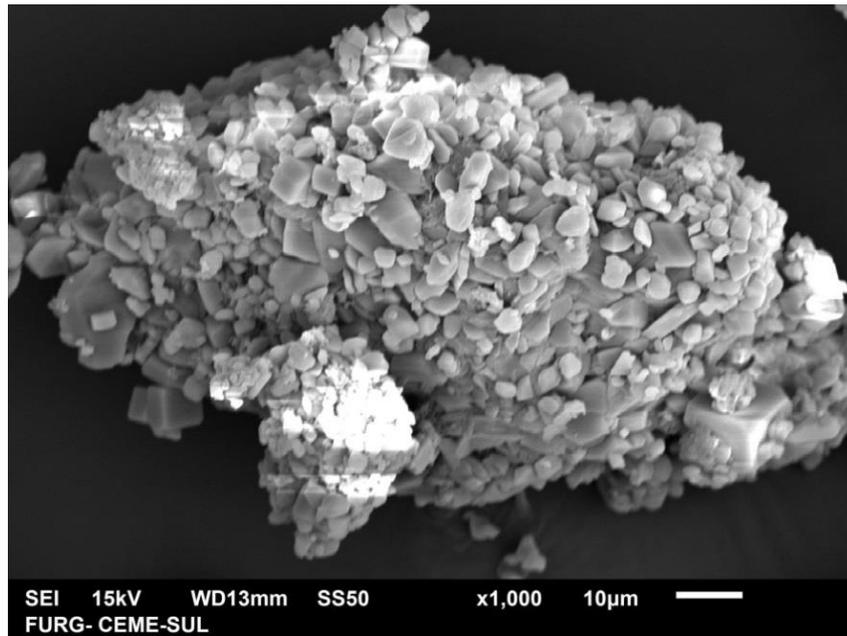
Em 1650 cm^{-1} pode-se observar o estiramento vibracional C=O (banda amida I). O estiramento vibracional C=O da amida foi observado na banda entorno de 1550 cm^{-1} . A banda em torno de 1000 cm^{-1} pode ser atribuída a um alongamento de C-O. A deformação angular do H-N-H, pode ser atribuída à banda em 680 cm^{-1} (CADAVAL et al., 2013).

6.1.2 Quitosana com modificação

A quitosana com modificação apresentou um teor de umidade entre $9,2 \pm 0,3\%$ (b.u.) dentro da faixa comercial (abaixo de 10% b.u.) e um baixo teor de cinzas, variando entre 1,2 a 1,3% (BATISTA; ROSA; PINTO, 2007).

A Figura 10 apresenta a imagem de MEV do pó de quitosana após a modificação com cianoguanidina.

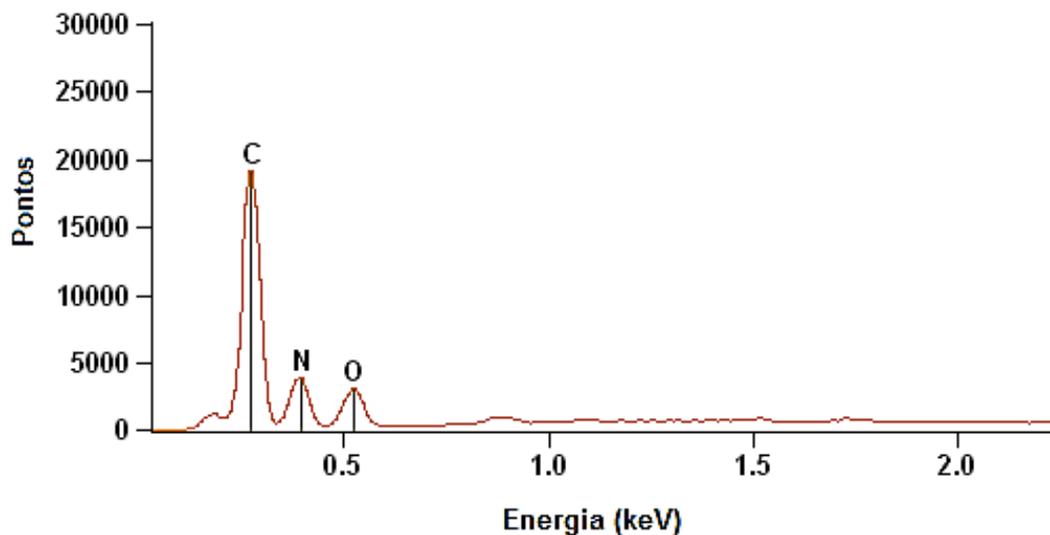
Figura 10 – Imagem de MEV do pó de quitosana com modificação



Na Figura 10, observa-se que a quitosana após a modificação apresentou uma superfície mais heterogênea, com concavidades e protuberâncias quando comparada a quitosana antes da modificação (Figura 7). O mesmo efeito sobre a superfície da quitosana modificada também foi observada nos estudos de Zhou (2014) e Zheng (2015). A imagem de MEV mostra que o diâmetro de partícula da quitosana modificada com cianoguanidina foi menor que 75 µm.

A Figura 11 apresenta o espectro EDX para a quitosana modificada com cianoguanidina.

Figura 11 - Espectro EDX da quitosana com modificação

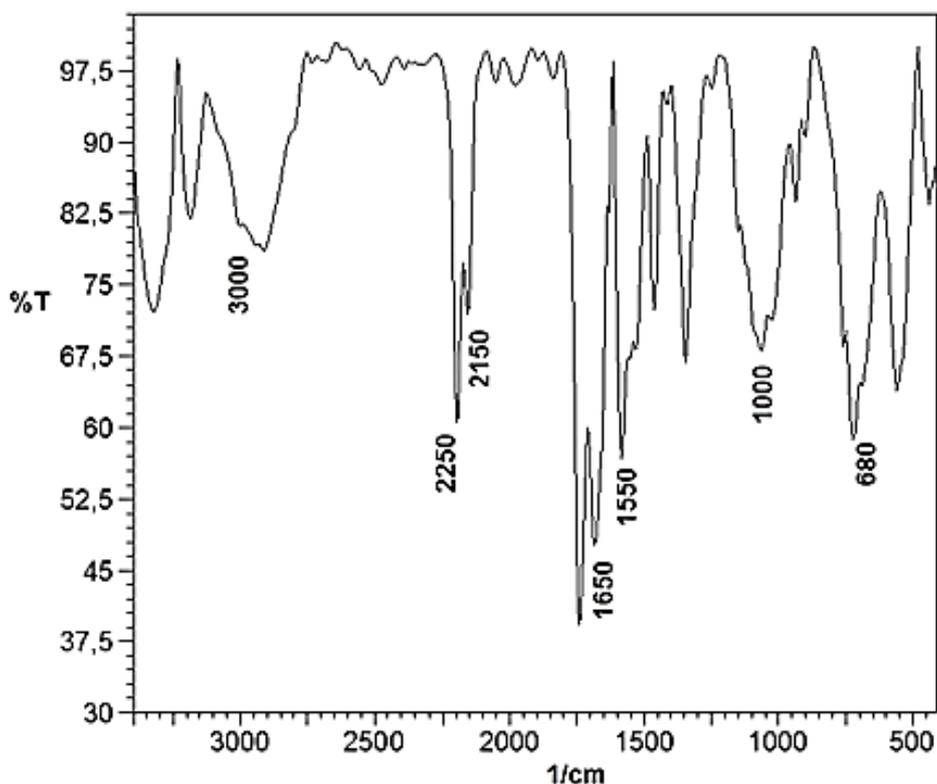


Na Figura 11, podem ser observados que os principais elementos encontrados foram carbono, nitrogênio e oxigênio, que são os elementos típicos da quitosana.

A partir da comparação do espectro EDX da quitosana modificada com o da quitosana sem modificação (Figura 8), verificou-se que a quantidade de nitrogênio aumentou e de oxigênio e carbono diminuíram. A modificação da quitosana com cianoguanidina causa a inserção de mais grupamentos aminas e a ocupação de alguns sítios reativos, assim justificando a diferença apresentada da quantidade de elementos entre as quitosanas.

A Figura 12 apresenta o espectro infravermelho (FT-IR) da quitosana modificada.

Figura 12 – Espectro infravermelho FT-IR da quitosana com modificação



No espectro vibracional da amostra de quitosana após a modificação com cianoguanidina (Figura 12), uma banda intensa apareceu por volta de 2250 cm^{-1} . Esta é uma banda característica do sal de amônio quaternário (ZHAO; QIAO; HE, 2012). O estiramento da ligação C–O em 1000 cm^{-1} aumentou em relação ao estiramento encontrado no espectro infravermelho da quitosana sem modificação. Uma banda intensa apareceu em 2150 cm^{-1} atribuída ao alongamento $\text{C}\equiv\text{N}$ da cianoguanidina. Além

disso, uma banda larga por volta de 3000 cm^{-1} aumentou devido à inserção da cianoguanidina no grupo amino da quitosana. Com base nos relatos, pode ser observado que cianoguanidina foi inserida com sucesso nas cadeias poliméricas da quitosana.

