



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA**

**ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM LEITO FIXO UTILIZANDO
PARTÍCULAS DE AREIA RECOBERTAS COM
QUITOSANA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Álison Schons Camara

Rio Grande - RS, Brasil

2014

ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM LEITO FIXO UTILIZANDO PARTÍCULAS DE AREIA RECOBERTAS COM QUITOSANA

Por

Álison Schons Camara

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa Adsorção de Íons Metálicos Utilizando Biossorventes: Equilíbrio, Termodinâmica e Cinética, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA**.

Orientador: Luiz Antonio de Almeida Pinto

Rio Grande, RS, Brasil

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus

Pelo que conquistei até agora e só peço a ele sabedoria para conquistar muito mais.

Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias

Pela ajuda, pela parceria e principalmente pela amizade formada nesses dois anos de convívio.

Aos colegas Tito e Jaqueline

Pois enfrentamos juntos vários desafios durante esse período.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação

Pelo conhecimento passado.

À Universidade Federal do Rio Grande

Pela formação recebida.

Ao Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Pela oportunidade a mim dada, pela atenção e preocupação que destina a cada um de nós, mas principalmente pelos ensinamentos que nos passa não com palavras, mas com exemplos.

E por fim agradeço a minha esposa Michele

Que sempre, nos momentos mais difíceis, sempre esteve ao meu lado, me ajudando, apoiando e acreditando em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Cromo.....	4
3.1.1 Toxicidade do Cromo.....	5
3.2. Adsorção.....	7
3.2.1 Recobrimento de superfície.....	8
3.2.2 Isotermas de adsorção.....	10
3.2.2.1 Isoterma de Henry.....	10
3.2.2.2 Isoterma de Langmuir.....	11
3.2.2.3 Isoterma de Freundlich.....	12
3.2.2.4 Isoterma de Sips.....	12
3.2.3 Termodinâmica de adsorção.....	12
3.2.4 Cinética de adsorção.....	13
3.3 Quitosana.....	16
3.3.1 Aspectos químicos.....	16
3.3.2 Fontes de obtenção.....	17
3.3.3 Processo de produção.....	18
3.3.3.1 Desmineralização.....	19
3.3.3.2 Desproteínização.....	19
3.3.3.3 Despigmentação.....	19
3.3.3.4 Desacetilação.....	19
3.3.4 Adsorção de íons metálicos por quitosana.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1 Obtenção da quitosana.....	23
4.1.1 Extração da quitina.....	23
4.1.1.1 Pré-tratamento dos resíduos.....	23
4.1.1.2 Desmineralização.....	23
4.1.1.3 Desproteínização.....	23
4.1.1.4 Desodorização.....	24
4.1.1.5 Secagem de quitina.....	24

4.1.2 Desacetilação da quitina	24
4.1.3 Purificação da quitosana	24
4.1.4 Secagem	25
4.2 Caracterização da quitosana.....	25
4.2.1 Massa molar.....	25
4.2.2 Diâmetro do pó de quitosana.....	26
4.2.3 Grau de desacetilação.....	26
4.2.4 Microscopia de varredura eletrônica.....	27
4.2.5 Análise EDX	27
4.3 Experimentos de recobrimento	27
4.4 Experimentos de adsorção	29
4.4.1 Determinação das isotermas de equilíbrio.....	29
4.4.2 Análise das isotermas de equilíbrio	30
4.4.3 Estimação dos parâmetros termodinâmicos	31
4.4.4 Análise de regressão.....	31
4.4.5 Experimentos de adsorção do cromo em leito fixo	31
4.4.5.1 Avaliação da influência da etapa de cura.....	34
4.4.5.2 Avaliação da influência do tamanho de partícula no leito.....	35
4.4.5.3 Avaliação da influência do pH na adsorção de cromo no leito.....	35
4.4.5.4 Avaliação da influência da vazão na adsorção de cromo no leito.....	35
4.5 Estudo da dessorção no leito.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização da quitosana.....	36
5.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura	36
5.3 Análise da superfície da partícula por EDX	38
5.4 Resultados do delineamento experimental fatorial.....	41
5.5 Isotermas de adsorção.....	45
5.6 Termodinâmica de adsorção.....	48
5.7 Avaliação dinâmica da adsorção utilizando partículas de areia recobertas com quitosana	49
5.7.1 Efeito dos métodos físico e físico-químico de cura do recobrimento.....	49
5.7.2 Avaliação do recheio do leito frente ao diâmetro da partícula.....	50
5.7.3 Influência da vazão no desempenho do leito.....	52
5.7.4 Influência do pH na adsorção do leito.....	53
5.7.4 Estudo da dessorção no leito	56
6. CONCLUSÃO	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Especificação do cromo.....	5
Figura 3.2. Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana.....	16
Figura 3.3. Fluxograma representativo de extração da quitina.....	18
Figura 3.4. Reação de produção de quitosana a partir da quitina.....	20
Figura 3.5. Reação de purificação da quitosana.....	20
Figura 3.6 Fluxograma representativo de obtenção da quitosana.....	21
Figura 4.1 Esquema de adsorção em leito fixo.....	32
Figura 4.2. Esquema do ponto de ruptura C_3 e ponto de saturação C_4	33
Figura 5.7. Microscopia eletrônica: (a) areia não recoberta, (b) e (c) areia recoberta com quitosana.....	37
Figura 5.2. Análise EDX da areia não recoberta.....	38
Figura 5.3. Análise EDX da areia recoberta com quitosana.....	39
Figura 5.4. Análise EDX da areia após adsorção de cromo (VI).....	40
Figura 5.5 Gráfico de Pareto para o percentual de quitosana aderida na superfície.....	42
Figura 5.6 Superfície de resposta para o percentual de quitosana aderida. ..	44
Figura 5.7. Dados experimentais de equilíbrio para adsorção do cromo (VI) por partículas de areia recobertas com quitosana.....	45
Figura 5.8 Avaliação do desempenho na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana através dos tratamentos físico e físico-químico de cura.....	50
Figura 5.9 Avaliação do desempenho na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia de diferentes diâmetros recobertas com quitosana ...	52

Figura 5.10 Influência da vazão da solução na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana	53
Figura 5.11 Influência do pH da solução na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana.....	54
Figura 5.12. Dados experimentais de cinco ciclos de dessorção, sendo Q_{total} a quantidade total de metal adsorvido no leito e a eficiência em relação ao primeiro ciclo	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Níveis e fatores utilizados no delineamento experimental fatorial no estudo de recobrimento das partículas de areia.....	28
Tabela 4.2: Modelos de isotermas utilizados na adsorção do cromo (VI) com quitosana.....	30
Tabela 5.1. Especificações da quitosana	36
Tabela 5.2. Análise EDX da areia recoberta com quitosana em percentuais atômicos.....	39
Tabela 5.3. Análise EDX da areia após adsorção de cromo percentuais atômicos.....	40
Tabela 5.4: Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para a resposta percentual de quitosana transferida para a superfície das partículas de areia.	41
Tabela 5.5: Análise de variância do modelo quadrático para o percentual de quitosana aderida na superfície	43
Tabela 5.6: Parâmetros de isotermas para adsorção do cromo (VI) por partículas de areia recobertas por quitosana.	46
Tabela 5.7: Parâmetros termodinâmicos para adsorção do cromo (VI) por quitosana.....	48
Tabela 5.8. Características do leito para diferentes diâmetros de partícula...	51
Tabela 5.9 Parâmetros experimentais do leito	55
Tabela 5.10 Eficiência de recuperação do cromo na dessorção	57

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração de equilíbrio na solução	(mg L ⁻¹)
C_0	Concentração inicial	(mg L ⁻¹)
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	
k_1	Coeficiente cinético de pseudo-primeira ordem	(min ⁻¹)
k_2	Coeficiente cinético de pseudo-segunda ordem	g (mg ⁻¹ min ⁻¹)
k_D	Constante de equilíbrio termodinâmico	(L mg ⁻¹).
k_F	Constante de Freundlich	((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})
k_H	Constante de Henry	(L mg ⁻¹)
k_L	Constante de Langmuir	(L mg ⁻¹)
k_S	Constante de Sips	(L mg ⁻¹)
M	Massa de quitosana seca	(g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
q_1	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	(mg g ⁻¹)
q_2	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem	(mg g ⁻¹)
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	(mg g ⁻¹)
q_{exp}	Capacidade de adsorção experimental	(mg g ⁻¹)
q_t	Capacidade de adsorção no instante t	(mg g ⁻¹)
q_{ms}	Capacidade máxima de adsorção de Sips	(mg g ⁻¹)
q_u	Capacidade de adsorção na ruptura do leito	(g g ⁻¹)
R	Constante universal dos gases	(8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_L	Fator de separação ou fator de equilíbrio	(adimensional)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)
V	Volume de solução	(L)
ΔG	Energia livre de Gibbs	(kJ mol ⁻¹)
ΔH	Entalpia de adsorção	(kJ mol ⁻¹)

ΔS	Entropia de adsorção	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
ZMT	Zona de transferência de massa	(cm)

RESUMO

ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM LEITO FIXO UTILIZANDO PARTÍCULAS DE AREIA RECOBERTAS COM QUITOSANA

AUTOR: ÁLISSON SCHONS CAMARA

ORIENTADOR: LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Neste trabalho foi avaliado o processo de recobrimento de partículas de areia com quitosana utilizando a técnica *dip-coating*, e analisado o emprego destas partículas como recheio de uma coluna de leito fixo no processo de adsorção de cromo (VI) em solução aquosa. A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão e caracterizada. O estudo avaliou a influência do tamanho das partículas e da concentração da solução de quitosana no recobrimento das partículas de areia. Foram avaliados parâmetros termodinâmicos, isotermas de equilíbrio e parâmetros relacionados ao funcionamento do leito (vazão e pH da solução, diâmetro de partícula) para o processo de adsorção de cromo (VI) em solução aquosa. No recobrimento das partículas de areia, o tamanho não teve significância na resposta, enquanto a concentração da solução de recobrimento mostrou ter grande influência sobre o resultado, sendo que a menor concentração de quitosana dentro da faixa estudada (0,5% p/v) apresentou o melhor desempenho. O processo de cura física para o recobrimento das partículas de areia mostrou melhor desempenho para a adsorção de cromo (VI) em leito fixo frente ao processo físico-químico. As análises de superfície (MEV) e de difração de raio-X (EDX) comprovaram a mudança na superfície das partículas recobertas e a presença de cromo após a adsorção. O modelo de Sips foi o que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio, com $R^2 > 0,99\%$ e $EMR < 3,5\%$, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi de $46,93 \text{ mg g}^{-1}$ obtida a 298 K. O processo se mostrou espontâneo, exotérmico e favorável, com valores de $-4,49$ a $-4,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a energia livre de Gibbs, $-5,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a variação de entalpia e $-5,17 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para variação de entropia. O aumento do pH diminuiu a adsorção de cromo (VI), sendo que a melhor resposta foi obtida em pH 3, sendo que o diâmetro de partícula não teve efeito significativo. O estudo da vazão da solução de cromo (VI) no desempenho do leito mostrou que no menor valor ($2,5 \text{ mL min}^{-1}$) a concentração de saída do leito foi próxima a zero, mantendo-se com concentrações de saída abaixo de 20% por pelo menos 20 min. O estudo da dessorção do leito mostrou que após cinco ciclos de trabalho o leito manteve 86% da capacidade de adsorção, com taxas de recuperação do cromo no processo de dessorção maiores que 95%.

Palavras-chave: adsorção, dessorção, *dip-coating*, quitosana, recobrimento.

ABSTRACT

ADSORPTION OF CHROME (VI) IN FIXED BED USING SAND PARTICLES COATED WITH CHITOSAN

AUTHOR: ÁLISSON SCHONS CAMARA

ADVISOR: LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

This study evaluated the coating process of sand particles with chitosan using the dip-coating technique, and analyzed the use of these particles as packing for column in a fixed-bed adsorption of chromium (VI) in aqueous solution process. Chitosan was obtained from shrimp waste and characterized. The study evaluated the influence of particle size and concentration of chitosan solution in the coating of the sand particles. Thermodynamic parameters of the equilibrium isotherms and parameters to the bed operation (pH and flow rate, particle diameter) for the adsorption of chromium (VI) in aqueous solution were evaluated. In the sand coating, the particles size was not significant, and the concentration of the coating solution was showed a great influence on the result being that the lowest chitosan concentration in the study range (0.5% w / v) presented the best performance. The physical cure process for coating of sand particles showed better performance for the adsorption of chromium (VI) in fixed-bed in relation to the physicochemical process. The surface analyzes (SEM) and X-ray diffraction (EDX) confirmed the change in the surface of the coated particles and the presence of chromium after adsorption. The experimental equilibrium data were best represented by the Sips model, with $R^2 > 0.99\%$ and $RMS < 3.5\%$, and the maximum adsorption capacity was 46.93 mg g^{-1} obtained at 298 K. The process showed spontaneous, exothermic and favorable, with values of -4.49 to $-4.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the Gibbs free energy, $-5.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the enthalpy change and $-5.17 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for entropy change. The pH increase led to a decrease of the adsorption of chromium (VI) in aqueous solution, with the best response obtained at pH 3, and the particle diameter had no significant effect. The study of the rate flow of the chromium (VI) solution in the bed performance showed on lower value (2.5 mL min^{-1}) that the bed outlet concentration was close to zero and remained its concentrations below 20% by at least 20 min. The study has shown that desorption of bed after five loading cycles the bed retained 86% of the adsorption capacity with recovery rates of chromium (VI) in the desorption process higher than 95%.

Keywords: adsorption, chitosan coating, desorption, dip-coating.

1. INTRODUÇÃO

Os metais surgem nas águas naturais devido ao lançamento de efluentes provenientes de atividades industriais, tais como, mineração, galvanoplastia, indústrias de ferro, lavanderias, indústrias de petróleo entre outras (Albadarin et al., 2012). Os compostos de cromo destacam-se na indústria mundial, e estima-se que a sua produção é na ordem de 107 toneladas por ano e desse total, 60 a 70% vem da produção de ligas e em torno de 15% em processos químicos industriais de curtimento de couro, pigmentos, eletroquímica e tratamento das águas usadas em torres de resfriamento (inibidor da corrosão) (Cervantes et al., 2001).

Existe uma grande preocupação ambiental com a presença de metais pesados em rios, lagos e oceanos (Veit et al., 2009). Nas águas naturais, raramente o cromo está presente, e quando isso ocorre é devido principalmente à atividade industrial (Costa, 1998).

Existem vários métodos que podem ser aplicados para remover metais em solução, entre eles precipitação, eletrodeposição, troca iônica e osmose reversa. O tratamento através da adsorção é uma das alternativas mais promissoras que existem para remoção de metais em solução, especialmente quando usados absorventes naturais de baixo custo, como subprodutos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa (Barceloux, 1999).

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do meio Ambiente – CONAMA 397 (2008) fixa os padrões de qualidade e lançamento de efluentes industriais contendo metais. Os valores Cromo (III) e Cromo (IV) são, respectivamente, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

A remoção deste metal de efluentes líquidos é ambientalmente importante devido a sua alta toxicidade. Sabe-se que efluentes contendo cromo são muito difíceis de tratar, uma vez que os íons são altamente solúveis. Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de cromo (WanNgah et al., 2006). Nessa situação, os métodos tradicionais já não

são vantajosos e é necessários buscar alternativas para a remoção desse metal (Albadarin et al., 2012).

Os processos de adsorção tem grande potencial nessa situação, pois é um método eficiente e relativamente fácil de ser aplicado (Guibal, 2004). Comercialmente, hoje o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, mas há diversos estudos utilizando adsorventes alternativos (Kanamadi et al., 2006). Dentre estes adsorventes alternativos, a quitosana ganha destaque devido a sua versatilidade, alta eficiência, cinética rápida, disponibilidade e custo-benefício (Guibal, 2004; WanNghah et al., 2011).

Existem diversos estudos demonstrado o potencial desse adsorvente na adsorção de diversos contaminantes, como corantes alimentícios, têxteis, metais e compostos orgânicos (Guibal, 2004; Dotto, 2011b). Muitos estudos com esse adsorvente têm sido realizados em sistema de batelada, pois é de fácil implementação em laboratório. Por outro lado, em geral, os processos industriais, que usam adsorção, ocorrem em colunas de leito fixo (Gerente et al., 2007).

Dessa maneira, o estudo da utilização de quitosana como adsorvente em leito se torna interessante, para verificar seu potencial em um sistema que é amplamente empregado industrialmente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a utilização de leito fixo com partículas de areia recobertas com quitosana para adsorção de cromo (VI) em solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair quitina a partir de resíduos de camarão e produzir quitosana;
- Caracterizar a quitosana obtida;
- Avaliar o recobrimento superficial das partículas de areia com quitosana utilizando o método *dip-coating*;
- Obter e analisar as isotermas de equilíbrio e a termodinâmica da adsorção do cromo (VI) em solução aquosa utilizando leito fixo com partículas de areia recobertas com quitosana;
- Estudar a cinética de adsorção do cromo (VI) em leito fixo com partículas de areia recobertas com quitosana;
- Estudar o desempenho do leito fixo na adsorção de cromo (VI) em solução aquosa utilizando diferentes pHs, vazões de alimentação e tamanhos de partícula;
- Avaliar a dessorção do cromo (VI) no leito fixo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cromo

O cromo é um metal de transição na tabela periódica e está localizado no sexto grupo e no quarto período, (configuração [Ar] $3d^64s^2$), sua massa atômica é 52u e seu número atômico é 24. Apresenta ponto de fusão e ebulição muito elevado, na faixa entre 2163 K e 2755 K (Ohlweiler, 1973).

Foi descoberto pela primeira vez pelo químico Louis Nicolas em 1917 que o isolou em 1918, a partir de um mineral chamado crocoíta. É encontrado na natureza predominantemente na forma de cromita ($FeCr_2O_4$), um óxido duplo de ferro e cromo de coloração amarelo ocre, de onde o cromo é extraído industrialmente por processos térmicos ou eletrolíticos (Russel, 2004).

O cromo é resistente ao ataque de ácidos como HCl e H_2SO_4 à temperatura ambiente, daí vem a importância do metal para a galvanoplastia, que reveste desde maçanetas de portas, até estruturas metálicas pelo processo de eletrodeposição. Os sais desse elemento formam soluções extremamente coloridas, os íons Cr^{2+} , Cr^{3+} apresentam coloração verde e violeta, de acordo como meio reacional. Enquanto o dicromato é laranja e cromato é amarelo por apresentarem N_{ox}^{6+} . O cromo é um metal que tem uma forte tendência a sofrer oxirredução podendo formar inúmeros compostos, ora comportando-se como ácido ora como base (Vogel, 1981).

A hidrólise de Cr (VI) produz predominantemente as espécies cromato (CrO_4^{2-}), cromato ácido ($HCrO_4^-$) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) dependendo do pH e da concentração de Cr (VI) em solução, como mostrado na Figura 3.1.

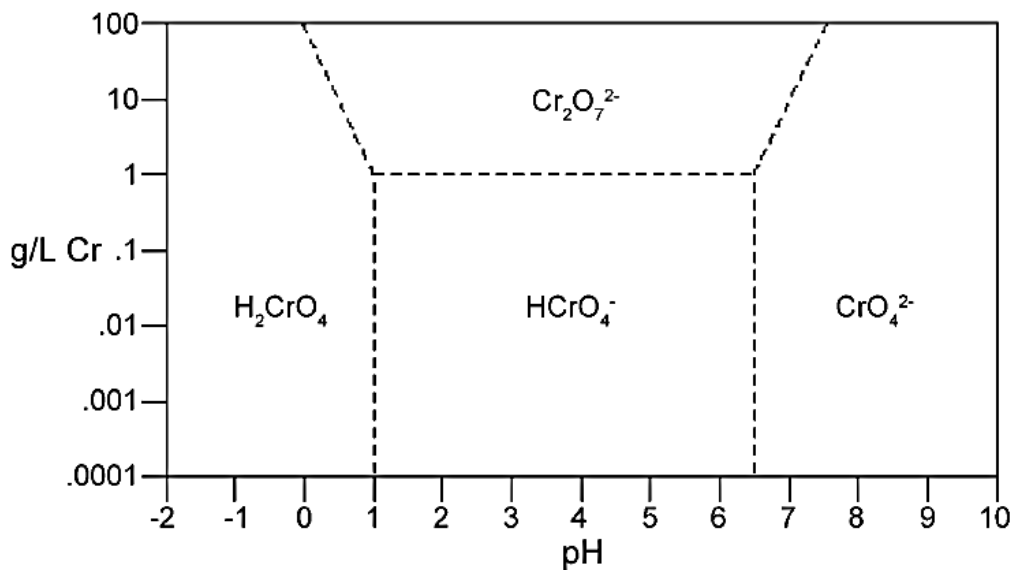


Figura 3.1 Especificação do cromo (Mohana e Pittman, 2006).

3.1.1 Toxicidade do Cromo

O cromo pode existir em diferentes formas de oxidação sendo que esse elemento é encontrado naturalmente em nosso organismo na forma de cromo trivalente. O grau de toxicidade do cromo pode variar com seu estado de oxidação, sendo os compostos de cromo (VI) mais nocivos que os compostos de cromo (III) (Marshall, 1973).

O cromo trivalente é um elemento traço essencial para os humanos. Os compostos de cromo (VI) não são naturais, sendo que, estes penetram através das membranas biológicas e são reduzidos para cromo (III), e este processo é responsável por causar danos à estrutura celular. Nesta situação ocorre aumento na concentração de cromo (III) à níveis acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o cromo (III). Esse processo gera radicais livres nas células que são responsáveis pelo efeito cancerígeno (OMS, 1998).

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas. Entretanto, o cromo (VI) existente no meio ambiente é quase todo proveniente das atividades humanas, originando-se de emissões das fabricações de cimento, indústrias galvanicas, fundições, soldagem, mineração de cobre, lixos urbanos e industriais, incineração,

fertilizantes e especialmente a sua utilização em curtumes, entre outros (OMS, 1998).

Segundo a legislação brasileira, as quantidades máximas permitidas de cromo (III) e cromo (VI) que podem estar presente nos lançamentos efluentes são de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (CONAMA 397, 2008). Para a vida aquática, a toxicidade do cromo varia com a temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio. Os compostos de cromo (III) possuem baixa toxicidade, e seus efeitos não são tão severos quanto aos do hexavalente (CONAMA 357, 2005).

As consequências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas, desde algas até organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras, brânquias, vísceras cerca de dez a trinta vezes mais, quando comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos. A presença do cromo nos corpos hídricos causa impactos, altamente desfavoráveis, afetando a saúde da população humana que consome a água e se alimenta de peixes que se desenvolvem nestes locais. A bioacumulação em humanos pode apresentar efeitos imediatos, efeitos crônicos pela acumulação por longos períodos de tempo e, ainda mais preocupante, consequências genéticas para gerações futuras (OMS, 1998).

Para minimizar os efeitos causados pelo cromo no meio ambiente, diversas técnicas de tratamento podem ser aplicadas, tais como precipitação química, eletrodeposição, trocas iônicas, separações por membranas e adsorção.

O uso de processos de adsorção é uma alternativa adequada para remoção de contaminantes em baixas concentrações, especialmente quando usados adsorventes naturais de baixo custo, como subprodutos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa (Barceloux, 1999).

3.2. Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) em uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende das condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato (Myers, 2004). Isto se dá devido à existência de forças não balanceadas na superfície do sólido, que causam a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente sólido por um tempo determinado (Ruthven, 1984).

Classificam-se os fenômenos de adsorção quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (Suzuki, 1990).

Em relação à remoção de íons metálicos, a adsorção aparece como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (WanNgah et al., 2011). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito às suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (Crini e Badot, 2008).

Geralmente, operações industriais em grande escala são realizadas em sistemas de coluna de leito fixo (Gerente et al., 2007). A utilização de coluna de

leito fixo permite tratar grandes volumes de efluente, embora possua menor capacidade de retenção em relação ao processo operado em batelada, pois a um menor tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato no sistema quando comparado ao processo estático (Costa e França, 1996).

Estudos mostraram que efluentes contaminados com íons metálicos poderiam ser tratados com biomassas em processos de adsorção, pois o tratamento teria um custo menor e seria menos agressivo ao ambiente (Yu, et al, 1999). O uso da quitosana como biossorvente para os metais pesados oferece uma alternativa de grande potencial frente aos métodos convencionais, sendo ela hidrofílica e possuindo um grande número de aminoácidos, grupos esses, que são responsáveis pela propriedade de adsorção elevado desse biopolímero (Sankararamakrishnan, 2007).

A utilização da quitosana em sistemas operando em batelada é amplamente estudada na literatura em ensaios de adsorção, pois são simples de serem aplicados em laboratório e fornecem informações importantes sobre o adsorvente frente ao adsorbato. Entretanto, em operações industriais a maior parte dos processos de adsorção é em leito fixo (Gerente et al., 2007). Porém, a utilização de quitosana diretamente em coluna de leito fixo não é aconselhável devido às características da partícula (densidade, formato e tamanho), pois há fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema devido à perda de carga e obstrução da coluna. A imobilização da quitosana em uma superfície é uma alternativa para contornar esse problema (Guibal, 2004).

3.2.1 Recobrimento de superfície

O recobrimento é uma técnica que tem por objetivo modificar a superfície de um material, sendo amplamente utilizada pela indústria, seja para proteger o material de agentes ambientais ou para lhe conferir novas propriedades (Ayub, 1997).

O processo de recobrimento pode ser dividido em três etapas: preparação da superfície, aplicação do recobrimento e cura.

Na etapa de limpeza tem-se o objetivo de preparar a superfície para o processo de recobrimento, e consiste basicamente na limpeza da superfície para retirar impurezas adsorvidas de modo a disponibilizar os sítios ativos superficiais para que estes possam interagir com os grupos funcionais do recobrimento (Ponec et al., 1974). A utilização de soluções ácidas é indicada para a limpeza inicial da superfície a ser recoberta, pois pode neutralizar compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos na superfície do suporte formando uma camada superficial rica em sílica. A camada de sílica é formada por unidades tetraedrais de SiO_4^{4-} , tornando a superfície carregada negativamente (Aguiar et al., 2008). Como os grupos amino da quitosana, no pH de recobrimento (pH 3), encontram-se protonados a interação entre a quitosana e a superfície é favorecida. O tratamento ácido é indicado para o posterior recobrimento por quitosana, pois proporciona um melhor espalhamento da mesma na superfície do suporte por estar acidificada.

A etapa da aplicação do recobrimento pode ser realizada por diversas técnicas, sendo que a técnica mais simples de recobrimento é a de *dip-coating* ou recobrimento por imersão. Consiste em colocar o material a ser recoberto na solução de recobrimento e posterior retirada, sendo o excesso de solução de recobrimento retirado por centrifugação ou escoamento gravitacional (Bunshah et al., 1982). Esta técnica é muito utilizada em escala de laboratório, especialmente quando se utiliza quitosana, por ser de fácil implementação e possuir relação custo-benefício adequada para diversas aplicações (Laporte, 1997).

A etapa de cura é a última das etapas do processo de recobrimento, sendo necessária para a fixação do recobrimento na superfície desejada. O processo de cura pode ocorrer por reação química ou ação física, ou pela união das duas técnicas sendo que diferentes processos estão disponíveis como a cura térmica, raios UV e feixe de elétrons (Laporte, 1997). No recobrimento de superfícies por quitosana, em geral, a cura térmica (método físico) apresenta bons resultados para a secagem da solução de quitosana superficial, e a cura química utilizando NaOH em altas concentrações (pH

elevado), também apresenta bons resultado (Popuri et al., 2008; Vijaya et al., 2008).

3.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a capacidade de adsorção (q) em função da concentração residual do metal em solução no equilíbrio (C_{eq}). Esta distribuição de equilíbrio do adsorbato (íon metálico) entre as fases do sólido e do líquido é obtida pela variação dos parâmetros experimentais (concentração inicial do metal, C_0 ; volume de solução, V ; e massa de adsorvente, m). A concentração residual do metal em solução é usada para calcular a capacidade pelo balanço de massa (Guibal, 2004).

Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Henry, Langmuir, Freundlich, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (Crini e Badot, 2008). A seguir são apresentadas as isotermas mais usuais na remoção de íons metálicos por quitosana.

3.2.2.1 Isoterma de Henry

A isoterma de Henry é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme, e a solução for diluída para que as moléculas encontrem-se quase sem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorbato na fase fluída e a quantidade de adsorbato na fase sólida é linear, com uma constante de proporcionalidade chamada de constante de equilíbrio de Henry (K_H) e pode ser representada pela Equação 1 (Piccin et al., 2012):

$$q_e = K_H C_e \tag{1}$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), e C_e a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.2.2.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 2 (Zhang et al., 2010):

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

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

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

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

3.2.2.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ na Equação 4 (Zhang et al., 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

sendo k_F a constante de Freundlich $((\text{mgg}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})^{1/n})$, e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

3.2.2.4 Isoterma de Sips

Este modelo é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e, portanto, não obedece a Lei de Henry. Em altas concentrações de adsorbato prevê uma adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (Dotto et al., 2012). A isoterma de Sips é representada pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{ms} (K_s C_e)^m}{1 + (K_s C_e)^m} \quad (5)$$

sendo q_{ms} (mg g^{-1}) a capacidade máxima de adsorção de Sips, K_s (L mg^{-1}) a constante do modelo de Sips e “m” o expoente do modelo de Sips.

3.2.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em

parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo, e endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente. De acordo com a termodinâmica, ΔG pode ser calculado através de Equação 6 (Elwakeel, 2009):

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

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

De acordo com a termodinâmica, a energia livre de Gibbs corresponde a diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), em uma temperatura constante. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 7, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 7 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (Elwakeel, 2009):

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

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

3.2.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético é de fundamental importância em um processo de adsorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, e sobre os fatores que

influenciam a taxa de adsorção. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (Crini e Badot, 2008). Em relação à adsorção de íons metálicos por quitosana, os modelos cinéticos mais utilizados são os chamados modelos de adsorção reação. Neste grupo de modelos estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 8 (Qiu et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no instante “t” e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Resolvendo a Equação 6 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela Equação 9 (Skodras et al., 2008):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (9)$$

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

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 10 (Qiu et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

sendo k_2 a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Resolvendo Equação 7 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-segunda ordem pode ser representada pela Equação 11 (Skodras et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (11)$$

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

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 12 (Wu et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (12)$$

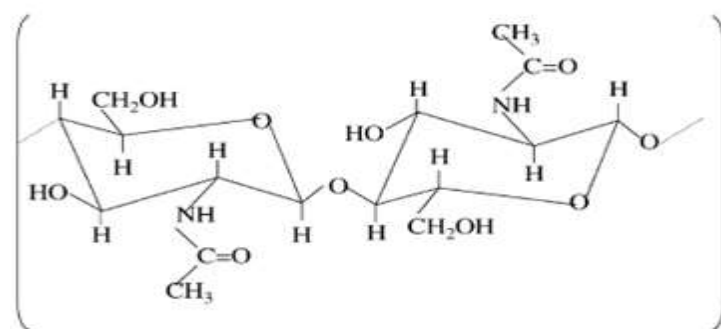
sendo "a" a velocidade inicial devido $(dq/dt) = a$, quando $q_t=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e "b" a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) que indica e extensão da cobertura da superfície.