6.2 Caracterização dos corantes

As estruturas químicas tridimensionais otimizadas dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina, foram obtidas com o intuito de verificar o tamanho da molécula e estão demonstradas nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 - Estrutura química do corante amarelo tartrazina

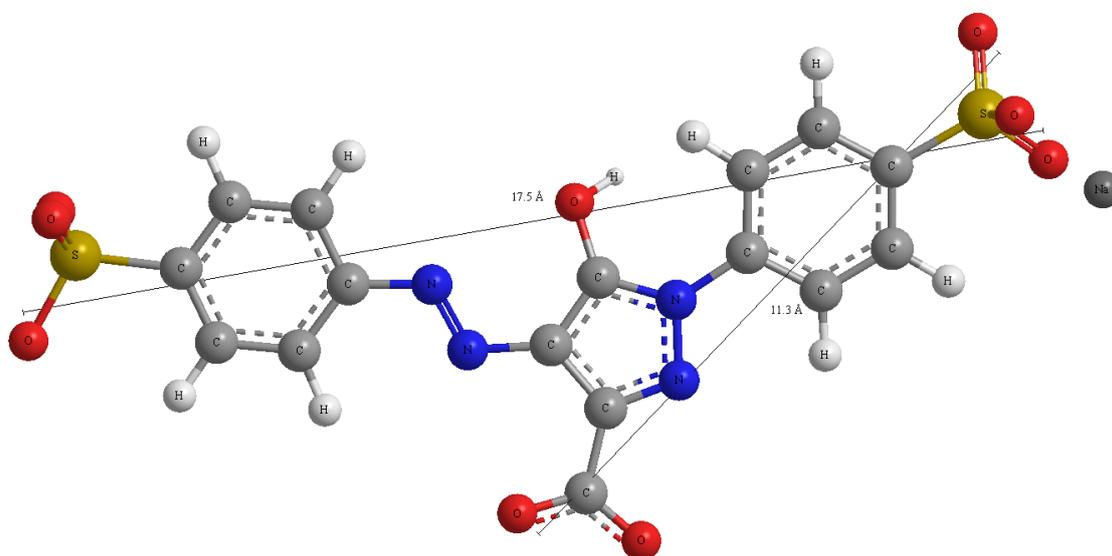
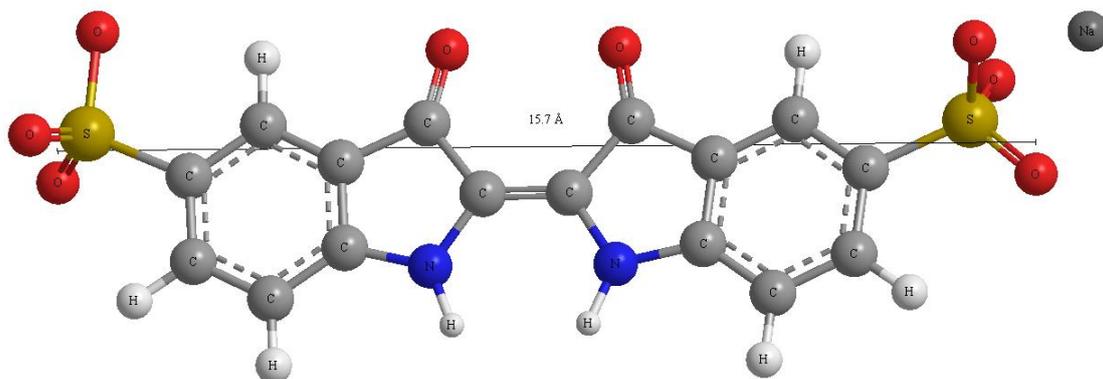


Figura 14 - Estrutura química do corante azul indigotina



Nas Figuras 13 e 14, é importante destacar os grupamentos (SO_3^-) presentes nas estruturas dos dois corantes, caracterizando-os como corantes aniônicos (GUPTA;SUHAS, 2009). A típica ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) pode ser observada no corante amarelo tartrazina, além de um grupo carboxila e dois sulfonados (Figura 13). Já o corante azul indigotina apresenta apenas 2 grupos sulfonados (Figura 14).

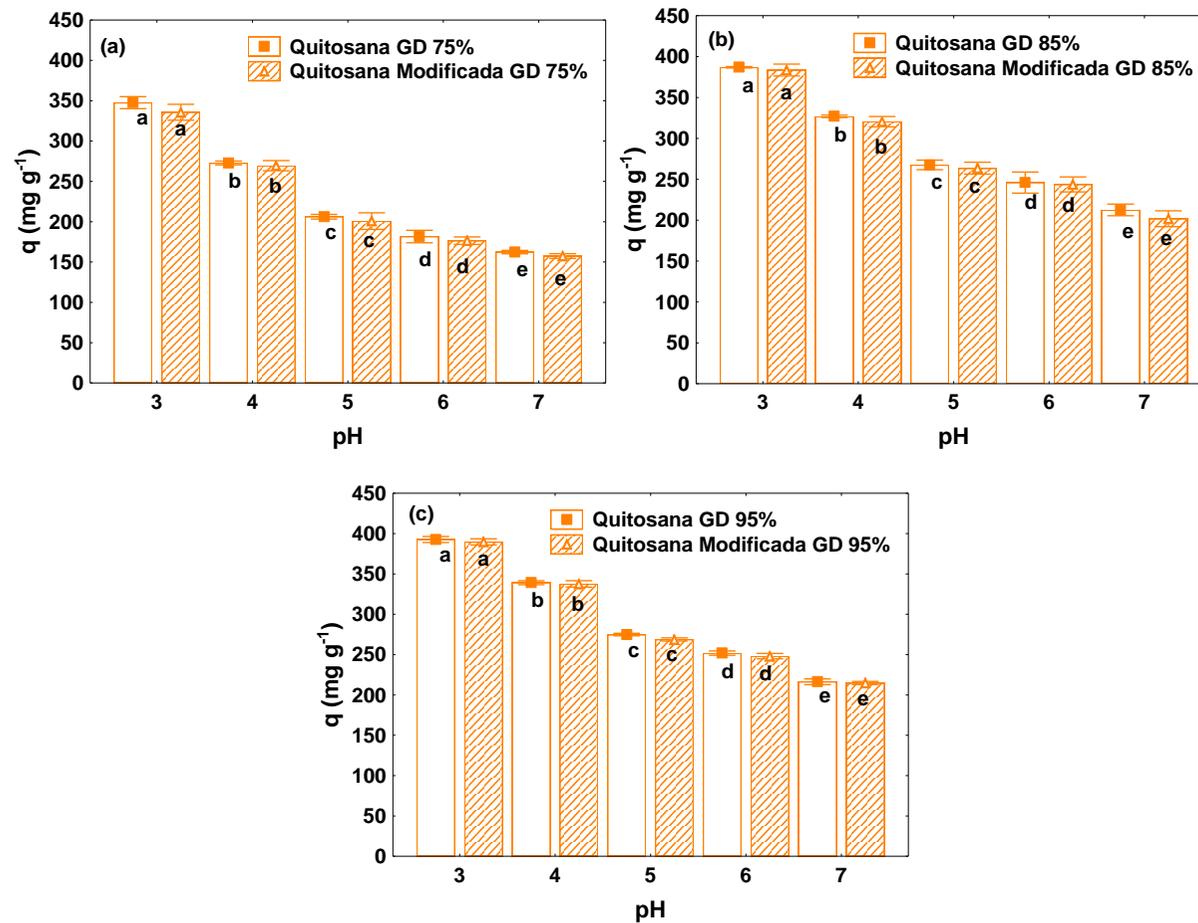
Pode ser observado também, o tamanho das moléculas dos corantes, sendo 17,5 Å para o corante amarelo tartrazina e 15,7 Å para o azul indigotina, o que irá influenciar na adsorção pela quitosana.

6.3 Efeitos do pH e grau de desacetilação na adsorção dos corantes por quitosanas com e sem modificação

Com o intuito de verificar o comportamento da adsorção pela quitosana modificada foram realizados estudos sobre o efeito do pH e do grau de desacetilação em sistema simples e binário, sendo apresentados nas Figuras de 15 a 18.

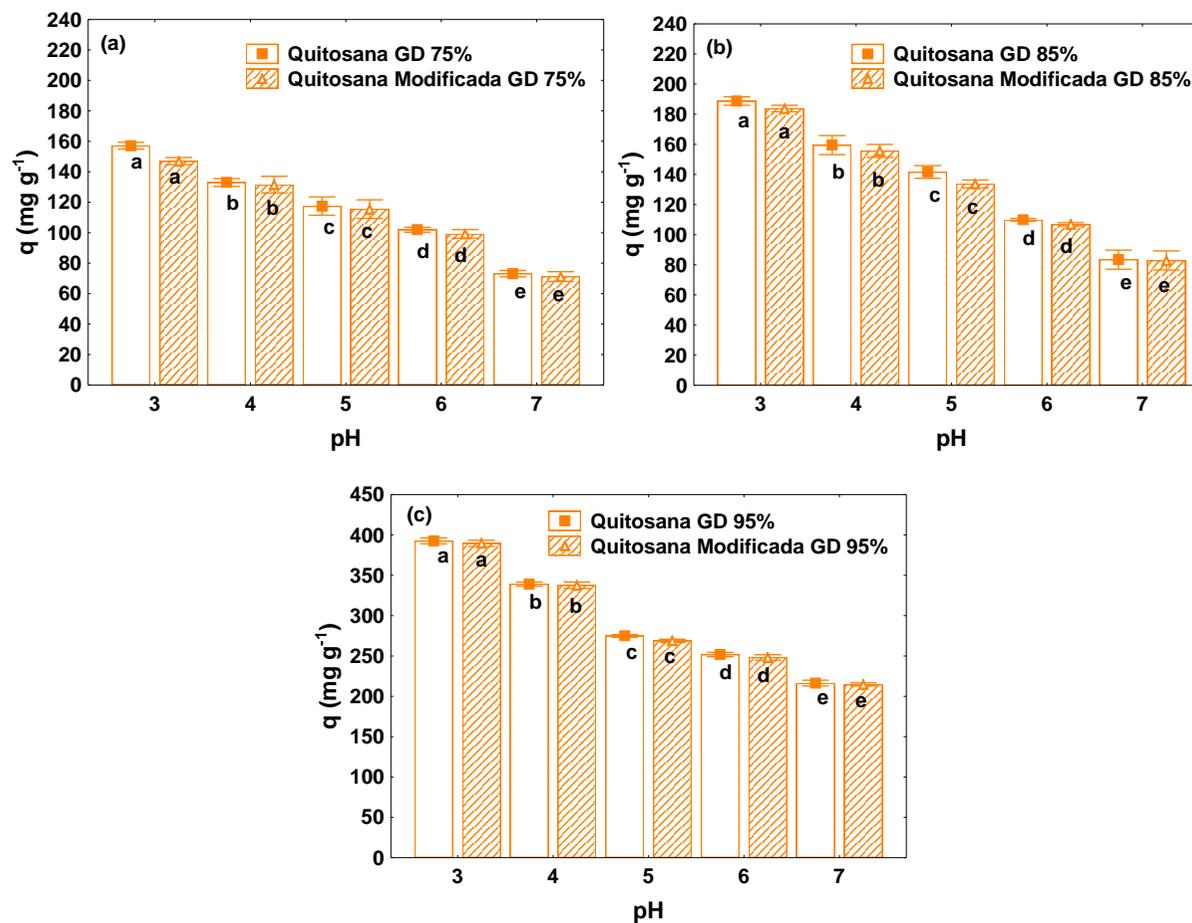
As amostras de quitosana modificada com cianoguanidina não apresentaram diferenças significativas (Figuras 15 e 16) na capacidade de adsorção quando comparada com as amostras de quitosana sem modificação. Geralmente, a modificação pode reduzir a capacidade de adsorção, devido ao agente de ligação cruzada ligar-se com os grupos funcionais, tais como grupos amino, tornando-os indisponíveis (GUIBAL, 2004).