3.3 Quitosana

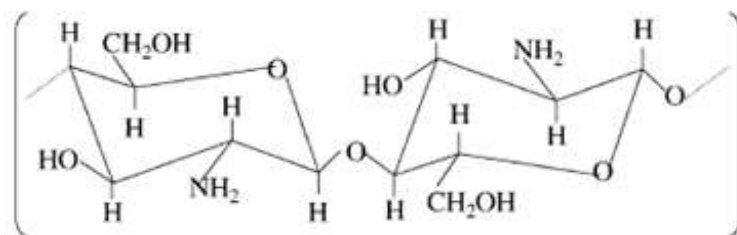
3.3.1 Aspectos químicos

A quitosana, (β -(1-4)-D-glicosamina) é um polímero formado a partir da desacetilação parcial da quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glicosamina que é o segundo biopolímero mais abundante no planeta, perdendo apenas para a celulose. Ela possui alta massa molar e é uma poliamina, na qual os grupos amino 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. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 (Rinaudo, 2006). A Figura 3.2 ((a) e (b)) apresenta as estruturas da quitina e da quitosana.

Uma das principais características da quitosana é o seu grau, de desacetilação. Na quitina esse valor está abaixo de 50% (dependendo da origem do polímero), enquanto a quitosana possui valores que podem ir de no mínimo 70% e podendo chegar a 95%. A quitosana é solúvel em meio aquoso ácido devido à protonação do $-\text{NH}_2$ funcional no C-2 das repetidas unidades de D-glicosamina. Ela é o único biopolímero pseudonatural catiônico e por isso possui diversas aplicações devido a este caráter. Sendo solúvel em soluções aquosas, é largamente usado em diferentes formas tais como géis, filmes, fibras entre outros (Rinaudo, 2006; Pillai et al., 2009).



(a)



(b)

Figura 3.2. Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana (Guibal 2004).

Do ponto de vista reacional, a quitosana torna-se mais atrativa em relação à quitina devido a existência dos grupamentos amina livres, que propiciam modificação química na estrutura polimérica original. Além disso, pode-se afirmar que este grupamento é o responsável pela maioria das propriedades e aplicações da quitosana (Rinaudo, 2006).

3.3.2 Fontes de obtenção

A quitosana disponível para o processo industrial é geralmente obtida a partir da desacetilação da quitina (Jayakumar et al., 2010). Atualmente, os crustáceos são os maiores produtores de quitina. A síntese anual deste polissacarídeo, em água doce e ecossistemas marinhos é estimada em aproximadamente 0,6 a 1600 milhões de toneladas, respectivamente. As melhores fontes de quitina são oriundas do camarão, caranguejo, lagosta, krill (29,9 milhões de toneladas/ano), ostras (1,4 milhões toneladas/ano) e lula (0,7 milhões toneladas/ano). Entretanto, cálculos recentemente publicados dos recursos de quitina são baseados em aproximações e dados não completos que necessitam de futuras verificações (Pillai et al., 2009).

O conteúdo de quitina em crustáceos varia normalmente de 2% a 12% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Os conteúdos de quitina, proteína, minerais e carotenoides variam amplamente dependendo das condições de descasque durante o processamento, como também da espécie, a parte do organismo, estado de nutrição e fase do ciclo reprodutivo. Quanto maior a idade, mais calcificado o exoesqueleto se torna, e menor é o conteúdo de

quitina. A fração mineral do exoesqueleto é constituída principalmente de fosfato e carbonato de cálcio. O conteúdo de Na, K, Mg e Sr não ultrapassa 1% e Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão presentes em traços (Rinaudo, 2006).

3.3.3 Processo de produção

Normalmente a extração da quitina consiste na desmineralização, desproteíntização, e remoção de pigmentos (etapa também de desodorização) (Rinaudo, 2006; Prashanth e Tharanathan, 2007; Weska et al., 2007; Moura et al., 2011), como apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3. Fluxograma representativo de extração da quitina (Moura, 2008).

3.3.3.1 Desmineralização

O conteúdo mineral dos resíduos dos crustáceos oscila entre 30 e 55%, e é constituído principalmente por carbonato de cálcio e, em menor proporção (10%), por fosfato de cálcio. A remoção destes compostos é realizada em meio ácido, podendo ser utilizado HCl, HNO₃, H₂SO₃, CH₃COOH e HCOOH, sendo o HCl o ácido mais utilizado (No et al., 1997).

3.3.3.2 Desproteíntização

Na etapa de desproteíntização, onde o conteúdo proteico é eliminado, é realizada normalmente em meio alcalino, podendo ser utilizado um grande número de solventes, tais como soluções aquosas de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₄, CaHSO₃, Na₃PO₄ e Na₂S, sendo o NaOH a base mais utilizada, variando apenas a temperatura, concentração e o tempo de operação (Goycoolea et al., 2004).

3.3.3.3 Despigmentação

Os exoesqueletos de crustáceos contêm pigmentos que não parecem estar complexados com materiais inorgânicos ou proteínas, pois não são eliminados durante o tratamento para retirada de proteínas e na desmineralização. Eles podem ser eliminados pela extração com etanol ou acetona, depois do tratamento de desmineralização ou por branqueamento com uso de KMnO₄, NaClO, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₃ ou H₂O₂ (No et al., 1997).

3.3.3.4 Desacetilação

A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado (Figura 3.4). Durante o curso da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glucosamina que contém um

grupo amínico livre, aumentando a solubilidade o polímero em meios aquosos (Prashanth e Tharanathan, 2007).

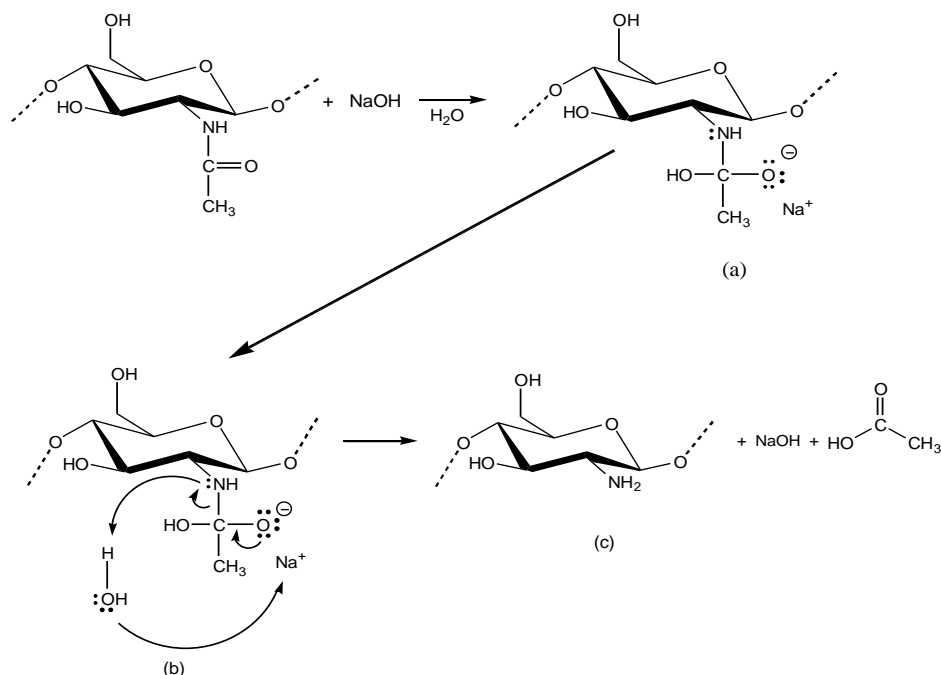


Figura 3.4. Reação de produção de quitosana a partir da quitina

Após a desacetilação, o polímero já é considerado quitosana e passa por um processo de purificação (Figura 3.5), onde a quitosana é solubilizada em ácido acético, a solução é centrifugada para a retirada do material não dissolvido (impurezas), precipitada com NaOH até pH 12,5 e após, a solução é neutralizada. Então é realizada nova centrifugação para separação da quitosana (Weska et al., 2007).

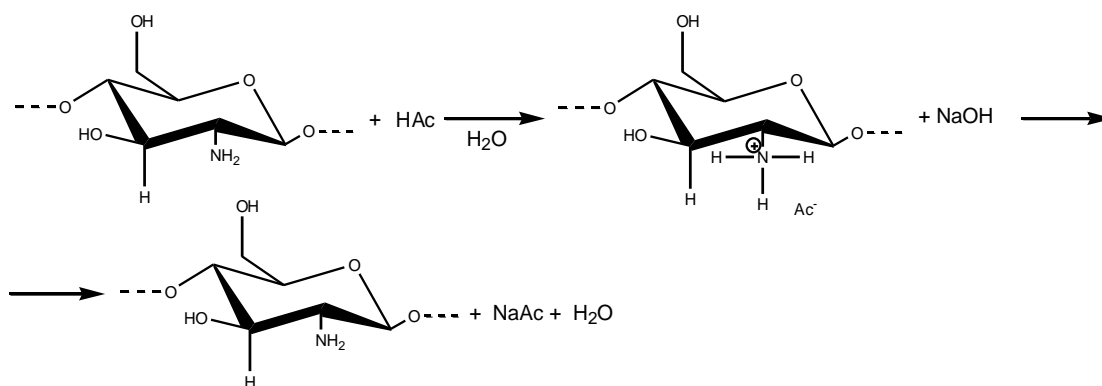


Figura 3.5. Reação de purificação da quitosana.

A última etapa da obtenção é a secagem. Esta operação é muito importante, pois deve garantir a umidade comercial do produto (até 10% b.u. p/p) sem causar alterações no material. Atualmente a quitosana é seca em bandeja (Batista et al., 2007) e secadores spray (Srinivasa et al., 2004). Recentemente foi demonstrado que o secador de leite de jorro é uma alternativa para a secagem de quitosana, produzindo um pó fino uniforme e de alta qualidade (Dotto et al., 2011a,b).

A Figura 3.6 apresenta o fluxograma das etapas de produção da quitosana purificada a partir da desacetilação quitina.

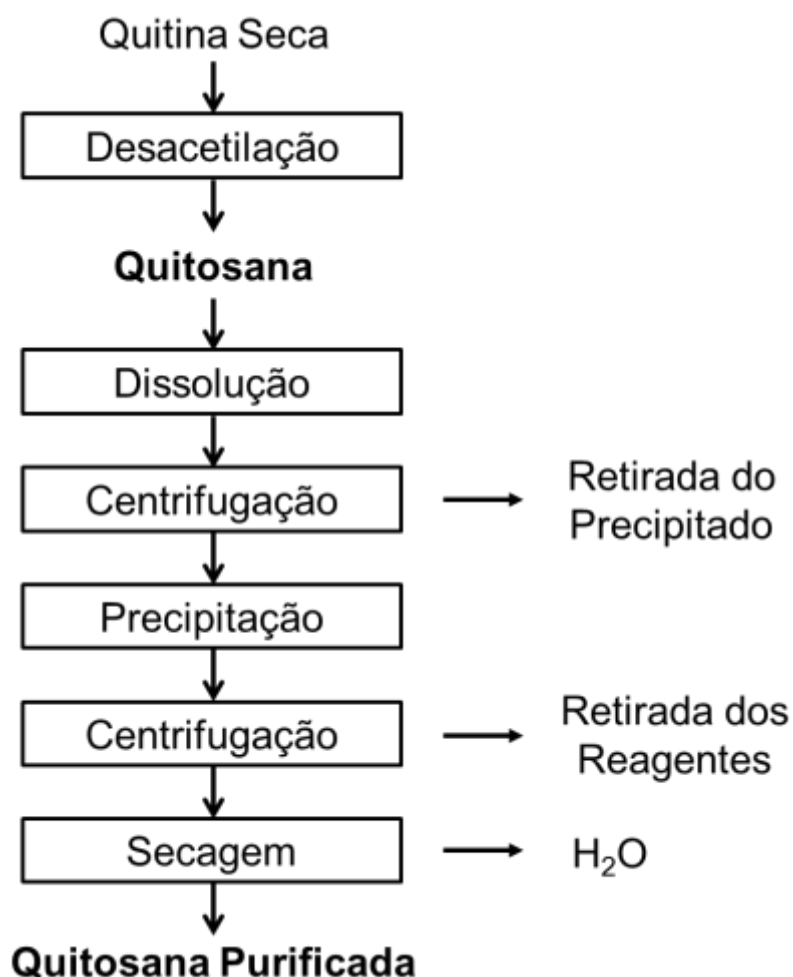


Figura 3.6. Fluxograma representativo de obtenção da quitosana (Moura, 2008)

3.3.4 Adsorção de íons metálicos por quitosana

Os metais catiônicos podem ser adsorvidos por quelação, pelos grupamentos amina em soluções neutras. No caso dos ânions, a adsorção ocorre devido a forças eletrostáticas geradas pelos grupamentos amina protonados em solução ácida.

Muitos estudos mostram a versatilidade do biopolímeros quitosana na adsorção de íons metálicos. Essa versatilidade permite que este polímero seja utilizado de diferentes formas (solúvel em água, forma sólida, forma de gel, fibras, etc.). Estas interações de íons metálicos com quitosana podem ser usadas para a descontaminação de efluentes, na recuperação de metais preciosos, e também no desenvolvimento de novos materiais a serem aplicados na área da medicina, agricultura e eletrônica (Guibal, 2004; WanNghah et al., 2011).

Diversas pesquisas relatam que a quitosana possui a propriedade de formar complexos com metais de transição, mas isso não ocorre com metais alcalinos e alcalinos terrosos. A formação do complexo entre a quitosana e íons metálicos ocorre principalmente nos grupamentos amina que funcionam como ligantes (Krajewska, 2001).

A característica que mais afeta a propriedade de adsorção da quitosana é seu grau de desacetilação. O grau de desacetilação controla a fração de grupamentos amina que estarão disponíveis para interagir com os íons metálicos. Os grupamentos amino na quitosana são muito mais reativos que os grupamentos acetil na quitina. Os pares de elétrons livres do nitrogênio existente nos grupamentos amina são os responsáveis pela adsorção dos metais catiônicos (Guibal, 2004).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção da quitosana

4.1.1 Extração da quitina

Os resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) utilizados para a extração da quitina foram obtidos de uma indústria pesqueira da cidade do Rio Grande/RS, e armazenados em um freezer (-18°C) até seu processamento.

4.1.1.1 Pré-tratamento dos resíduos

Os resíduos passaram por um pré-tratamento feito com lavagem em água corrente tendo como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar os resíduos (Weska et al., 2007).

4.1.1.2 Desmineralização

Após a lavagem 7 kg de resíduos foram desmineralizados com 14 L de ácido clorídrico 2,5% (v/v) sob agitação em temperatura ambiente, por um período de 2 h. Em seguida, foram feitas oito lavagens com 56 L de água, sob agitação por 2 minutos, atingindo assim pH neutro. Esta etapa teve por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima (Weska et al., 2007).

4.1.1.3 Desproteínização

Esta etapa consistiu em reduzir o teor de proteínas. Ao produto intermediário proveniente da desmineralização foi adicionado 21 L de solução de hidróxido de sódio 5% (p/v), agitando-se por um período de 2 h. Em seguida foram feitas oito lavagens, com 56 L de água, sob agitação, por dois minutos atingindo pH neutro, (Weska et al., 2007).

4.1.1.4 Desodorização

A desodorização foi realizada adicionando-se 35 L de solução de hipoclorito de sódio/água 0,36% (v/v) e agitando-se durante 3 h. Foram realizadas seis lavagens com 56 L água, sob agitação por três minutos, atingindo pH neutro (Weska et al., 2007).

4.1.1.5 Secagem de quitina

A quitina foi então desidratada em secador de bandejas a uma temperatura de 80°C por 4 h (Batista et al., 2007).

4.1.2 Desacetilação da quitina

A quitosana foi obtida com grau de desacetilação de 85%. A reação de desacetilação da quitina foi realizada em escala de bancada, utilizando solução alcalina concentrada (42,1% p/v) à 130±2°C, mantida sob agitação mecânica constante (50 rpm) em um reator batelada de 3,5 L, projetado no laboratório (Weska et al., 2007).

Com base na cinética da reação de desacetilação apresentada por Moura et al. (2011), para a obtenção de quitosana com grau de desacetilação de 85% é necessário um tempo de reação de 90 min.

4.1.3 Purificação da quitosana

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético. As soluções foram então centrifugadas (SIGMA 6-15, D-37520, Alemanha) a 6600×g por 30 min para retirada do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo após neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (Weska et al., 2007).

4.1.4 Secagem

A pasta de quitosana purificada foi seca em leito de jorro (Dotto et al., 2011a). Foi utilizado um secador de geometria cônica. A base cônica de vidro, com ângulo incluído de 60°, com altura de 15,0 cm. A coluna cilíndrica com diâmetro e altura de 17,5 e 75 cm e o diâmetro do orifício de entrada do ar tem 7,5 cm.

As condições de operação utilizadas foram temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação de 0,18 kg_{pasta}kg⁻¹_{inerte} h⁻¹ (Dotto et al., 2011a).

4.2 Caracterização da quitosana

4.2.1 Massa molar

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico um viscosímetro capilar (CANNON-FENSKE, GMBH - D65719, SCHOTT GERÄTE, Alemanha). Primeiramente foi determinada a viscosidade reduzida utilizando a equação de Huggins, após esta foi convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 13) (Zhang e Neau, 2001):

$$[\eta] = K.(MM)^\alpha \quad (13)$$

sendo η a viscosidade intrínseca (mL g⁻¹), MM a massa molar (Da), K=1,81x10⁻³ mL g⁻¹ e $\alpha = 0,93$ (Zhang e Neau, 2001).

4.2.2 Diâmetro do pó de quitosana

Para obter o diâmetro médio do pó de quitosana, foram utilizadas peneiras padronizadas da série Tyler. O diâmetro médio foi calculado através da definição de Sauter, conforme a Equação 14 (Foust et al., 1980).

$$\bar{D}_{\text{sauter}} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta X_i}{D_{mi}}} \quad (14)$$

sendo D_{Sauter} é o diâmetro médio de Sauter (μm), ΔX_i é a fração em massa de partículas com tamanho D_{mi} (%) e D_{mi} é a média aritmética dos diâmetros das partículas coletadas em duas vazões subsequentes (μm).

4.2.3 Grau de desacetilação

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. Primeiramente, dissolveu-se $0,25 \text{ g}$ de quitosana em 20 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumando-se até 100 mL com água destilada. O pH das soluções foi ajustado (MARTE MB-10 – Brasil) em aproximadamente $2,0$ com solução inicial de titulação. Em seguida, procedeu-se a titulação até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente $6,0$. Um valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado pela Equação 15:

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (15)$$

sendo V_0 o volume de solução de quitosana (mL), V o volume de NaOH utilizado na titulação (mL), N_B a concentração molar do NaOH (mol L^{-1}), $[H^+]$ a concentração de H^+ (mol L^{-1}), e $[OH^-]$ a concentração de OH^- (mol L^{-1}).

A curva de titulação linear foi obtida graficando-se $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH ao fim da titulação, V_e , foi calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra de quitosana foi então calculado pelas Equações 16 e 17:

$$GD(\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (16)$$

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (17)$$

sendo N_A a concentração de HCl (mol L^{-1}), V_A o volume de HCl (mL), N_B a concentração de NaOH (mol L^{-1}), V_e o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W a massa de quitosana (g), 161 corresponde a massa molar da unidade de quitosana em mg mol^{-1} e 204 corresponde a massa molar da unidade de quitina em mg mol^{-1} (Jiang et al., 2003).

4.2.4 Microscopia de varredura eletrônica

As morfologias superficiais da areia, das areias recobertas com quitosana antes e após o uso na adsorção de cromo foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas acelerações de voltagem de 10 e 15 kV, e a faixa de magnificação foi de 50 a 500 vezes.

4.2.5 Análise EDX

Os elementos químicos presentes nas superfícies das partículas de areia não recobertas com quitosana, de areias recobertas antes e após o uso na adsorção de cromo foram determinados através de análise EDX.

4.3 Experimentos de recobrimento

Para analisar o processo de recobrimento das partículas de areia por quitosana foi utilizado um delineamento experimental fatorial do tipo 3^K (Myers e Montgomery, 2002). Os fatores e seus respectivos valores (níveis) utilizados

na matriz experimental, apresentados na Tabela 4.1, foram definidos através de testes preliminares.

Tabela 4.1: Níveis e fatores utilizados no delineamento experimental fatorial no estudo de recobrimento das partículas de areia.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Diâmetro (mm)	0,4	0,7	1
Concentração da solução (p/v)	0,5	1,0	1,5

A resposta considerada para a matriz do delineamento experimental fatorial foi o percentual da quantidade de quitosana transferida da solução de recobrimento para a superfície das partículas. Os resultados foram avaliados a partir de uma análise de variância para verificar as significâncias dos fatores de estudo (concentração da solução de recobrimento e tamanho da partícula). A resposta foi representada como um modelo quadrático em função das variáveis independentes (fatores). A significância do modelo estatístico foi determinada pelo teste t de *Student*, e a equação do modelo foi avaliada pelo teste F de *Fischer* e pelo coeficiente de determinação R^2 . Foi considerado um nível de significância de 95%. Os resultados foram analisados com auxílio do software Statistica versão 7.0 (Statsoft, EUA).

Inicialmente obtiveram-se os diâmetros de areia desejados (0,4; 0,7 e 1 mm) através de peneiramento, sendo que o diâmetro médio das partículas é a média entre o tamanho de abertura da malha passante (D_1) e retida (D_2), segundo a Equação (18);

$$\bar{D} = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (18)$$

Foram preparadas soluções nas concentrações 0,5; 1,0 e 1,5% (p/v), solubilizando a quitosana em solução de ácido acético 3% (v/v). Inicialmente as partículas passaram pela etapa de limpeza, sendo imersas em solução de ácido acético 3% (v/v) por 6 h e na sequência passaram pela etapa de recobrimento, ficando imersas por 12 h em solução de quitosana (Nobre et al., 2011). Na etapa de cura, foram adotados dois procedimentos, (a) cura física e (b) cura físico-química. Na cura física as partículas foram submetidas à temperatura de 45 °C por 24 h. Na cura físico-química as partículas, após a cura física, foram imersas em solução de NaOH 1 mol L⁻¹ por 6 h e em seguida lavadas até pH neutro e secas a temperatura ambiente (Nobre et al., 2011).

A quantidade de quitosana aderida na superfície das partículas foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final da solução de recobrimento. A concentração final foi determinada por espectrofotometria na região do visível, através de uma curva padrão que relaciona a concentração de corante remanescente com a concentração de quitosana: 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 8,0; 10,0 e 15,0 mL, de solução de quitosana 300 mg L⁻¹ foram introduzidas em tubos de ensaio, seguindo-se diferentes volumes de tampão, para atingir 20 mL. Em seguida, alíquotas de solução de corante (3 mL) com concentração de 75 mg L⁻¹ foram adicionados a cada tubo, obtendo-se a curva padrão para determinar a concentração de quitosana em solução.

4.4 Experimentos de adsorção

4.4.1 Determinação das isotermas de equilíbrio

Na melhor condição de recobrimento, em relação à concentração da solução de recobrimento e ao tamanho da partícula foram construídas isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (298, 303, 308 e 313 K). Massas de areia recoberta com quitosana foram colocadas em frascos, equivalentes a 200 mg de quitosana, juntamente com 100 mL de solução de cromo (VI) com diferentes concentrações (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e

400 mg L⁻¹). As soluções ficaram em contato com as partículas e amostras foram retiradas em tempos pré-determinados até ser observada a saturação, que experimentalmente ocorre após três leituras consecutivas iguais de concentração, sendo observada experimentalmente após 48 h.

Finalmente, os líquidos foram filtrados (papel filtro Whatmann n° 40), o qual não possui interação com o íon, e a quantidade de cromo adsorvida foi determinada por espectrofotometria na região do UV-visível, com comprimento de onda de 540 nm utilizando o método da Difenilcarbazida (QUIMIS Q108 DRM, Brasil). Todos os experimentos foram realizados em tréplica (n=3). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 19.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (19)$$

sendo C₀ 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).

4.4.2 Análise das isotermas de equilíbrio

Os dados experimentais de equilíbrio foram avaliados através do ajuste com quatro modelos de isotermas conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 4.2: Modelos de isotermas utilizados na adsorção do cromo (VI) com quitosana.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
Henry	$q_e = K_H C_e$	k _H	Piccin et al., 2011
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	k _F , n _F	Zhang et al., 2010
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	k _L	Zhang et al., 2010
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} (K_s C_e)^{m_s}}{(1 + (K_s C_e)^{m_s})}$	K _S , m _S	Tsai et al., 2000

4.4.3 Estimação dos parâmetros termodinâmicos

Os valores da variação da energia livre de Gibbs foram estimados de acordo com a Equação 6, e os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS foram determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 7, apresentadas equações no Capítulo 3 (Revisão Bibliográfica), obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (Elwakeel, 2009).

4.4.4 Análise de regressão

Os coeficientes dos modelos de isotermas foram estimados por regressão não linear com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quasi-Newton. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 20):

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{t,exp} - q_{t,pre}}{q_{t,exp}} \right| \quad (20)$$

4.4.5 Experimentos de adsorção do cromo em leito fixo

Os experimentos de adsorção cromo foram realizados em leito fixo contínuo, constituído por uma coluna de acrílico, com 3,0 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica. Para o empacotamento do leito serão utilizadas partículas de areia recobertas com quitosana. No topo da coluna será realizada a coleta de amostras. A Figura 4.1 apresenta o esquema de adsorção em leito fixo.

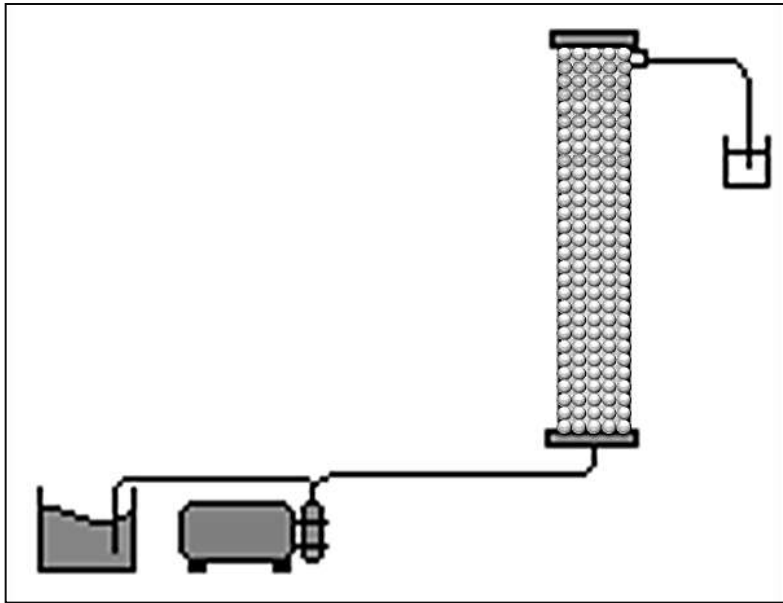


Figura 4.1. Esquema de adsorção em leito fixo

O efluente foi bombeado em fluxo ascendente na vazão em todos os ensaios realizados. Foram retiradas amostras na saída da coluna em tempos pré-estabelecidos até a completa saturação do sistema ($C=C_{eq}=C_0$).

A quantidade de íon metálico retida no leito (q_t) até a saturação foi obtida por balanço de massa na coluna, usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área abaixo da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional à quantidade de íon metálico retido, essa quantidade retida foi calculada pela Equação 21. A quantidade de íon retida no leito até o ponto de ruptura, que corresponde à capacidade útil da coluna (q_u), foi calculada pela Equação 22.

$$q_t = \frac{c_0 V}{1000m} \int_0^t \left(\frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (21)$$

$$q_u = \frac{c_0 V}{1000m} \int_0^{t_b} \left(\frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (22)$$

sendo q_t a capacidade total de adsorção do íon metálico ($\text{mg g}^{-1}_{\text{quitosana}}$), q_u a capacidade de adsorção do íon metálico até a ruptura do leito ($\text{mg g}^{-1}_{\text{quitosana}}$),

m a massa seca de quitosana (g), V a vazão volumétrica da solução ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$); $C_{Z=L}$ a concentração do íon metálico na saída da coluna (mg L^{-1}), C_0 a concentração inicial do íon metálico (mg L^{-1}), t_b o tempo até o ponto de ruptura (min) e t o tempo (min).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a troca ou adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de PR (ponto de ruptura) a PE (ponto exaustão). O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado através da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A chamada curva de ruptura ou de efluência representa o movimento progressivo da ZTM no leito, sendo mostrada na Figura 4.2. Nesta figura, a ordenada corresponde à concentração de efluente e a abscissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo.

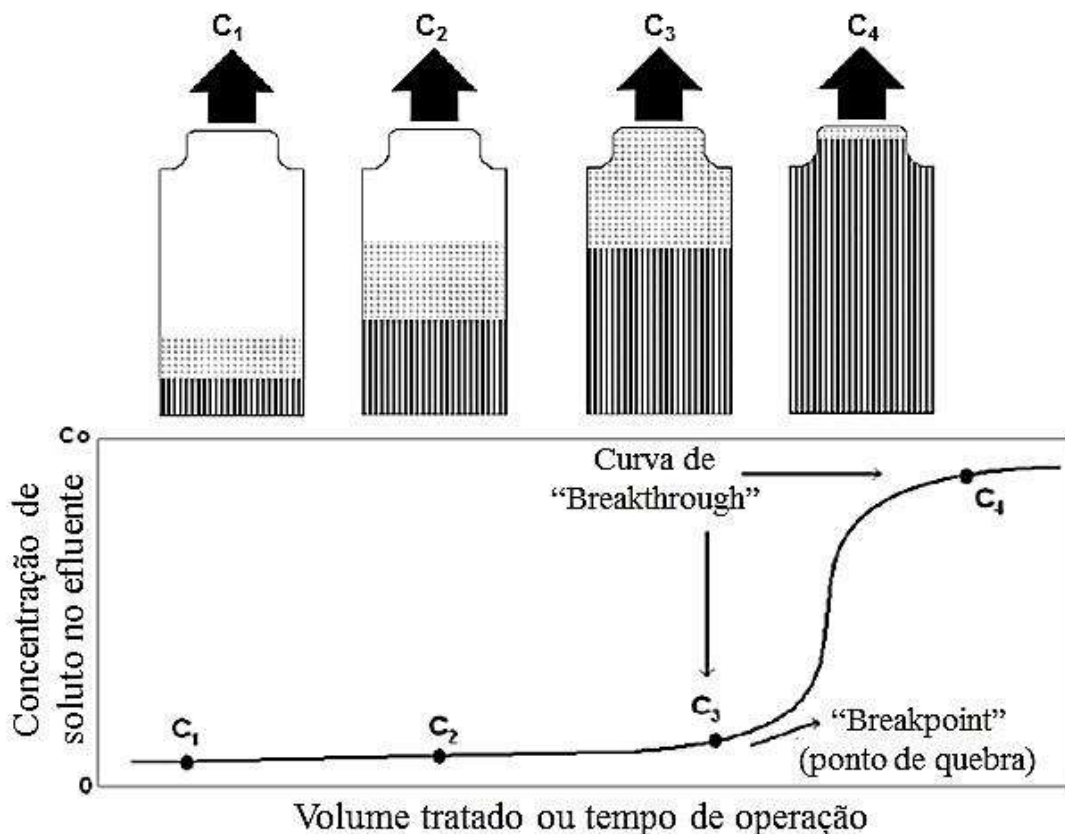


Figura 4.2. Esquema do ponto de ruptura C_3 e ponto de saturação C_4 .