Figura 15 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante amarelo tartrazina em sistema simples por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%



*Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0,05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0,05$).

Figura 16 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante amarelo tartrazina em sistema binário por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%



*Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0,05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0,05$).

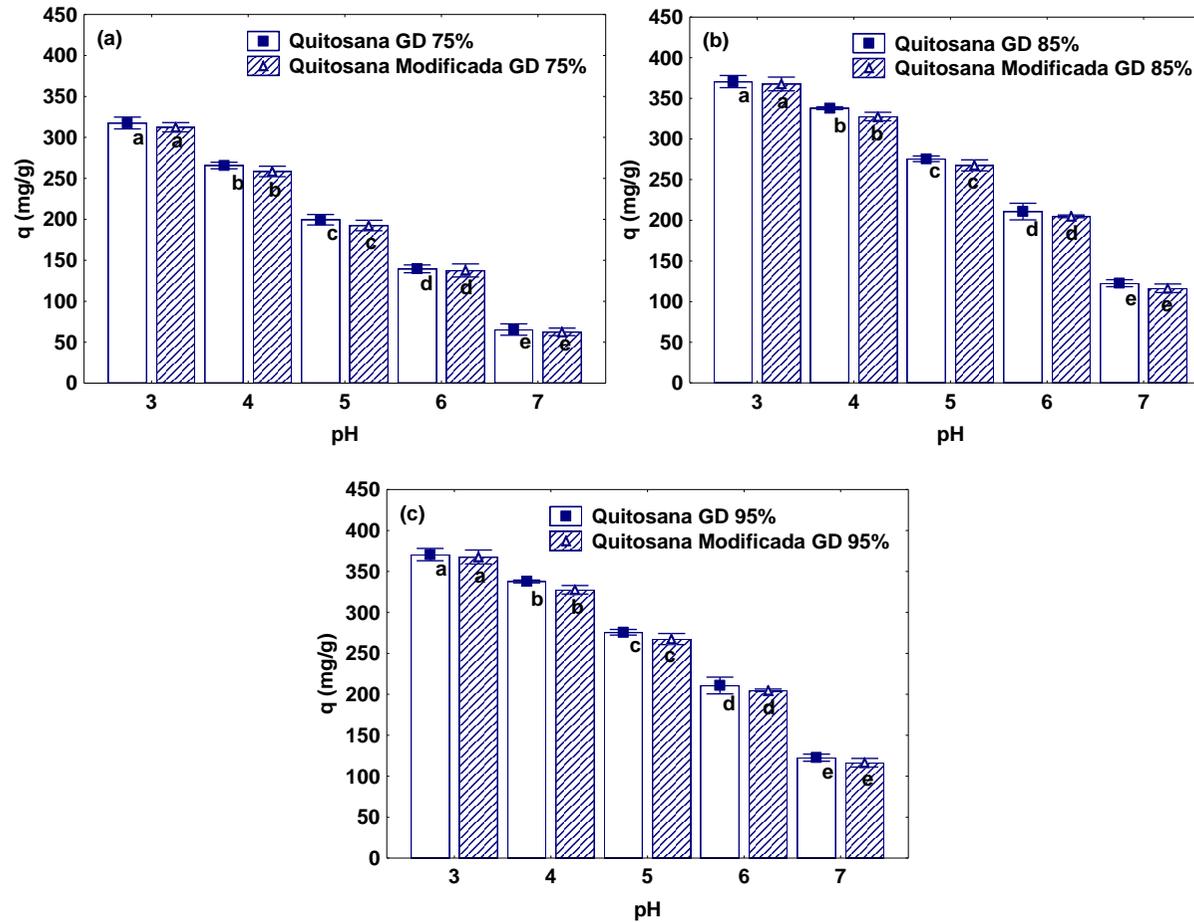
A partir das Figuras 15 e 16 pode-se observar que conforme ocorreu a diminuição do pH resultou em um aumento da capacidade de adsorção. Este aumento da capacidade de adsorção em condições ácidas ocorreu devido ao aumento de íons H^+ presentes na solução, que facilitam a protonação dos grupos amino da quitosana, os quais são convertidos em NH_3^+ . Estes grupamentos por sua vez promovem um aumento na interação eletrostática entre a quitosana e os grupamentos sulfonados do corante e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO; PINTO, 2011c).

Na Figura 15 verificou-se que na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosanas com e sem modificação em sistema simples, o aumento do grau de desacetilação proporcionou um aumento na capacidade de adsorção. Corroborando a existência de um maior número de sítios de adsorção, devido a maior disposição de grupamentos NH_2 disponíveis para protonação, portando, favorecendo a capacidade de adsorção (PICCIN et al., 2009).

Gonçalves et. al (2014), utilizaram corantes alimentícios em sistema binário para a adsorção de quitosana com diferentes graus de desacetilação e foram encontradas capacidade de adsorção semelhantes.

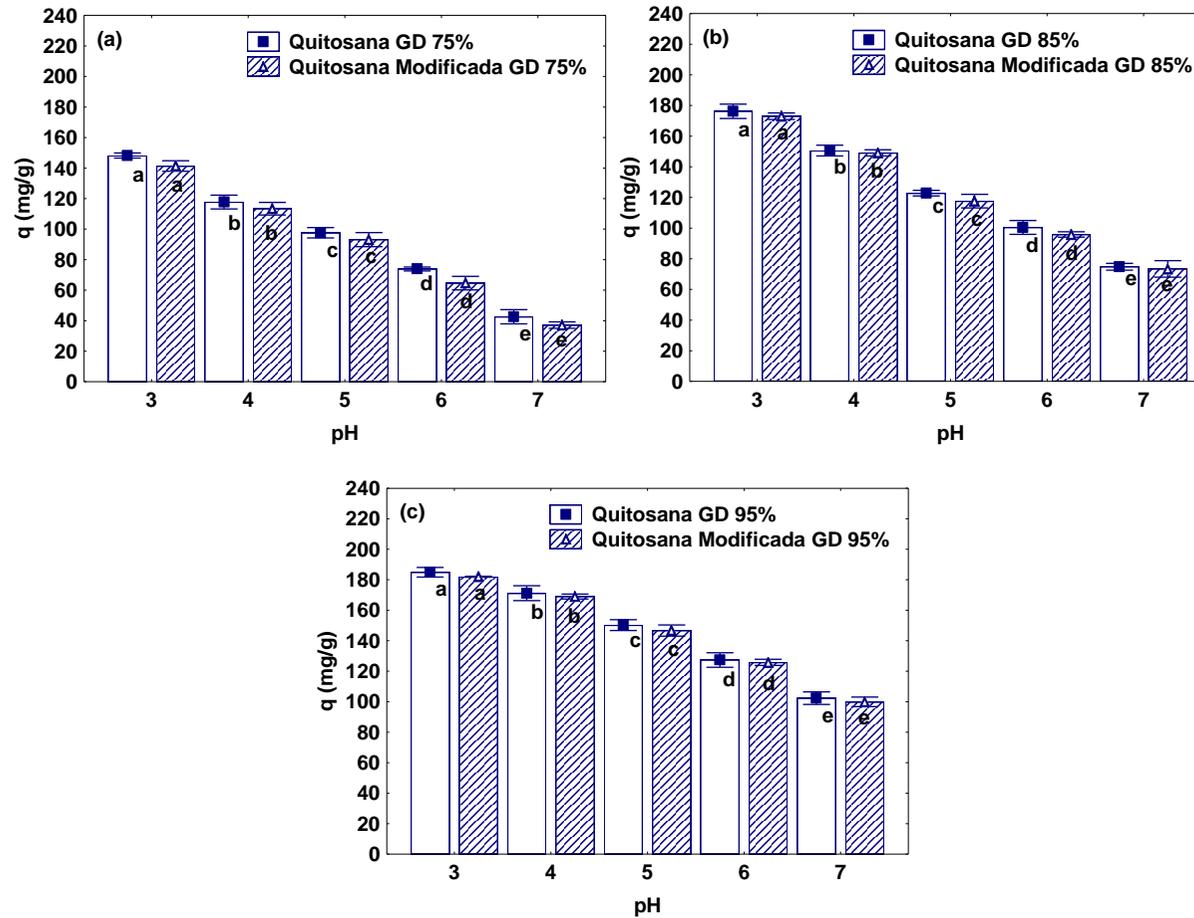
Na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosanas com e sem modificação em sistema binário (Figura 16), ocorreu o mesmo comportamento referente ao grau de desacetilação e ao pH, ou seja, a capacidade de adsorção no sistema binário caiu praticamente pela metade quando comparada com o sistema simples. Em sistemas binários existiu uma competitividade entre os sítios de adsorção dos corantes, assim diminuindo a capacidade de adsorção. Este mesmo comportamento foi observado por Mahmoodi et al. (2011) na adsorção de corantes em sistema binário utilizando alginato como adsorvente.