O ponto de ruptura (C_3) de uma coluna é definido arbitrariamente, sendo que geralmente se considera como 5% da concentração inicial. O ponto de exaustão (C_4) indica o completo esgotamento da coluna ($C/C_0 \approx 1$).

Quando a taxa de alimentação da carga é constante, a ZTM se move de maneira e velocidade constantes. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A ZTM depende da isoterma, da vazão e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula.

Geankoplis (1993) apresenta um método simplificado para o cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (ZTM). Esta pode ser obtida pela Equação 23, onde H é a altura da coluna de adsorção.

$$ZTM = H \left(1 - \frac{q_u}{q_t} \right) \quad (23)$$

A eficiência da coluna de leito fica pode ser determinada pela Equação 24, sendo m_{ad} a massa total adsorvida (mg L^{-1}) e m_{total} a área acima da curva de ruptura (mg L^{-1}).

$$Eficiência = \frac{m_{ad}}{m_{total}} \times 100 \quad (24)$$

4.4.5.1 Avaliação da influência da etapa de cura.

Foram realizados ensaios dinâmicos no leito para avaliar o método de cura mais adequado: (a) físico e (b) físico-químico. Montou-se o leito com 350 g de areia, e foram realizados os ensaios com vazão 5 mL min^{-1} e pH 3 e partículas de areia de diâmetro de 1 mm, variando o tipo de tratamento, (a) ou (b), na etapa de cura. Foram coletados pontos na saída em intervalos de tempo até a saturação do leito.

4.4.5.2 Avaliação da influência do tamanho de partícula no leito.

Foram realizados ensaios como os três tamanhos de partículas (0,4; 0,7 e 1 mm) para avaliar a sua influência no leito. A vazão de trabalho foi de 5 mL min^{-1} e pH 3 e 350 g de areia no leito. Foram coletados pontos na saída em intervalos de tempo até a saturação do leito.

4.4.5.3 Avaliação da influência do pH na adsorção de cromo no leito.

Foram realizados ensaios em diferentes pHs (3, 4 e 6) para avaliar sua influência na adsorção de cromo em leito fixo. A vazão de trabalho do ensaio foi de 5 mL min^{-1} , diâmetro de partícula de 1 mm e 350 g de areia no leito. Foram coletados pontos na saída em intervalos de tempo até a saturação do leito.

4.4.5.4 Avaliação da influência da vazão na adsorção de cromo no leito.

Foram realizados ensaios dinâmicos no leito para determinar a influência da vazão na adsorção do cromo. Fixou-se a massa de areia em 350 g, pH 3 e diâmetro de partícula de 1 mm e trabalhou-se com vazões de 2,5; 5 e 10 mL min^{-1} . Foram coletados pontos na saída em intervalos de tempo até a saturação do leito.

4.5 Estudo da dessorção no leito.

Ensaio foram realizados para avaliar o desempenho do leito após cinco ciclos de uso. Para esse ensaio, trabalhou-se com pH 3, vazão de 5 mL min^{-1} e tamanho de partícula de 1 mm. Em todos os ciclos o leito foi levado até sua saturação, e após foi preenchido com uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} e permanecendo em contato por 30 min. Após a solução foi coletada e avolumada para determinar sua concentração e por consequência a recuperação do cromo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da quitosana

A quitosana utilizada foi caracterizada quanto aos teores de umidade e cinzas (método gravimétrico n° 950.46 e n° 920.153 segundo normas AOAC, 1995), a massa molar (método viscosimétrico), ao grau de desacetilação (titulação potenciométrica linear) e ao diâmetro de partículas (diâmetro médio de Sauter). Estes valores são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Especificações da quitosana.

Características	Valores
Umidade (%) (b.u.)	9,2 ± 0,1
Cinzas (%)	0,5 ± 0,1
Massa molar (kDa)	150 ± 3
Grau de desacetilação (%)	85 ± 1
Diâmetro de partículas (µm)	72 ± 3

(b.u.): base úmida,

5.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEVs) das amostras de areia antes e depois do procedimento de recobrimento da superfície com quitosana, para comparar as alterações na superfície da areia e comprovar a formação do recobrimento. A Figura 5.1 apresenta os MEVs das amostras de areia não recoberta e das partículas de areia recobertas com quitosana.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da areia mostram que houve uma alteração na superfície das partículas de areia

após o procedimento. Comparando a Figura 5.1(a) da areia não recoberta com as Figuras 5.1(b) e 5.1(c), areia recoberta, nota-se que na superfície há uma camada envolvendo a partícula de areia, semelhante a um filme. Também nota-se que ele está distribuído de forma homogênea sobre a superfície da partícula mostrando a partícula esta efetivamente recoberta.

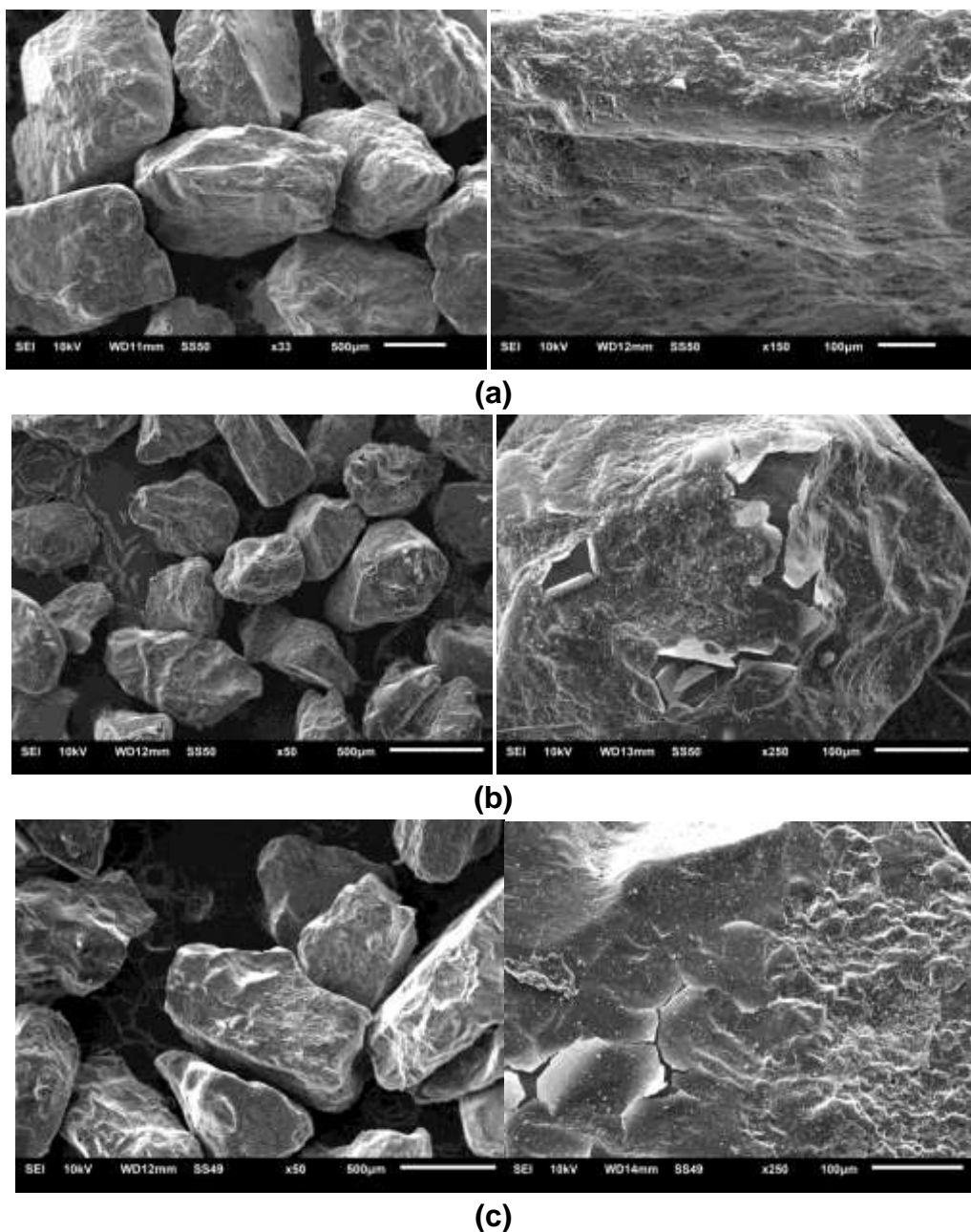


Figura 5.1. Microscopia eletrônica: (a) areia não recoberta, (b) e (c) areia recoberta com quitosana.

5.3 Análise da superfície da partícula por EDX

Foram realizadas análises de espectrometria de energia dispersiva de raios-X para analisarmos qualitativamente a composição superficial das partículas de areia antes do recobrimento, após o recobrimento e após sua utilização como recheio da coluna de leito fixo destinada para a adsorção de cromo (IV).

Na Figura 5.2, da areia não recoberta, tem-se no espectro EDX se destacando como componentes predominantes o silício e oxigênio. Além dos componentes principais, pode-se notar a presença de ferro, magnésio, alumínio, fósforo e potássio na superfície da partícula. Esses elementos são encontrados normalmente na composição de areias e são geralmente os responsáveis por conferir a ela propriedades como cor, dureza e ponto de fusão (Pulker, 1984).

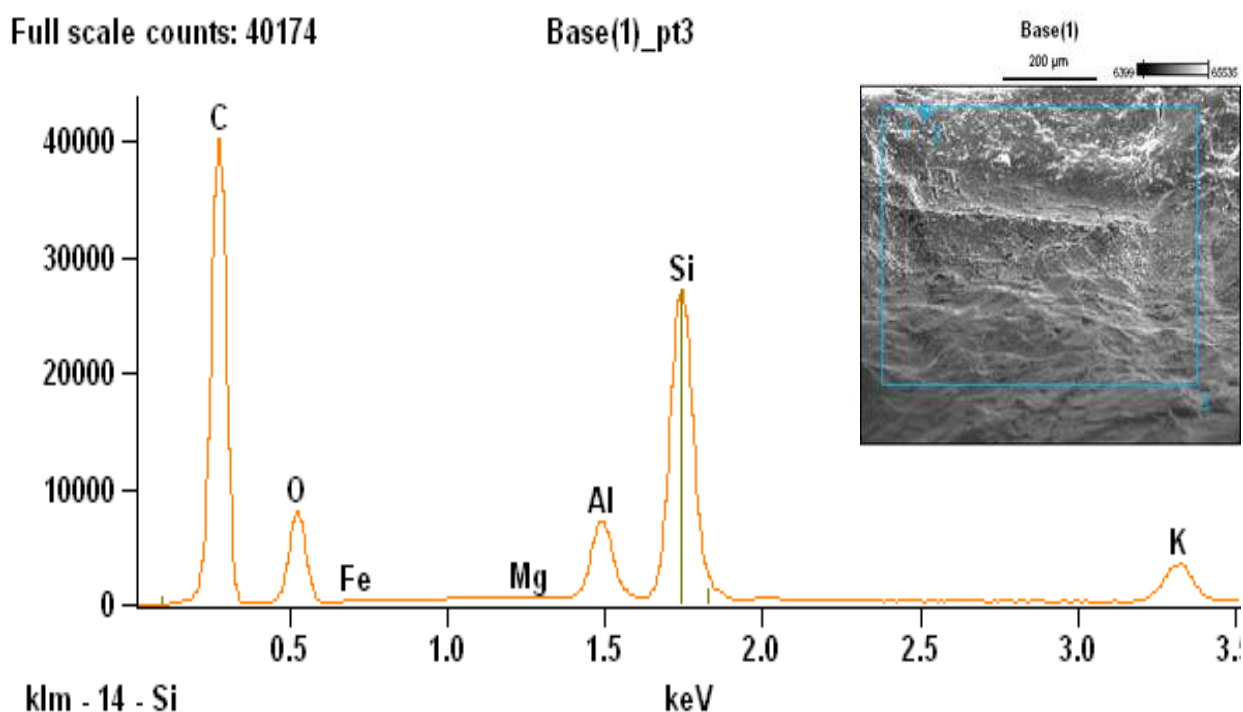


Figura 5.2. Análise EDX da areia não recoberta.

A Figura 5.3 apresenta o espectro EDX para a superfície da areia recoberta com quitosana.

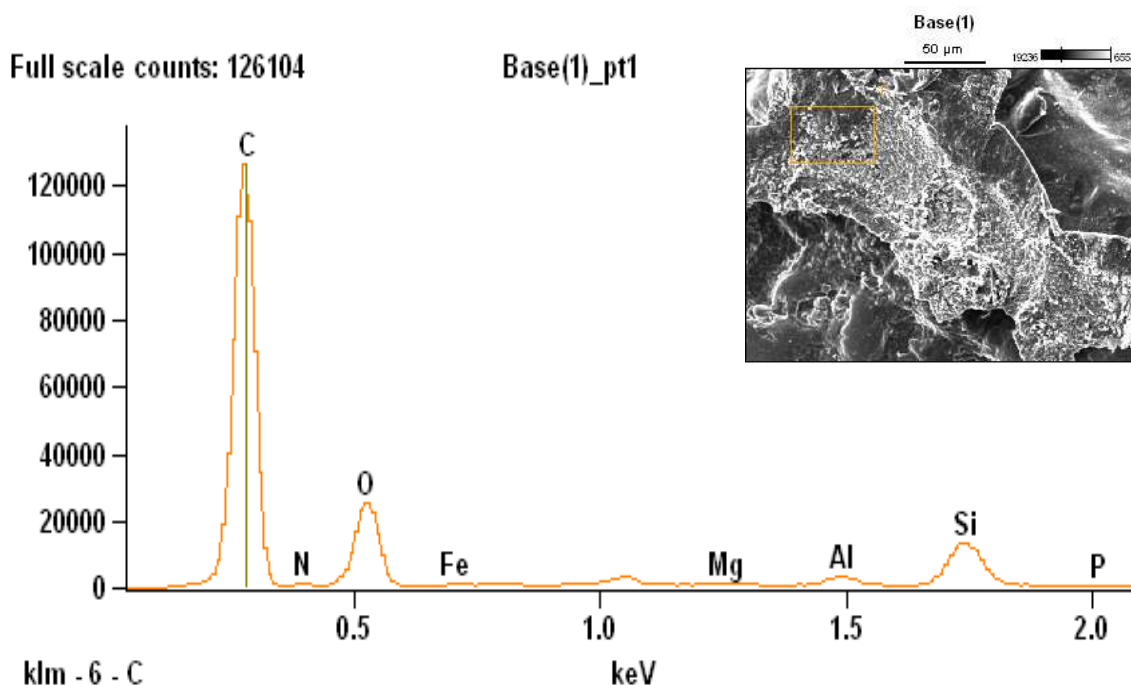


Figura 5.3. Análise EDX da areia recoberta com quitosana.

O espectro EDX para a areia recoberta com quitosana (Figura 5.3) mostra a presença do elemento nitrogênio na superfície da partícula, que é constituinte da molécula de quitosana, na forma de grupamentos amina livres, que são os maiores responsáveis pelas propriedades atribuídas a quitosana (Rinaudo, 2006). Dessa maneira, a presença do nitrogênio indica a presença da quitosana na superfície na partícula. A Tabela 5.2 apresenta os resultados da análise EDX em percentuais atômicos.

Tabela 5.2. Análise EDX da areia recoberta com quitosana em percentuais atômicos

	C-K	N-K	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	Ca-K	Fe-L
Base(1)_pt1	56.24	9.95	27.30	0.14	0.65	4.36	0.12	0.50	0.75

A Figura 5.4 apresenta os resultados para a análise EDX para a areia recoberta com quitosana após seu uso como recheio de coluna de leito fixo na adsorção de cromo (IV).

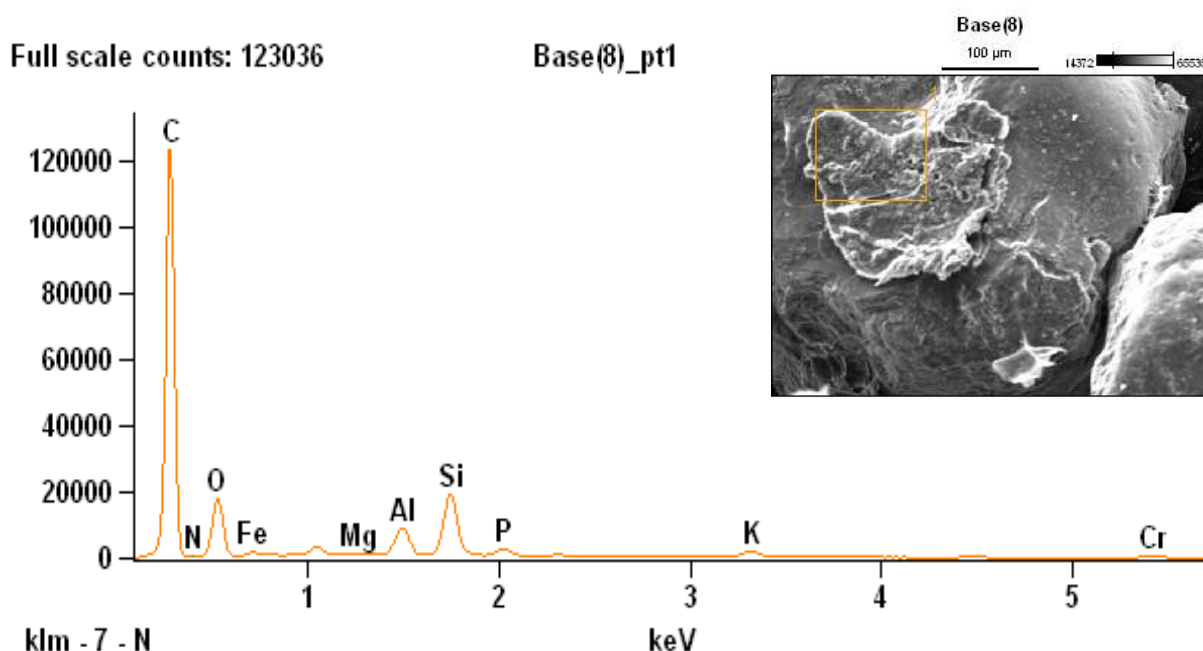


Figura 5.4. Análise EDX da areia após adsorção de cromo (VI)

No espectro da Figura 5.4, além de todos os elementos já identificados nas análises anteriores, também indica a presença do elemento cromo, o que indica que ele está efetivamente ligado a superfície da partícula recoberta por quitosana. A Tabela 5.3 apresenta os valores de percentual atômico para a análise EDX.

Tabela 5.3. Análise EDX da areia após adsorção de cromo percentuais atômicos

	C-K	N-K	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	K-K	Cr-K	Fe-K
Base(8)_pt1	69.40	2.19	21.61	0.05	1.43	3.66	0.40	0.42	0.21	0.62

5.4 Resultados do delineamento experimental fatorial

Os resultados da matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para resposta percentual para a quantidade de quitosana transferida da solução de recobrimento para a superfície das partículas são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para a resposta percentual de quitosana transferida para a superfície das partículas de areia.

Experimento (nº)	Dp (mm)	Concentração (%p/v)	Quitosana aderida (%)*
1	0,4	0,5	11,28 ± 0,3
2	0,4	1,0	5,72 ± 0,2
3	0,4	1,5	3,79 ± 0,3
4	0,7	0,5	11,20 ± 0,2
5	0,7	1,0	5,62 ± 0,1
6	0,7	1,5	3,63 ± 0,2
7	1,0	0,5	11,36 ± 0,1
8	1,0	1,0	5,60 ± 0,1
9	1,0	1,5	3,73 ± 0,2

*média ± desvio padrão para três repetições.

A partir dos resultados da Tabela 5.4 foi realizada uma análise de variância para verificar a significância da concentração da solução de

recobrimento e do tamanho das partículas a serem recobertas. O gráfico de Pareto (Figura 5.5), para a resposta percentual de quitosana aderida nas partículas, apresenta as significâncias dos efeitos principais e das interações quadráticas e lineares de estudo. Na figura 5.5 pode-se observar que o efeito principal da concentração de solução foi o fator mais significativo, sendo que o aumento da concentração afeta negativamente o processo de recobrimento.

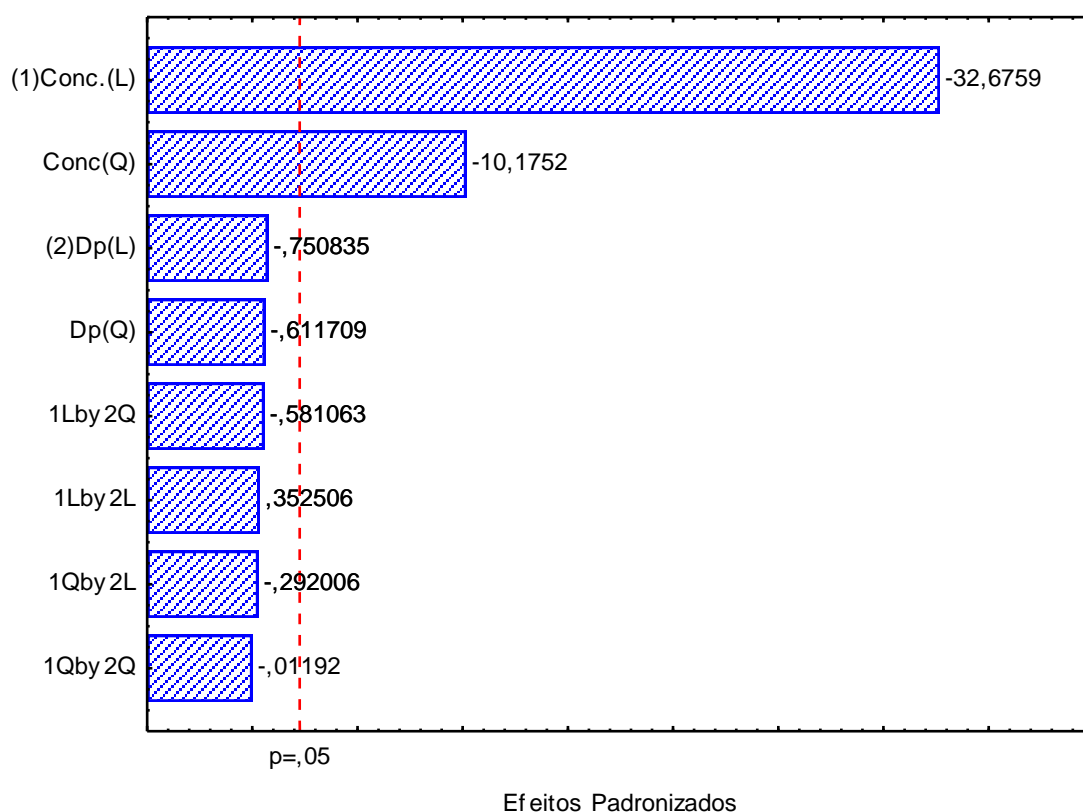


Figura 5.5. Gráfico de Pareto para o percentual de quitosana aderida na superfície

A Equação 24 representa o modelo estatístico para o percentual de quitosana transferida da solução para a superfície das partículas de areia.

$$Z = 22,31 - 24,57x + 8,13x^2 - 2,12y + 0,78y^2 \quad (24)$$

Para verificar a predição e a significância do modelo estatístico (Equação 24) foram utilizados a análise de variância e o teste F de *Fischer*. A Tabela 5.5 apresenta a análise de variância e o teste F de *Fischer* para o modelo estatístico.

Na Tabela 5.5, os altos do teste F e do coeficiente de determinação ($R^2=0,99$) demonstram que o modelo estatístico (Equação 24) foi significativo e preditivo.

Tabela 5.5: Análise de variância do modelo quadrático para o percentual de quitosana aderida na superfície.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F
Regressão	192,0004	2	96,00020	2242,1
Resíduo	0,0303	2	0,01516	
Falta de ajuste	0,1559	1	0,15587	
Erro puro	0,5138	12	0,04282	
Total	192,7004	17		

$R^2=0,99$;

Assim, o modelo foi usado para gerar uma superfície de resposta para representar o percentual de quitosana aderida na superfície em função da concentração da solução e do tamanho da partícula, conforme apresentado na Figura 5.6.

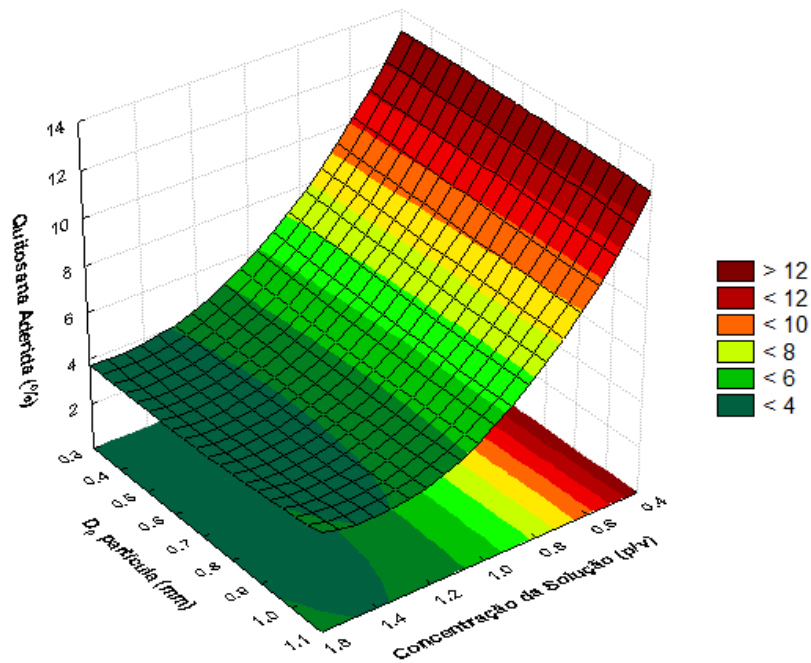


Figura 5.6. Superfície de resposta para o percentual de quitosana aderida.

A Figura 5.6 mostra que a concentração da solução teve grande influência no processo de recobrimento, sendo que a diminuição da concentração favoreceu o processo de transferência da quitosana em solução para superfície das partículas. A figura 5.6 também mostra que o diâmetro da partícula não teve influência significativa no processo de recobrimento das partículas com quitosana. Em estudos para a produção de microesferas, Dias et al., (2008) observou que soluções mais diluídas favorecem a produção das microesferas, pois soluções muito viscosas dificultam a interação com a superfície.

Na faixa de trabalho estudada, a condição mais indicada foi a de baixa concentração de solução de quitosana (0,5% p/v), sendo que nessa condição obteve-se 1,4 mg de quitosana por grama de areia. Em relação ao tamanho das partículas de areia, este fator não foi significativo na análise ao nível de 95% ($p < 0,05$), observado pelo gráfico de Pareto (Figura 5.5) e pela superfície

de resposta (Figura 5.6). Assim, optou-se por avaliar os três tamanhos de partícula durante os experimentos de adsorção do cromo (VI) de solução aquosa para verificar seu desempenho, pois o tamanho de partícula usada no empacotamento de uma coluna de leito fixo é parâmetro importante (Jeon, 2005).

5.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas em pH 3,0 e com concentração de 200 mg de quitosana (Cadaval et al., 2013), sendo utilizados 140 g de areia. As isotermas foram obtidas nas temperaturas de 298, 303, 308 e 313 K. O equilíbrio químico ente adsorvente e adsorbato foi verificado após 48 h. A Figura 5.7 apresenta os dados experimentais obtidos para todas as temperaturas.

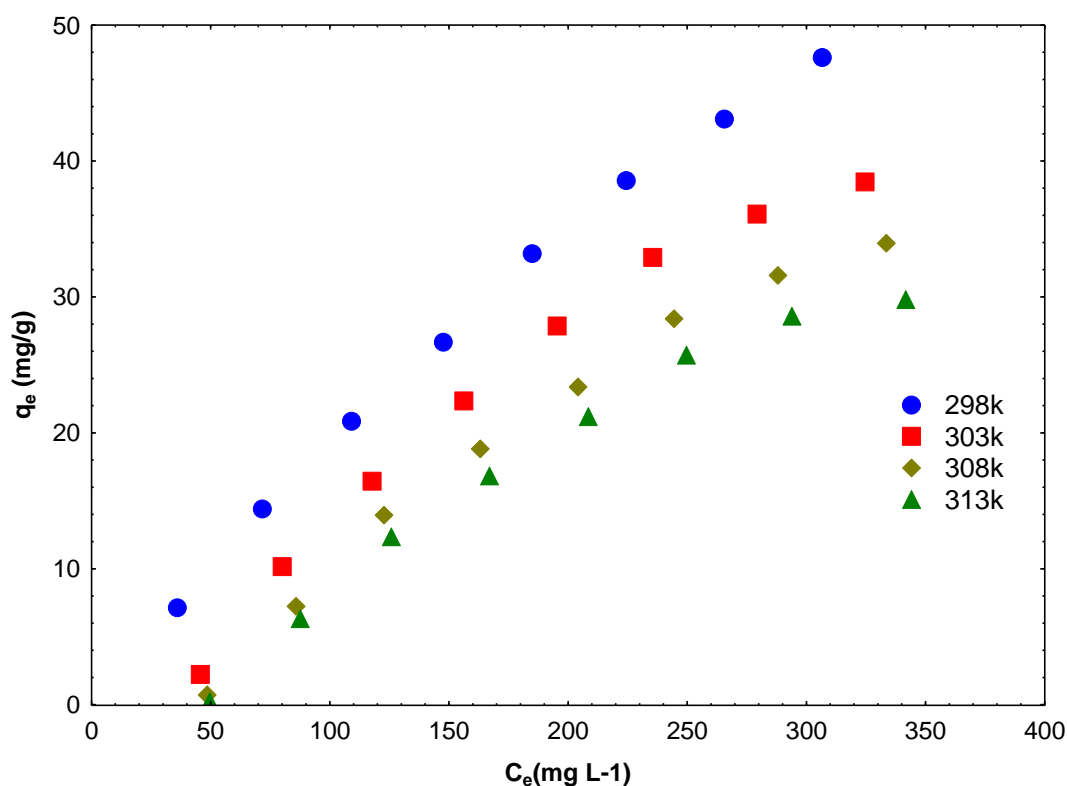


Figura 5.7. Dados experimentais de equilíbrio para adsorção do cromo (VI) por partículas de areia recobertas com quitosana

Na Figura 5.7 pode ser observado que as isotermas se caracterizam por um aumento na capacidade de adsorção, o que indica uma afinidade entre os sítios ativos da quitosana e o cromo. Os últimos pontos das isotermas apresentam tendência a um platô, o que indica que possivelmente a máxima capacidade de adsorção foi atingida. A temperatura teve influência negativa sob a adsorção do cromo (VI), pois o seu aumento causou a diminuição na capacidade de adsorção. Esse comportamento se deve ao fato de que a adsorção de cromo (VI) utilizando quitosana em meio ácido é um processo exotérmico. Processos exotérmicos são desfavorecidos com o aumento da temperatura (Aydin e Aksoy, 2009).