Figura 17 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante azul indigotina em sistema simples por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%



*Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0,05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0,05$).

Figura 18 – Efeitos do pH e do grau de desacetilação para a adsorção do corante azul indigotina em sistema binário por quitosanas com e sem modificação: (a) GD 75%, (b) GD 85%, (c) 95%



*Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0,05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0,05$).

A partir das Figuras 17 e 18, para a adsorção do corante azul indigotina por quitosanas com e sem modificação em sistemas simples e binário, observou-se em relação ao pH e ao grau de desacetilação o mesmo comportamento do corante amarelo tartrazina em sistema simples (Figura 15) e sistema binário (Figura 16). Porém, quando comparada às capacidades de adsorção, o corante azul indigotina apresentou valores menores do que os valores do corante amarelo tartrazina, assim, mostrando a preferência da quitosana modificada pelo corante amarelo tartrazina. Este fato pode ser explicado pela estrutura do corante e do tamanho (Figura 13 e 14). O corante amarelo tartrazina apresenta dois grupos sulfonados e um grupo carboxila, já o azul indigotina apresenta apenas dois grupos sulfonados. Portanto, o amarelo tartrazina tem mais grupos para interagir com NH_3 e OH do adsorvente (DOTTO et al., 2015).

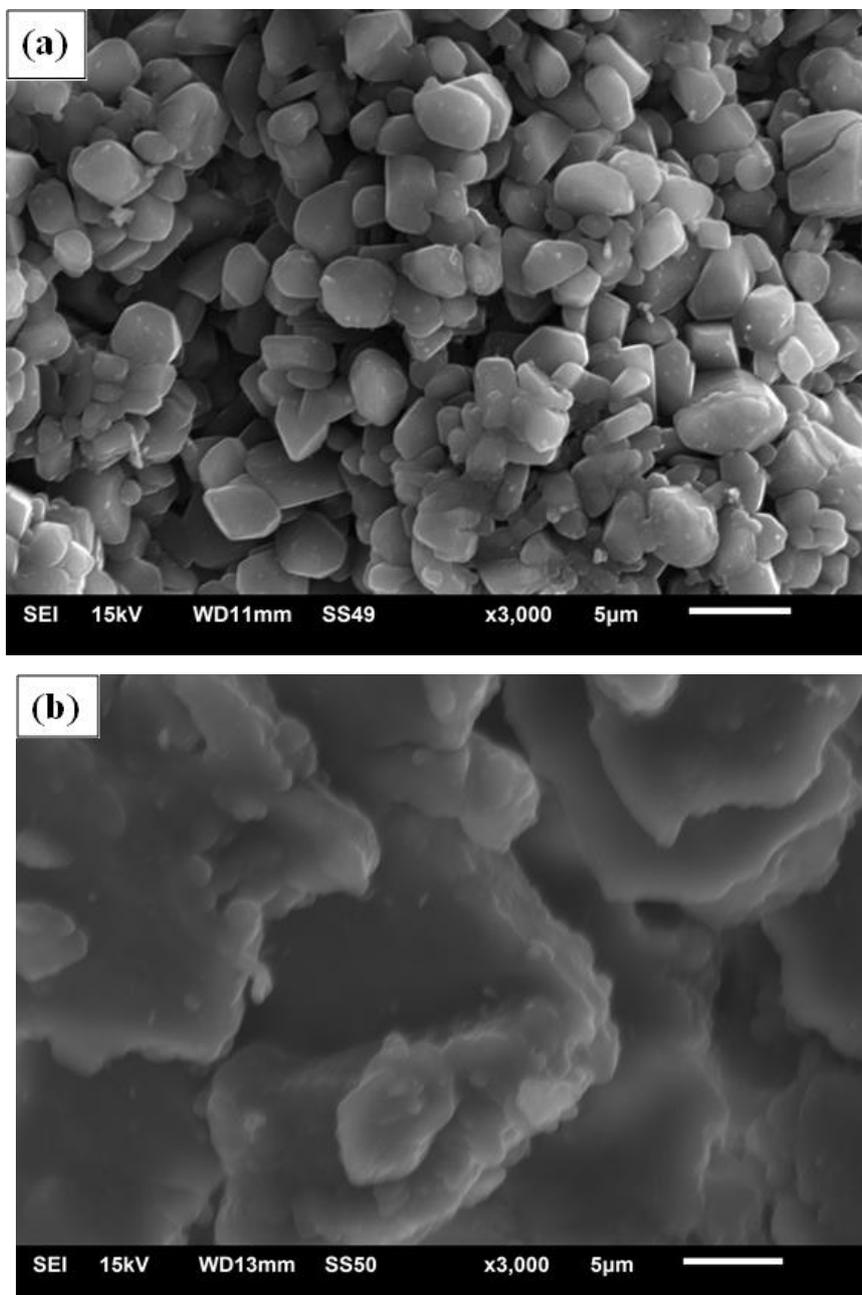
Os maiores valores da capacidade de adsorção para ambos os corantes (tanto no sistema simples como no sistema binário) foram em pH 3 e GD 95% (Figuras 15-18). Porém, a quitosana de grau de desacetilação 85% é mais barata do que a de GD 95%, pelo fato do tempo do processo de desacetilação ser menor do que a quitosana com grau de desacetilação 95%. Os experimentos utilizando as amostras de quitosana modificada com GD 85% se apresentaram similares aos valores da capacidade de adsorção em relação às amostras com GD 95%, na melhor condição, em pH 3. Portanto, optou-se para dar continuidade ao trabalho utilizar as amostras de quitosana modificada GD 85% e o sistema binário, pois eram os focos do trabalho (modificação e sistema binário).

6.4 Caracterização da quitosana após a adsorção

A partir da escolha das condições mais adequadas (quitosana modificada com GD 85%, pH 3 e sistema binário), foram realizadas as análises de MEV para verificar o comportamento após a adsorção dos corantes em sistema binário por quitosana modificada com cianoguanidina.

A Figura 19 mostra as imagens de MEV: (a) antes do processo de adsorção (b) após a adsorção de corantes.

Figura 19 – Imagens de MEV das amostras de adsorventes (GD 85% e pH 3): (a) pó de quitosana modificada ($\times 3000$), (b) pó de quitosana com os corantes adsorvidos ($\times 3000$)

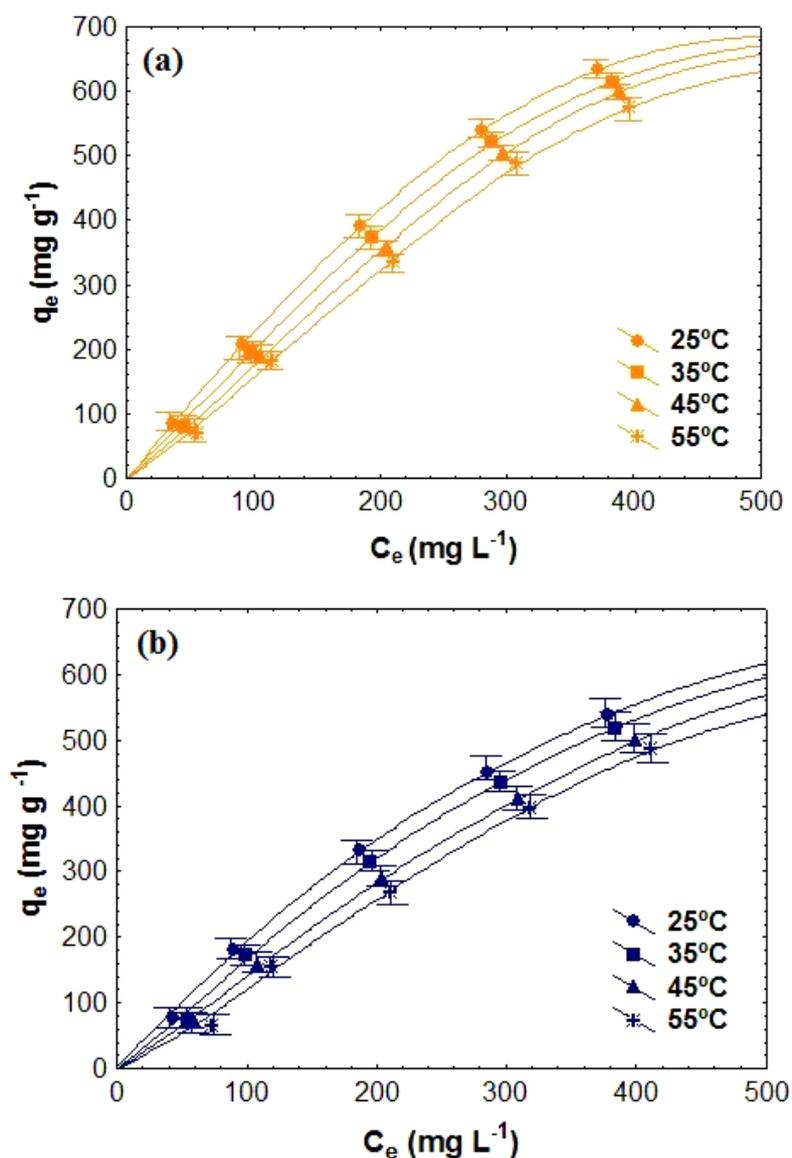


Pode ser observado a partir da Figura 19 (a) que a quitosana modificada apresentou uma superfície irregular, heterogênea, com algumas cavidades e protuberâncias. No entanto, na Figura 19 (b) as amostras de quitosana modificada após a adsorção dos corantes azul indigotina e amarelo tartrazina apresentaram uma superfície suavizada, lisa e homogênea, assim confirmando que os corantes aderiram a superfície do adsorvente.

6.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas com o intuito de verificar o comportamento de equilíbrio e a influência da temperatura na capacidade de adsorção dos corantes em sistema binário. A Figura 20 apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção por quitosana modificada (GD 85%, pH 3) para os corantes amarelo tartrazina (Figura 20 (a)) e azul indigotina (Figura 20 (b)) em sistema binário.

Figura 20 – Isotermas de equilíbrio da adsorção dos corantes em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3): (a) amarelo tartrazina, (b) azul indigotina



A partir da Figura 20 observou-se que a capacidade de adsorção para ambos os corantes em sistema binário aumentou com a diminuição da temperatura. Isto ocorre,

devido às altas temperatura causarem um aumento na solubilidade dos corantes e assim, enfraquecer as interações entre os grupos amino da quitosana e grupos sulfonados do corante (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO et al., 2011b). Além disso, a adsorção de corantes por quitosana é geralmente caracterizado como um processo exotérmico (DOTTO et al., 2011b; CHATTERJEE et al., 2009). Os valores mais elevados de capacidade de adsorção foram encontrados a 25°C. Além disso, pode ser observado na Figura 20 que as curvas de equilíbrio foram do tipo "L", segundo a classificação de Giles. Este tipo de isoterma é caracterizado pela diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. (GILES et al., 1974).

Para representar as curvas de equilíbrio, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir estendido (Equações 6 e 7). Os parâmetros de ajuste do modelo, bem como os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3).

Corante	Parâmetros	Temperatura			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Amarelo tartrazina	$q_{m,1}$ (mg g ⁻¹)	680,4	617,5	590,8	578,5
	$k_{L,1}$ (L mg ⁻¹)	0,0234	0,0139	0,0025	0,0020
	$k_{L,2}$ (L mg ⁻¹)	0,0022	0,0012	0,0022	0,0016
	R^2	0,991	0,994	0,998	0,995
	EMR (%)	3,43	4,32	3,56	4,10
Azul indigotina	$q_{m,2}$ (mg g ⁻¹)	595,3	560,9	535,9	493,3
	$k_{L,1}$ (L mg ⁻¹)	0,0027	0,0024	0,0022	0,0019
	$k_{L,2}$ (L mg ⁻¹)	0,0022	0,0021	0,0020	0,0011
	R^2	0,998	0,987	0,997	0,998
	EMR (%)	2,9	2,8	3,6	3,2

A partir da Tabela 6 observa-se que os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados adequadamente pelo modelo estendido de Langmuir ($R^2 > 0,98$ e $EMR < 9,0\%$). Onde o modelo de Langmuir assume que adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente e o processo de adsorção ocorre na monocamada (AL-WAKEEL; EL MONEM; KHALIL 2015).

Os valores $q_{m,1}$ (Tabela 6) foram superiores aos valores de $q_{m,2}$ mostrando a preferência da quitosana modificada pelo corante amarelo tartrazina em relação ao azul indigotina. Os valores de $k_{L,1}$ e $k_{L,2}$ aumentaram com a diminuição da temperatura, demonstrando a afinidade da quitosana modificada com os corantes a baixas temperaturas. A mesma tendência foi encontrada para os valores de $q_{m,1}$ e $q_{m,2}$, onde ambas foram favorecidas a 25°C. Gonçalves et al. (2014) no estudo de adsorção de corantes em sistema binário, obtiveram valores de q_m semelhantes aos encontrados.

6.4 Parâmetros termodinâmicos

O comportamento termodinâmico de adsorção foi avaliado por meio da estimativa da variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS). Para a obtenção destes parâmetros foram utilizadas as Equações 8, 9 e 10. O detalhamento teórico das equações está apresentado na revisão bibliográfica no item 4.3.2. Os valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes em sistema binário estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3).

Corante	Parâmetros	Temperatura			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Amarelo tartrazina	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-18,51± 0,03	-18,83± 0,02	-19,22 ± 0,02	-19,37± 0,03
	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)		-11,92± 1,55		
	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)		0,025± 0,01		
Azul indigotina	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-18,97± 0,03	-19,61± 0,02	-20,13 ± 0,02	-20,59± 0,03
	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)		-8,60 ± 1,25		
	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)		0,029 ± 0,01		

A variação da energia livre de Gibbs é o critério fundamental de espontaneidade, e um valor negativo de ΔG^0 para a adsorção indica a espontaneidade da reação (CRINI; BADOT, 2008). Os valores negativos de ΔG^0 (Tabela 7) indicaram que a adsorção foi um processo espontâneo e favorável.

Pode-se observar, na Tabela 7, que para ambos os corantes estudados, foram verificados valores negativos de ΔH^0 , demonstrando que a adsorção dos corantes pela quitosana modificada foi um processo exotérmico. Assim, não necessitando da adição de nenhuma energia externa para que a adsorção ocorra.

A entalpia de adsorção para processos que envolvem quimiossorção varia entre -40 a -800 kJ mol⁻¹, enquanto que para fisiossorção a entalpia geralmente é de -10 a -40 kJ mol⁻¹ (RUTHVEN, 1984; ALENCAR et al., 2012; MACHADO et al., 2012). Assim, a magnitude dos valores de ΔH está consistente com um processo que envolve fisiossorção, sendo possível inferir sobre o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorbato.

Os valores positivos de ΔS^0 mostram que a desordem do sistema aumenta na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção.

Valores semelhantes dos parâmetros termodinâmicos foram encontrados por Zhaou et al. (2011) e Zheng (2015) utilizando como adsorvente a quitosana modificada.

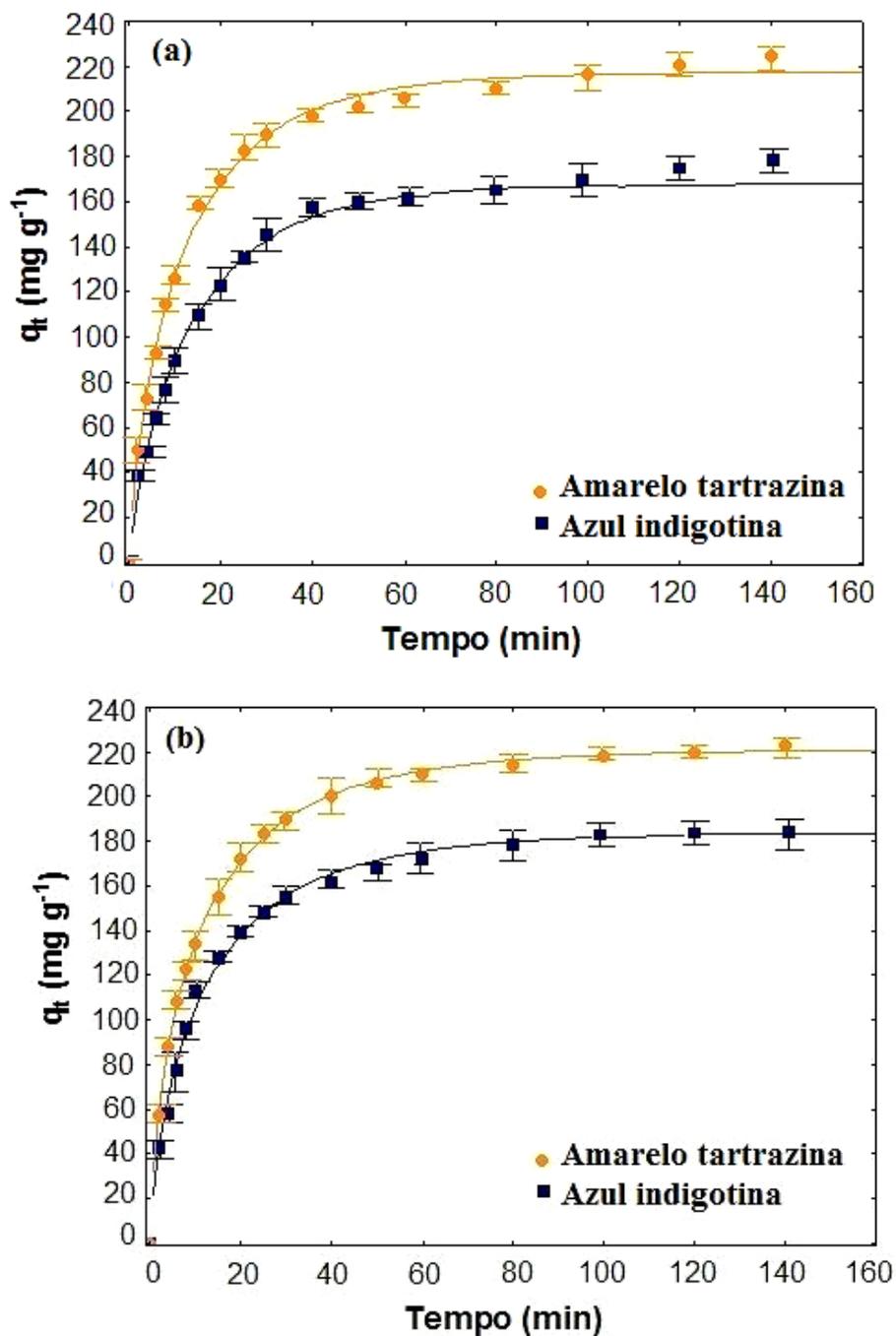
6.5 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas com o intuito de obter informações mais detalhadas em relação ao comportamento da adsorção ao longo de um período de tempo.

Foi utilizada a quitosana modificada (GD 85%), pH 3, concentração final dos corantes 100 mg g⁻¹ (50 mg g⁻¹ de cada corante), a temperatura de 25°C, e foi verificado o efeito das taxas de agitação (50 e 110 rpm).