Para se estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, foi utilizado quatro modelos (Henry, Langmuir, Freundlich e Sips) apresentados na Tabela 4.2 do Capítulo 4, que foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade dos ajustes para a adsorção de cromo (VI) por quitosana em todas as temperaturas estudadas.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e do erro médio relativo (EMR $< 3,5\%$), apresentados na Tabela 5.6, demonstram que o modelo de isoterma de Sips apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio. Assim, o modelo de Sips pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio da adsorção do cromo (VI) por quitosana.

Tabela 5.6: Parâmetros de isotermas para adsorção do cromo (VI) por partículas de areia recobertas por quitosana.

Isotermas	298 K	303 K	308 K	313 K
<i>Henry</i>				
K_H (L mg ⁻¹)	0,16	0,13	0,108	0,095
R^2	0,972	0,961	0,962	0,952
EMR (%)	9,11	5,55	8,40	9,54

Isotermas	298 K	303 K	308 K	313 K
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg g ⁻¹)	163,25	201,74	201,36	203,44
$k_L \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	0,001	0,007	0,006	0,007
R ²	0,999	0,972	0,959	0,949
EMR (%)	1,59	4,68	8,36	10,05
<i>Freundlich</i>				
$k_F[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$	0,439	0,193	0,091	0,065
N	1,21	1,07	0,970	0,892
R ²	0,996	0,965	0,963	0,966
EMR (%)	3,47	6,12	8,44	9,57
<i>Sips</i>				
q_{ms} (mg g ⁻¹)	46,93	45,08	33,43	34,77
K_S (L mg ⁻¹)	0,003	0,0058	0,005	0,0058
M	1,22	2,18	2,21	2,40
R ²	0,998	0,996	0,997	0,996
EMR (%)	2,34	2,04	2,58	3,42

O parâmetro q_{ms} do modelo Sips aumentou quando a temperatura foi diminuída, chegando a um valor máximo de aproximadamente 47 mg g⁻¹ à 298k. Esse valor encontra-se dentro da faixa observada na literatura, pois a capacidade máxima de adsorção do cromo varia de 2 a 110 mg g⁻¹, dependendo das condições usadas e do adsorvente empregado (Guibal, 2004; Demiral et al., 2007; Albadarin et al., 2012). Cadaval et al. (2013), em estudo conduzido em batelada, utilizando quitosana em pó para adsorção de cromo (VI) obtiveram os melhores ajustes de seus dados experimentais pelo modelo de Sips. Isso mostra que mesmo a quitosana estando imobilizada na superfície de partículas, a forma como se dá a interação entre os sítios ativos e o cromo não foi alterada significativamente.

5.6 Termodinâmica de adsorção

O comportamento termodinâmico da adsorção do cromo (VI) por quitosana foi mensurado através das variações da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A Tabela 5.7 apresenta os valores destes parâmetros para o processo de adsorção.

Tabela 5.7: Parâmetros termodinâmicos para adsorção do cromo (VI) por quitosana.

Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) ×10 ³
298	-4,66±0,02		
303	-4,60±0,03	-5,97 ±0,12	-5,17±0,02
313	-4,54±0,01		
318	-4,49±0,02		

Na Tabela 5.7 observam-se valores negativos para ΔG , o que indica que a adsorção do cromo (VI) em partículas de areia recobertas por quitosana foi um processo espontâneo e favorável. O aumento de ΔG à medida que a temperatura aumenta, indica que a adsorção do cromo (VI) frente a este adsorvente é favorecido em temperaturas mais baixas. Aydin e Aksoy (2009) obtiveram comportamento semelhante ao estudar a adsorção de cromo usando quitosana.

O valor negativo de ΔH confirma que a natureza do processo de adsorção por partículas de areia recobertas com quitosana é um processo exotérmico. O valor negativo de ΔS indica que diminui a desordem na interface sólido-líquido. Dotto et al., (2011b) em seus estudos de adsorção de corantes com quitosana em pó obteve resultados semelhantes.

5.7 Avaliação dinâmica da adsorção utilizando partículas de areia recobertas com quitosana

5.7.1 Efeito dos métodos físico e físico-químico de cura do recobrimento.

Durante a última etapa do processo de recobrimento (etapa de cura) usou-se dois procedimentos: (a) tratamento de cura física, utilizando somente temperatura para fixar a quitosana na superfície das partículas de areia; e (b) a combinação do processo de cura física com processo de cura química (NaOH 1 mol L⁻¹). No recobrimento por quitosana, em geral se utiliza a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial e/ou a coagulação do recobrimento por mudança de pH através da imersão em uma solução de pH alto (Kalyani et al., 2005).

Para avaliar o efeito do método de cura das partículas de areia recobertas por quitosana na adsorção do cromo (VI) em solução aquosa, foram utilizados diâmetro de partícula de 1,0 mm e massa de areia de 350 g, pH 3 e vazão 5 mL m⁻¹ com o objetivo de avaliar somente os métodos de cura empregados no recobrimento da partículas de areia. A Figura 5.8 mostra o desempenho do leito da coluna nas duas situações.

A Figura 5.8 mostra que o desempenho do recheio do leito que recebeu somente a cura física foi superior ao que recebeu a cura físico-química. O leito que recebeu somente o tratamento físico tem seu ponto inicial de trabalho (C/C₀) em 0,2 enquanto o leito que recebeu tratamento físico-químico tem seu ponto inicial em 0,65.

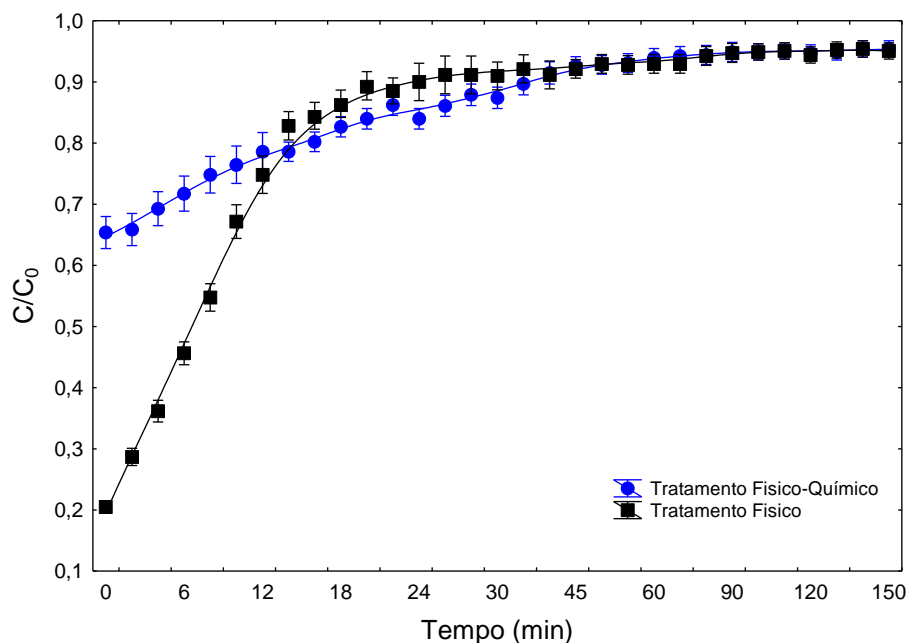


Figura 5.8. Avaliação do desempenho na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana através dos tratamentos físico e físico-químico de cura

Apesar de a literatura indicar que o tratamento químico com NaOH em altas concentrações apresenta excelente desempenho na cura química quando é utilizada quitosana para recobrir superfícies (Popuri et al., 2008), os dados experimentais mostraram o processo de cura física se mostrou mais adequado para recobrir partículas de areia com quitosana.

Pode-se atribuir o melhor desempenho do processo de cura física frente ao processo de cura físico-química ao fato de que as partículas de areia não se comportaram como inertes frente ao NaOH, pois soluções alcalinas concentradas atacam a sílica, principal componente da areia, tendo como resultado a formação de silicatos solúveis.

5.7.2 Avaliação do recheio do leito frente ao diâmetro da partícula

Os três diâmetros de partículas de areia foram avaliados em ensaios dinâmicos no leito para avaliar o desempenho da adsorção de cromo (VI) em

solução aquosa. As partículas foram avaliadas sob as mesmas condições (massa de areia de 350 g, pH 3, vazão 5 mL m⁻¹). Na Tabela 5.8 são mostrados dados referentes a cada leito após a montagem.

Tabela 5.8. Características do leito para diferentes diâmetros de partícula.

	Areia 0,4 mm	Areia 0,7 mm	Areia 1,0 mm
Altura do leito (m)	26	27	27,5
Tempo de residência hidráulico (min)	19,5	22	23

A Figura 5.9 mostra o resultado para os ensaios com diferentes tamanhos de partículas, onde não houve diferença no comportamento dinâmico do leito. As curvas de ruptura (*breakthrough*) para ambos os diâmetros foram muito semelhantes. Isso confirma a resposta obtida no planejamento experimental, mostrando que o diâmetro não teve significância para o processo de recobrimento das partículas, pois independentemente do tamanho da partícula de areia utilizada a quantidade de quitosana aderida à superfície foi a mesma para todos os diâmetros.

Os dados experimentais também mostram que na faixa de estudo (0,4 a 1,0 mm de diâmetro) não foi possível verificar a influência da permeabilidade do leito no processo de adsorção, pois mesmo para o menor tamanho de partícula o leito mostrou-se muito permeável. Menores tamanhos não foram estudados, pois o objetivo era permanecer em uma faixa de tamanho quem que a areia pudesse ser classificada como partícula e não como pó.

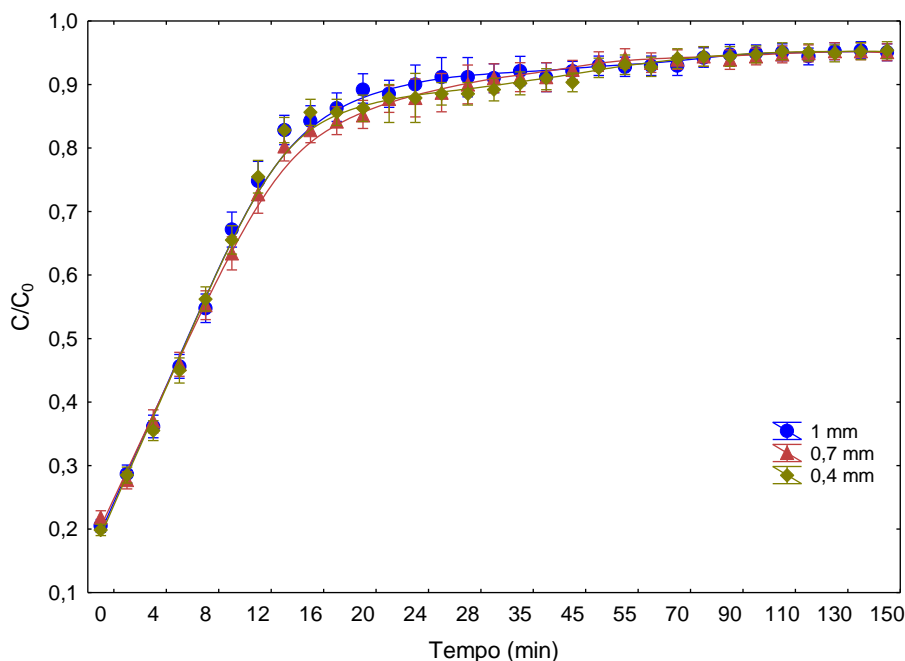


Figura 5.9. Avaliação do desempenho na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia de diferentes diâmetros recobertas com quitosana.

5.7.3 Influência da vazão no desempenho do leito

A vazão está diretamente ligada ao desempenho de uma coluna de leito fixo, pois o tempo que o efluente permanece em contato com o material adsorvente é fundamental para avaliar seu desempenho, pois menores vazões resultam em maiores tempo de contato, sendo também fator de projeto do equipamento (Smith, 1981). Os ensaios foram realizados em pH 3, massa de areia de 350 g e areia com 1,0 mm diâmetro, nas vazões de 2,5; 5 e 10 mL min⁻¹.

A Figura 5.10 mostra que na condição de menor vazão, o leito operou por certo tempo em uma condição onde a concentração de saída do efluente foi próxima de zero ou muito baixa. Isso mostra que o tempo que o efluente permanece em contato como a adsorbato (tempo de residência) é parâmetro importantíssimo para definir as condições de operação. Os dados

experimentais mostram que para a adsorção de cromo VI, é necessário um maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, que pode ser conseguido diminuindo a vazão ou aumentando-se o tamanho da coluna.

Na condição de maior vazão o comportamento do leito fixo foi o oposto, sendo que a concentração na saída no $t = 0$ foi de aproximadamente 40% em relação a inicial. Muito diferente de quando o leito operou em baixa vazão, onde o efluente na saída no $t = 0$ estava muito próximo à zero. Hasan et al. (2008) e Malkoc et al. (2006) em estudos conduzidos em leito fixo na adsorção de metais obtiveram comportamento semelhante.