As curvas cinéticas de adsorção dos corantes em sistema binário estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3): (a) 50 rpm, (b) 110 rpm



Na Figura 21 pode-se observar que a capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da taxa de agitação (110 rpm) e o equilíbrio foi obtido a 60 min para ambos os corantes. Com o aumento da taxa de agitação ocorreu o aumento da dissipação de energia no sistema e da turbulência na zona de mistura. Isto também proporciona uma redução na resistência de transferência, o que facilita a migração das

moléculas de corante para a superfície da quitosana modificada, assim gerando um aumento da capacidade de adsorção na fase inicial. Tendência semelhante foi encontrada por Dotto; Lima; Pinto (2012), na biossorção de corantes sintéticos por *Spirulina platensis* e também por outras pesquisas (OCAMPO-PEREZ et al., 2011; DOTTO; PINTO 2011c). Além disso, verificou-se que a adsorção do corante amarelo tartrazina foi maior do que a do azul indigotina.

Para obter informação sobre a cinética de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem e Avrami foram ajustados aos dados. Os parâmetros cinéticos, os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (EMR) para o ajuste das curvas cinéticas com os modelos mencionados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para a adsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3).

Modelo cinético	Corante			
	Amarelo tartrazina		Azul indigotina	
	110 rpm	50 rpm	110 rpm	50 rpm
Pseudo primeira-ordem				
q_1 (mg g ⁻¹)	212,2	207,5	175,4	172,2
k_1 (min ⁻¹)	0,1048	0,0928	0,0919	0,0694
R^2	0,976	0,988	0,981	0,987
ERM (%)	6,5	4,8	6,0	6,2
Pseudo segunda-ordem				
q_2 (mg g ⁻¹)	219,5	209,7	188,7	181,3
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0008	0,0006	0,0008	0,0006
R^2	0,986	0,993	0,991	0,981
ERM (%)	3,3	3,4	3,6	6,8
Avrami				
q_{av} (mg g ⁻¹)	215,3	207,5	184,0	179,6
k_{AV} (min ⁻¹)	0,1963	0,1476	0,1604	0,1168
n	0,676	0,773	0,721	0,770
R^2	0,999	0,997	0,996	0,998
ERM (%)	0,8	2,0	2,4	2,3

O elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e baixos valores de erro médio relativo ($ERM < 7,0\%$), apresentados na Tabela 8 mostram que o modelo de Avrami foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos. Os valores da capacidade de adsorção aumentaram com o aumento da agitação, mostrando que a adsorção é mais rápida em agitações mais elevadas.

6.6 Dessorção

A dessorção é importante para verificar a capacidade de reuso do adsorvente. Foram testados dois eluentes (NaCl e NaOH em diferentes concentrações), na dessorção dos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema binário na sua melhor condição (GD 85%, pH 3).

O eluente mais apropriado foi o NaOH e na concentração da solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que, todo o corante foi removido dentro de 30 min. A dessorção do adsorvente foi possível por dois ciclos, mantendo sua capacidade de adsorção em $209,7 \text{ mg g}^{-1}$ no primeiro ciclo e $200,2 \text{ mg g}^{-1}$ no segundo ciclo.. Este resultado confirma o mecanismo de interação eletrostática, uma vez que a interação foi corrompida com a solução de NaOH.

Al-wakeel; El monem; Khalil (2015) encontraram resultados semelhantes na utilização de quitosana modificada para adsorção de manganês.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas quitosanas com e sem modificação, em diferentes graus de desacetilação para adsorção dos corantes alimentícios amarelo tartrazina e azul indigotina em sistema aquoso binário.

O potencial adsorvente da quitosana foi comparado com a da quitosana modificada com cianoguanidina, mediante o estudo do efeito do pH e grau de desacetilação.

Na verificação do efeito do pH e grau de desacetilação, as capacidades de adsorção de ambos adsorventes não apresentaram diferença significativa ($p \geq 0,05$). As melhores condições foram pH 3 e grau de desacetilação 95%. Foi observada a manutenção da capacidade de adsorção da quitosana modificada com cianoguanidina quando comparada com a quitosana sem modificação, assim destacando esta modificação, para sua utilização na redução de custos do adsorvente em operações de adsorção.

Os resultados das curvas de equilíbrio mostraram que as condições mais adequadas para a adsorção dos corantes alimentícios em um sistema binário foram a 25°C, e as máximas capacidades de adsorção foram 595,3 e 680,0 mg g⁻¹ para os corantes amarelo tartrazina e azul indigotina, respectivamente. O modelo de isoterma, Langmuir estendido, foi satisfatório para representar os dados de equilíbrio no sistema binário. As isotermas para ambos os corantes foram do tipo “L”.

O modelo Avrami foi o mais adequado para representar o comportamento cinético. As maiores capacidades de adsorção para os corantes amarelo tartrazina e azul indigotina foram a 110 rpm.

O comportamento termodinâmico da adsorção para os corantes em sistema binário foi avaliado de acordo com a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Os valores negativos de ΔG^0 e ΔH^0 indicaram que a adsorção para ambos os corantes foi um processo favorável, espontâneo e exotérmico. Os valores positivos de ΔS^0 mostram que a desordem do sistema aumenta na interface sólido-líquido durante a adsorção.

A dessorção foi possível por dois ciclos, a capacidade de adsorção foi de 209,7 mg g⁻¹ no primeiro ciclo e 200,2 mg g⁻¹ no segundo ciclo, demonstrando que a quitosana modificada é um adsorvente eficiente para remoção de corantes em sistemas aquosos binários.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A modificação da quitosana para a adsorção de corantes em sistema binário se mostrou eficiente. Assim, podem ser realizados estudos no desenvolvimento de novos adsorventes à base de quitosana e na diversificação do adsorbato, tais como:

- Comparação da capacidade de adsorção da quitosana modificada na adsorção de corantes têxteis;
- Modificação da quitosana através de outros agentes reticulantes;
- Preparo de um hidrogel a partir da quitosana;
- Utilização de íons magnetizados na modificação da quitosana para facilitar a separação após a adsorção;
- Estudo do comportamento de adsorção utilizando efluentes reais;
- Preparação de adsorventes seletivos;
- Estudo detalhado das melhores condições da modificação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, W. S.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SANTOS, B. D.; CALVETE, T.; SILVA, E. A.; ALVES, C. N. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue mx-r from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, p. 513–526, 2012.

ALSARRA, I. A.; BETIGERI, S. S.; ZHANG, H.; EVANS, B. A.; NEAU, S. H. Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics. **Biomaterials**, v. 23, p. 3637-3644, 2002.

AL-WAKEEL, K. Z.; EL MONEM, H. A.; KHALIL, M. M. H. Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 179–186, 2015.

ANVISA: Agência Nacional De Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871/65 de 26 de março de 1965. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. (1997).

ASGHER, M.; BAHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 38, p. 79–85, 2012.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. **Official Methods of Analysis**. 16 ed. Arlington, v. 2, p. 474, 1995.

AZLAN, K.; WANSAIME, W. N.; LAI KEN L. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 296–302, 2009.

BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal Food Engineering**, v. 81, p. 127-132, 2007.

BERGER, J. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19–34, 2004.

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

CADAVAL, JR. T. R. S.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 7690-7699, 2013.

CHATTERJEE, S.; LEE, D. S.; LEE, M. W.; WOO, S. H. Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with

cetyltrimethyl ammonium bromide. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2803–2809, 2009.

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

CHOI, S. H.; OH, C. T.; KIM, S. H.; KIM, Y. T.; JEON, S. H. Effects of polycomb group mutations on the expression of ultrabithorax in the drosophila visceral mesoderm. **Molecules Cells**, v. 10, p. 156–161, 2000.

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

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

DOTTO, G. L. ; PINTO, L. A. A. ; HACHICHA, M. A. ; KNANI, S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. **Food Chemistry**, v. 171, p. 1–7, 2015.

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

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

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

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

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

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011(c).

DRONSKOWSKI, R.; HUI-LIU, X. Bis(cyanoguanidine) silver (I) Nitrate–cyanoguanidine. **Acta Crystallographica Section C/Crystal Structure Communications**, v. 59, p. 243-245, 2003.

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

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; LUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L.. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755–765, 1974.

GONÇALVES J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Use of Chitosan with Different Deacetylation Degrees for the Adsorption of Food Dyes in a Binary System. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 42, p. 1-8, 2013.

GONSALVES, J. K. M. C.; COSTA, A. M. B; DE SOUSA, D. P.; AVALCANTI, S. C. H.; NUNES, R. S. Microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, p. 111-102, 2009.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004

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

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Estatística Pesqueira do Brasil**, 2011.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457-463, 2003.

KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S. Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design. **Ecological Engineering**, v. 41, p. 74–83, 2012.

KLAYPRADIT, W.; HUANG, Y. W. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1133–1139, 2008.

KLUG, M.; SANCHES M. N. M; LARANJEIRA M. C. M; FÁVERE V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, n. 4, 1998.

KOBYLEWSKI, S.; JACOBSON, M.F. **Food Dyes: A Rainbow of Risks**. Washington, Center for Science in the Public Interest, 2010.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. Hazardous organic pollutants in colored wastewaters. **New Science Publishers**. New York, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

KYZASA, G. Z.; SIAFAKAA, P. I.; PAVLIDOU, E. G.; CHRISAFIS, K. J.; BIKIARIS, D. N. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 438–448, 2015.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 263, 542-547, 2003.

LIU, Z. F.; ZENG, G. M.; ZHONG, H.; YUAN, X. Z.; JIANG, L. L.; FU, H. Y.; MA, X. L.; ZHANG, J. C. Effect of saponins on cell surface properties of *Penicillium simplicissimum*: Performance on adsorption of cadmium (II). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, p. 364–369, 2011.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, 1981–1985, 2009.

MA, X.; LI Y.; YEB, Z.; YANG, L.; ZHOU, L.; WANG L. Novel chelating resin with cyanoguanidine group: Useful recyclable materials for Hg(II) removal in aqueous environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1348–1354, 2011.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SOUZA, F. E.; JAURIS, I. M.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11139–11153, 2012.

MAHMOODI, N. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of dye removal using alginate in binary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 2802–2811, 2011.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. **Desalination**, v. 267, p. 64–72, 2011.

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

- MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande (Furg), Rio Grande, 2008.
- MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 73-82, 2004.
- OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J.; GUERREROCORONADO, R.M. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, p. 195-204, 2011.
- PENG, Y.; CHEN, D.; JI, J.; KONG, Y.; WAN, H.; YAO C. Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 81–86, 2013.
- PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red n° 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 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**, v. 34, p. 641–678, 2009.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v.14, p. 237-250, 2003.
- PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential: An overview. **Food Science & Technology**, v.18, p. 117-131, 2007.
- RAMACHANDRA, T. V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R. D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. **CES Technical Report 110**, 2007.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.31, p. 603–632, 2006.
- RUSU-BALAITA, L.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Formation of a biocompatible polyelectrolyte complex: Chitosan-hyaluronan complex stability. **Polymer Bulletin**, v. 50, p. 91–98, 2003.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SHEN, D.; FANA, J.; ZHOUB, W.; GAOB, B., YUEB, Q.; KANGA, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 99–107, 2009.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com>.

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

SOUSA, K. S. ; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 1716, 2009.

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

TANGPASUTHADOL, V.; PONGCHASIRIKUL, N.; HOVEN, V. P. Surface modification of chitosan films. Effects of hydrophobicity on protein adsorption. **Carbohydrate Research**, v. 338, p. 937-942, 2003.

THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H. Interpenetrating polymer networks. **Polymer Blends**, v. 2, p. 1-33, 1978.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

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

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

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749-753, 2007.

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

ZHAO, X.; QIAO, Z. Z.; HE, J. X. Preparation of chitosan biguanidine hydrochloride and application in antimicrobial finish of wool fabric. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, p. 3-20, 2012.

ZHENG L.; WANG, C.; SHU, Y.; YAN, X.; LI, L. Utilization of diatomite/chitosan-Fe (III) composite for the removal of anionic azo dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 129-139, 2015.

ZHOU, L.; MENG, X.; FU J.; YANGA, Y. C.; YANGA, P.; MI C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 735-741, 2014.

ZHOU, L.; JIN, J.; LIU, Z.; LIANG, X.; SHANG, C. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1045-1052, 2011.

10. APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Curvas padrões

Figura 22 - Curva padrão do corante amarelo tartrazina

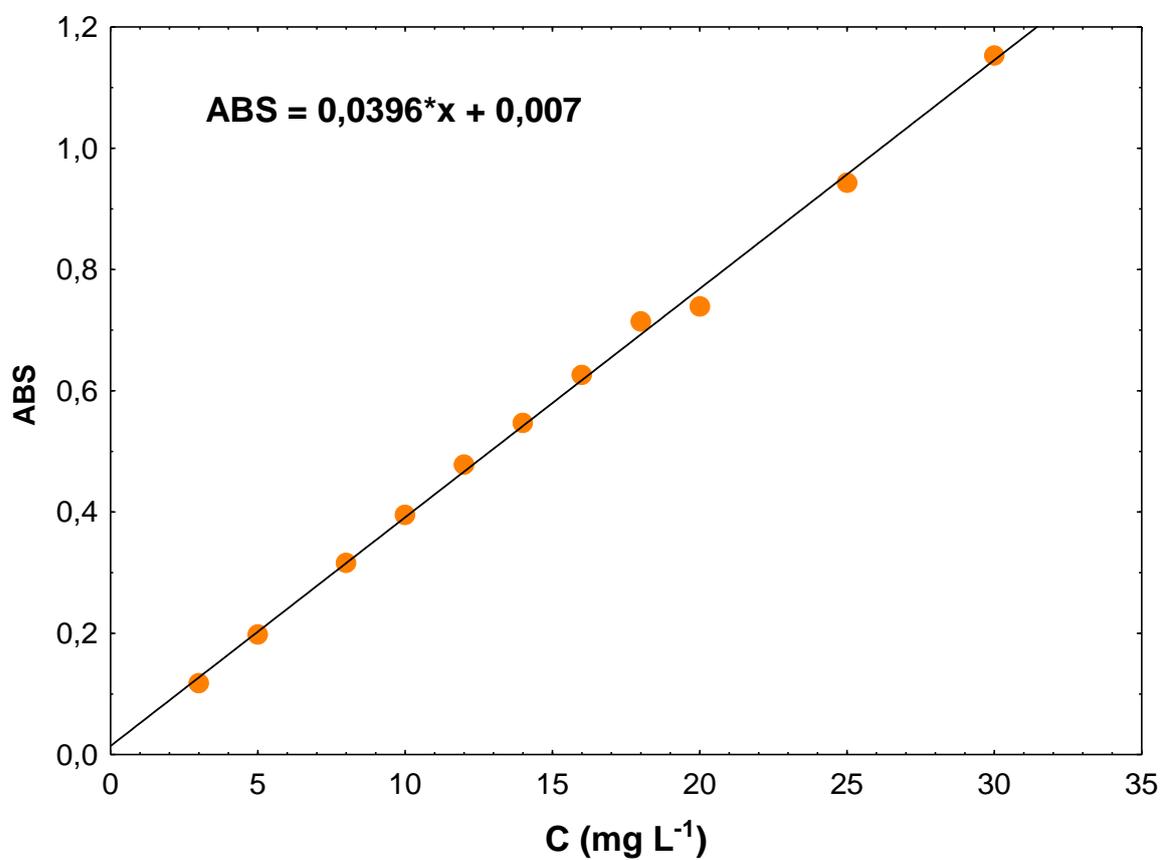


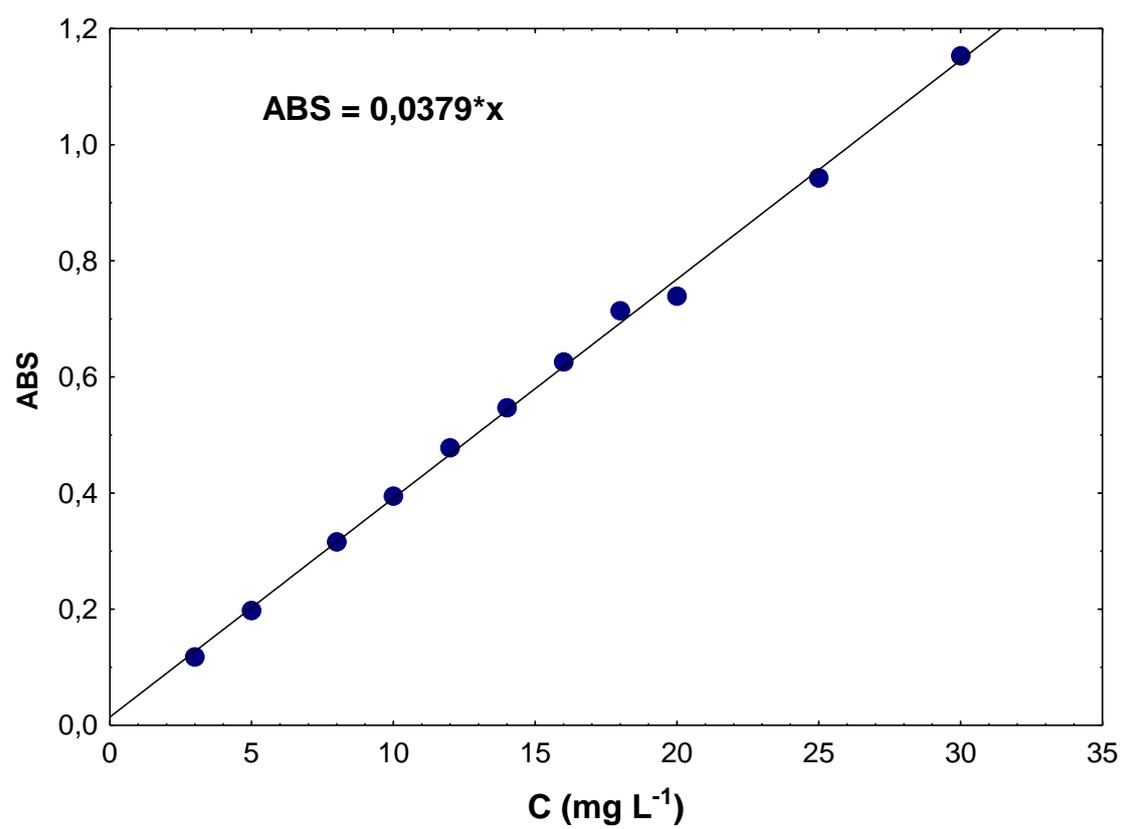
Figura 23 - Curva padrão do corante azul indigotina

Figura 24 - Curva padrão do corante amarelo tartrazina no comprimento de onda do corante azul indigotina

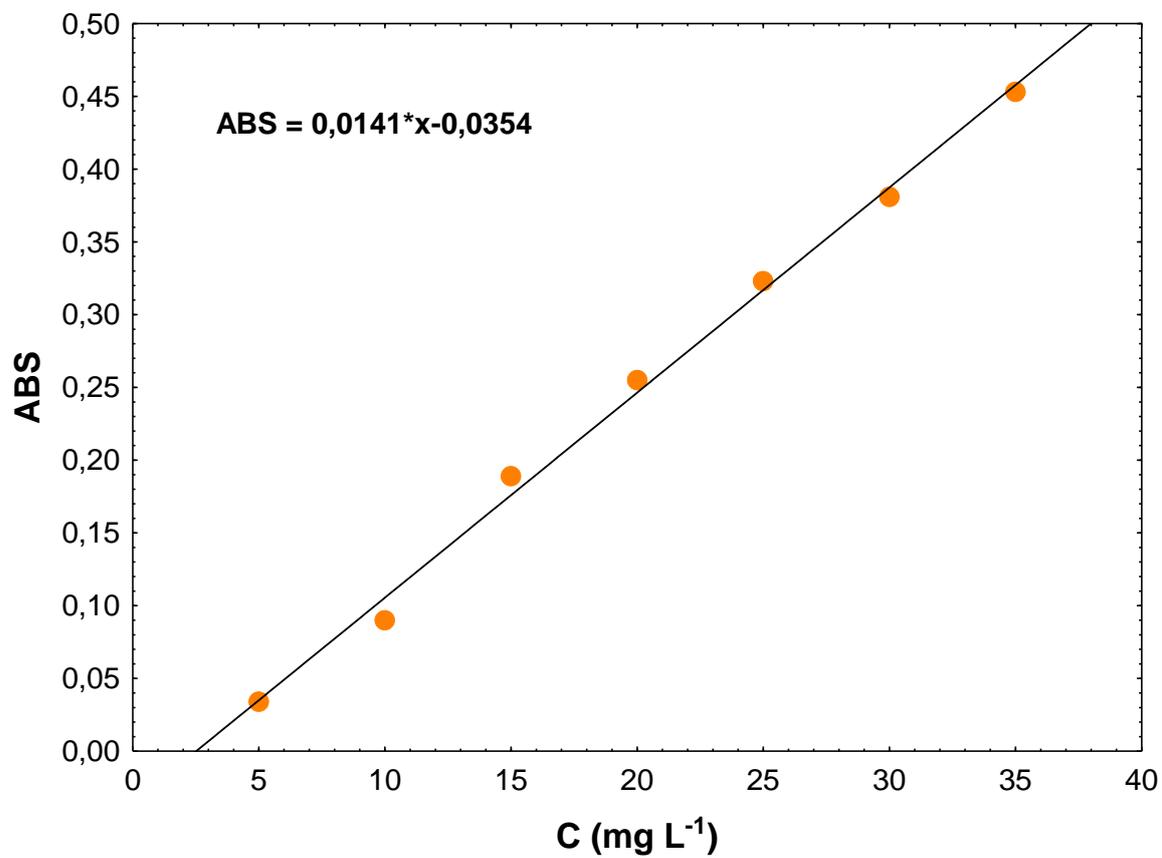
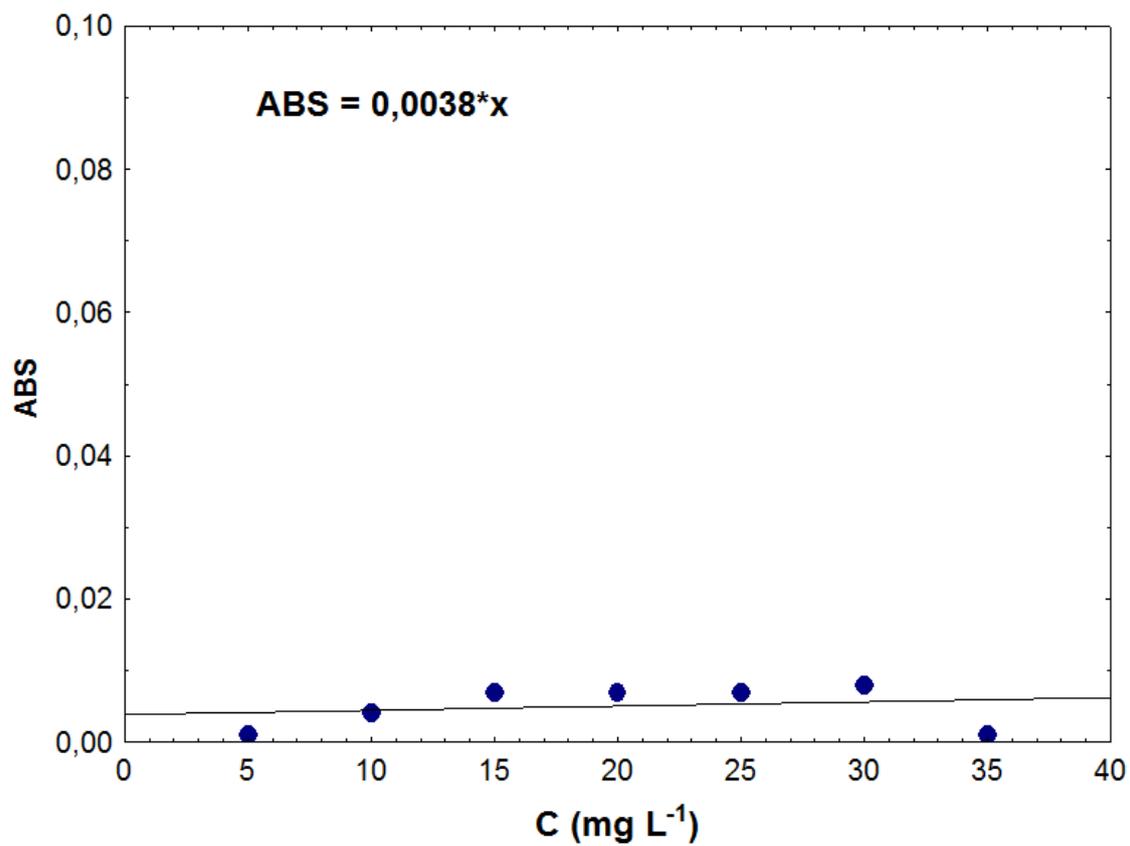


Figura 25 - Curva padrão do corante azul indigotina no comprimento de onda do corante amarelo tartrazina



APÊNDICE 2 - Produção bibliográfica relacionada à dissertação.**a) Artigos publicados**

GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. D.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Use of chitosan with different deacetylation degrees for the adsorption of food dyes in a binary system. **Clean**, v. 42, p. 1-8, 2014.

DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J. O.; CADAVAL, T. R. S. ; PINTO, L. A. A. Biosorption of phenol onto bionanoparticles from *Spirulina sp.* LEB 18. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 450-456, 2013.

b) Artigos submetidos para revistas

GONÇALVES, J. O., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Cyanoguanidine crosslinked chitosan for the adsorption of Food Blue 2 and Food Yellow 4 in aqueous binary systems.

c) Trabalhos completos publicados em anais de congressos

GONÇALVES, J. O.; GIORDANI, T.; ALVES, C. F.; MOTA, C.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cyanoguanidine Crosslinked Chitosan for the Adsorption of Food Blue 2 in Simple and Binary Systems. In: **10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2014, Guarujá-SP. Anais do EBA 10, 2014.

GONÇALVES, J. O.; ALVES, C. F.; GROTH, C. N.; SCALCO, M. T.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana modificada com cianoguanidina. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ**, 2014, Florianópolis-SC. Anais do XX COBEQ, 2014.

GONÇALVES, J. O.; MOTA, C. S.; GIORDANI, T.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cinética de adsorção por quitosana modificada com cianoguanidina em sistema binário. In: **54º Congresso Brasileiro de Química**, 2014, Natal/RN. 54º CBQ, 2014.

VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PIVA, T.; VIEIRA, V. A.; PINTO, L. A. A. Aplicação de esferas recobertas com quitosana na adsorção de corante alimentício em coluna de leito fixo. In: **54º Congresso Brasileiro de Química**, 2014, Natal/RN. 54º CBQ, 2014.

GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; FARIAS, B. S.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization of food dyes adsorption onto chitosan in binary system. In: **IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos**, Córdoba., 2013.

ESQUERDO, V. M.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Desenvolvimento de uma esponja megaporosa de quitosana para a adsorção de corantes: estudo das isotermas de equilíbrio. In: **XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, 2013, Maceió/AL. ENEMP 2013, 2013.

DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J.O.; CADAVAL, T.R.S.; PINTO, L.A.A. Biossorção de fenol utilizando nanopartículas de *Spirulina sp. Leb 18*: aplicação do modelo de Weber e Morris. In: **XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, 2013, Maceió/AL. XXXV ENEMP, 2013.

d) Resumos expandidos publicados em anais de congressos

GROTH, C. N.; CAETANO, C. M. B.; LUCONI, N.; GONÇALVES, J.O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. efeito do pH na adsorção do corante azul indigotina por quitosana com e sem modificação. In: **13ª Mostra da Produção Universitária**, 2014, Rio Grande/RS. Anais da 13 Mostra de Produção Universitária, 2014.

e) Resumos publicados em anais de congressos

GONÇALVES, J. O.; ALVES, C. F.; GROTH, C. N.; SCALCO, M. T.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ**, 2014, 2014, Florianópolis-SC. Anais do XX COBEQ.

GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; FARIAS, B. S.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization of food dyes adsorption onto chitosan in binary system. In: IV Congreso Internacional Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 2013, Córdoba/Argentina. Libro de Resúmenes do IV Congreso Internacional Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 2013.

DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J. O.; CADAVAL, T. R. S. ; PINTO, L. A. A. Biossorção de fenol utilizando nanopartículas *de Spirulina sp.* LEB 18: Aplicação do modelo de Weber e Morris. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2013), 2013, Maceió/AL. **Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2013)**, 2013.

ESQUERDO, V. M.; GONÇALVES, J.O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L.A.A. Desenvolvimento de uma esponja megaporosa de quitosana para a adsorção de corantes: estudo das isotermas de equilíbrio. In: XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), 2013, Maceió/AL. **Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2013)**, 2013.

REGO, T. V.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparação de quitosana em pó e filme para a adsorção de corantes em sistema binário. In: **V Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão (SIEPE)**, 2013, Bagé/RS. Anais do V SIEPE, 2013.