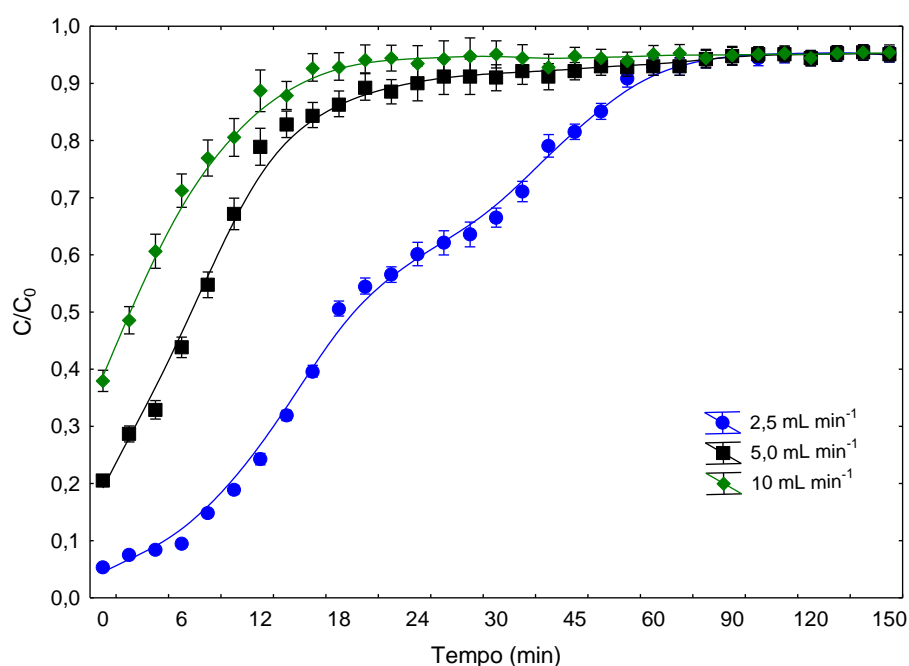


Figura 5.10. Influência da vazão da solução na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana

5.7.4 Influência do pH na adsorção do leito

O pH em adsorção é um dos fatores que mais influencia no processo, pois interfere diretamente na especiação tanto do adsorbato quanto do

adsorvente modificando a forma como interagem. Para quitosana, pH ácidos favorecem o processo de adsorção pois em meio ácido seus grupamentos amina encontram-se protonados, favorecendo a interação (Guibal, 2004). Os ensaios foram realizados com vazão de 5 mL min^{-1} , 350 gramas de areia, em pHs de 3, 4 e 6.

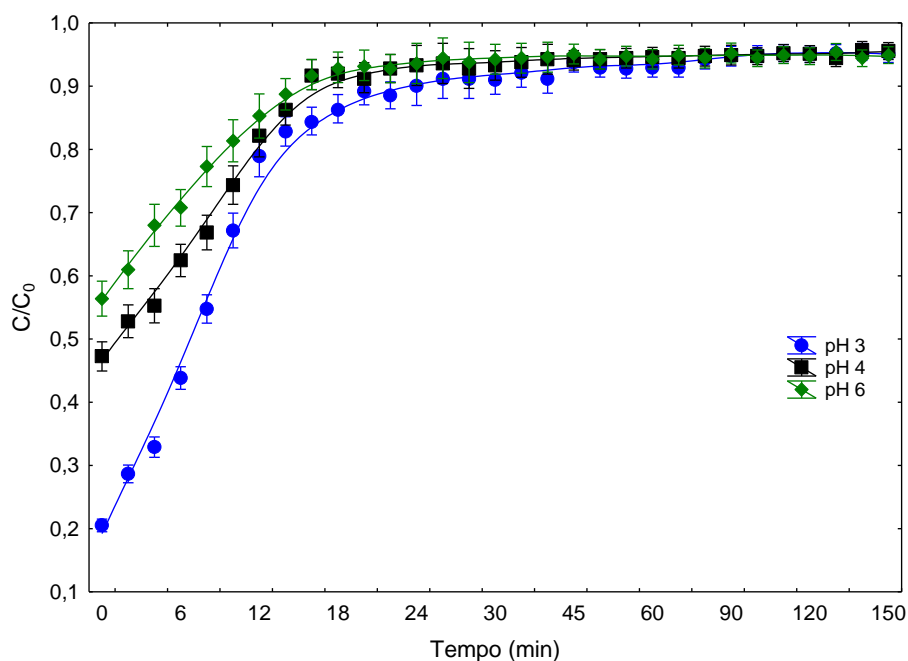


Figura 5.11. Influência do pH da solução na adsorção do cromo (VI) em leito fixo por partículas de areia recobertas com quitosana.

A Figura 5.11 mostra que o pH 3 obteve o melhor desempenho na adsorção de cromo. Cadaval et al. (2013) em seus estudos de adsorção de cromo (VI) com quitosana em pó obteve a mesma resposta. Isso indica que o comportamento da quitosana aderida na superfície de partículas não se alterou em relação ao íon cromo. A adsorção de cromo no leito diminuiu com o aumento do pH. Isso se deve ao fato de que a medida que o pH aumenta a disponibilidade de sítios ativos diminui (Guibal, 2004). Esse comportamento também foi observado por Malkoc et al. (2006) em seus estudos em leito fixo.

Observa-se na Figura 5.11 que quando compara-se o pH 4 com o pH 6, o desempenho é muito semelhante, mas abaixo do observado no pH 3.

Em toda a faixa de pH estudada no trabalho, o cromo não sofre variação em sua forma dissociada em solução pois nesta faixa de pH e faixa de concentração (menor que 100 mg L^{-1}) o cromo apresenta-se na forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), Figura 3.1, assim o melhor desempenho do processo de adsorção pode ser atribuído a influência que o pH tem sobre o adsorbato. A medida o meio torna-se mais ácido, aumenta-se a protonação dos grupamentos amina da quitosana, disponibilizando uma maior quantidade de sítios ativos, e conseqüentemente melhorando o desempenho na adsorção frente ao cromo (VI) (Guibal, 2004).

Parâmetros como q_t , q_{exp} , q_u e ZTM são valores importantes para avaliar a coluna de leito fixo em diversos aspectos. Esses parâmetros foram calculados a partir dos dados experimentais obtidos no experimento que avaliou o efeito do tamanho da partícula no leito (Figura 5.9) e estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Parâmetros experimentais do leito.

Diâmetro (mm)	q_t (mg)	q_{exp} (mg g^{-1})	q_u (mg g^{-1})	ZMT (cm)	Eficiência (%)
0,4	8,5996	17,5501	1,6354	23,5771	11,46
0,7	8,549	17,447	1,595	24,531	11,39
1,0	8,387	17,116	1,622	24,894	11,18

A Tabela 5.9 apresenta diversos parâmetros, mas merece destaque o valor de q_{exp} de aproximadamente $17,5 \text{ mg g}^{-1}$. Cadaval et al. (2013) encontraram valores de $26,5 \text{ mg g}^{-1}$ para processo em batelada, mas utilizando quitosana em pó com grau de desacetilação de 95% e sob agitação. Assim o valor encontrado para q_{exp} pode ser considerado um valor satisfatório.

5.7.4 Estudo da dessorção no leito

O processo de recuperação do leito é fundamental para que o uso da coluna de leito fixo torne-se interessante, uma vez que não seria viável refazer o empacotamento do leito a cada ciclo de adsorção. Os experimentos de dessorção foram realizados preenchendo a coluna com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e deixando-a em repouso no interior do leito por 30 min. Após o leito foi esvaziado e a solução de seu interior coletada e avolumada para determinação da sua concentração, para estimar a eficiência de dessorção. Cinco ciclos de trabalho foram realizados no leito para analisar seu desempenho. Os resultados estão na Figura 5.12.

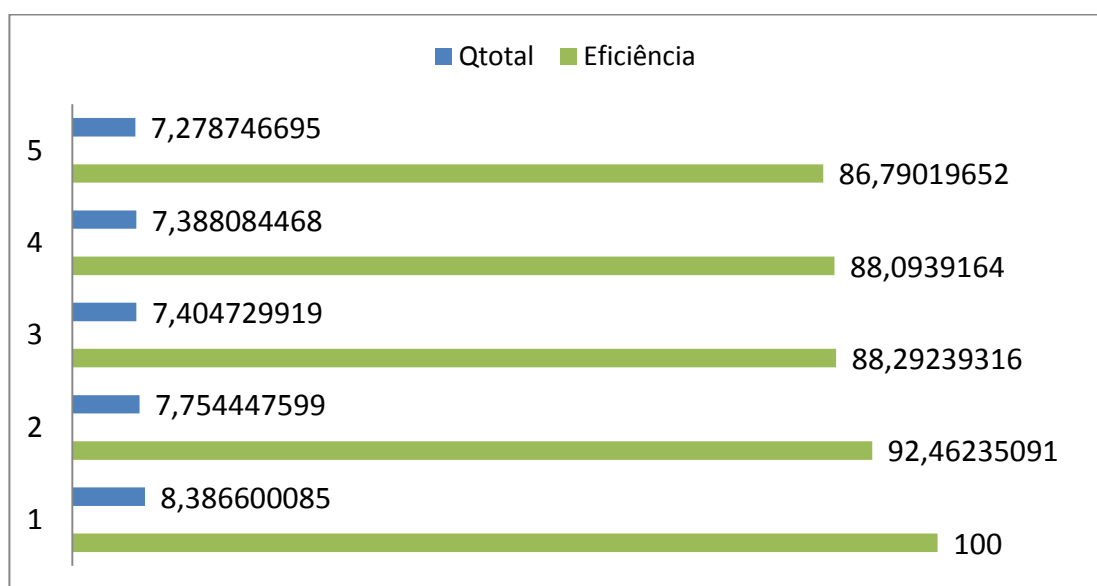


Figura 5.12. Dados experimentais de cinco ciclos de dessorção, sendo Q_{total} a quantidade total de metal adsorvido no leito e a eficiência em relação ao primeiro ciclo.

A Figura 5.12 mostra que no quinto ciclo de trabalho o leito apresenta aproximadamente 85% em relação à concentração inicial. Esse valor pode ser considerado satisfatório, pois há muitas possibilidades de otimização do

processo de dessorção. A Tabela 5.10 apresenta os valores de eficiência na recuperação do cromo.

Tabela 5.10 Eficiência de recuperação do cromo na dessorção.

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º
Eficiência de recuperação	95,15	96,07	97,64	96,23	96,44

6. CONCLUSÃO

Esse trabalho teve como objetivo imobilizar quitosana na superfície de partículas de areia de diversos diâmetros utilizando a técnica *dip-coating*, com a finalidade de utilizá-las como recheio em coluna de leito fixo para uso em processos de adsorção. O trabalho iniciou-se com o uso de planejamento experimental, que definiu os fatores que influenciavam no processo de recobrimento, e nas condições trabalhadas somente a concentração da solução influenciou o processo de recobrimento.

As partículas recobertas com quitosana foram utilizadas como recheio de coluna de leito fixo, com a finalidade de remoção de cromo (VI) em solução aquosa por processo de adsorção. Foram avaliados diversos parâmetros durante o trabalho, como vazão, tamanho de partícula, pH e modelos de isotermas de equilíbrio.

Para o processo de recobrimento das partículas de areia com quitosana, ficou evidenciado através de ensaios dinâmicos de adsorção de cromo no leito que o processo de recobrimento utilizando a cura física foi o mais adequado para partículas de areia, pois o processo de cura físico-química não apresentou bom desempenho nos ensaios de adsorção na coluna. O uso de partículas de areia recobertas com quitosana mostrou-se promissor, porém há necessidade de se melhorar o processo de recobrimento, fazendo com que ocorra maior interação entre o adsorvente e a superfície a ser recoberta.

Nos ensaios de adsorção no leito, o efeito do tamanho das partículas de areia recobertas com quitosana não mostrou diferença de desempenho na adsorção. Já para o estudo do pH, o mais adequado para remoção de cromo (VI) foi o pH 3, e a elevação do pH acarretou em perda de capacidade de adsorção. O estudo da influência da vazão no desempenho da coluna mostrou que ao se diminuir a vazão o desempenho do leito melhorou, conseguindo por um breve período trabalhar com concentrações de saída muito próximas de zero ou relativamente baixas. Já o aumento da vazão não se mostrou

adequado, pois o desempenho não foi satisfatório. Isso se deve ao fato que como uma menor vazão, aumenta-se o tempo de residência e por consequência o tempo de contato do adsorvente como o adsorbato.

O estudo das isotermas de equilíbrio mostrou que o modelo de Sips foi o mais adequado para representar os dados experimentais, com $R^2 > 0,99$ e $EMR < 3,5$. As isotermas indicaram que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, evidenciado que o processo é exotérmico, e o valor negativo de ΔG mostra que o processo foi espontâneo. O valor capacidade de adsorção máxima obtida pelo modelo de Sips foi de $46,93 \text{ mg g}^{-1}$. Enquanto que, a capacidade máxima de adsorção no leito fixo foi de $17,55 \text{ mg g}^{-1}$, que pode ser considerado um valor satisfatório, pois em geral processos operando em coluna de leito fixo tem seu desempenho reduzido quando comparados com processos em batelada.

O processo de dessorção apresentou bons resultados, pois após cinco ciclos de trabalho o desempenho do leito estava em $\pm 85\%$, mostrando que o leito pode ser utilizado por vários ciclos. Os valores de recuperação do cromo na dessorção também foram satisfatórios, pois sempre estiveram acima dos 95% .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguiar, H.; Solla, E. L.; Serra, J.; González, P.; León, B.; Almeida, N.; Cachinho, S.; Davim, E. J. C.; Correia, R.; Oliveira, J. M.; Fernandes. *Orthophosphate nanostructures in SiO₂ –P₂O₅ – CaO – Na₂O – MgO bioactive glasses. Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 34, Sep 2008, 4075-4080.
2. Albadarin, A. B.; Mangwandi, C.; Al-Muhtaseb, A. H.; Walker, G. M.; Allen, S. J.; Ahmad M.M. *Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. Chemical Engineering Journal* 179, 2012, 193-202.
3. Annadurai G.; Ling L. Y.; Lee J. F. *Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. Journal of Hazardous Materials*. 152, 2008, 337–346.
4. Aydin Y. A.; Aksoy N. D. *Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. Chemical Engineering Journal*, 151, 2009, 188–194.
5. Ayub, G. S. E. *Equipamento para revestimento e secagem de produtos agropecuários*. Número de patente PI9702033-8, 1997. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/equipamentopara-revestimento-e-secagem-de-produtos-agropecuarios-50141.html>, acessado em 20/10/2013.
6. Barceloux, D. G. *Copper. J. Toxicol., Clin. Toxicol.* 37, 1999, 217–230.
7. Batista L. M.; Rosa C. A.; Pinto, L. A. A. *Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. Journal of Food Engineering*. 81, 2007, 127-132.
8. Bunshah, R. F. *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications*. Park Ridge, NJ: Noyes, 1982. 585p.

9. Cadaval, 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.* 51, 2013, 7690–7699.
10. Cervantes, C.; Campos-Garcia, J.; Devars, S.; Corona, F. G.; Herminia, L. T.; Guzmán, J. C. T.; Tavera, H. L. *Interactions of Chromium with Microorganisms and Plants. FEMS Microbiology Reviews.* 25, 2001, 335-347.
11. Costa, A. C. A. Y.; França, F. P. *Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (Sargassum sp) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. Bioseparation.* v.6, n. 6, Dec 1996, 335-341.
12. Crini, G.; Badot, P. M. *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science.* 33, 2008, 399-447.
13. Demiral, H.; Demiral, I.; Tumsek, F.; Karabacakoglu B. *Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. Chemical Engineering Journal* 144, 2008, 188–196.
14. Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Nascimento, R. F.; Lima, M. B. *Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. Quím. Nova.* 31, 2008.
15. 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.* 103, 2012a, 123–130.
16. 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.* 44, 2011a, 1786 -1792.
17. 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. 34, 2011b, 1193-1199.*
18. Elwakeel, K. Z. *Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. Journal of Hazardous Materials. 167, 2009, 383–392.*
 19. Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B. *Principles of Unit Operations. (2nd ed.)* John Wiley & Sons. New York, 1980
 20. Geankoplis, C. J. *Transport processes and unit operations. 4^a ed.,* PTR Prentice Hall, New York, 1993, 1026p.
 21. Gerente, C.; Lee, V. K. C.; Cloirec, P.P. & McKay, G. *Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review. Critical reviews in environmental science and technology. v.37, n.1, jan 2007, 41-127.*
 22. Goycolea, F.; Agulló E.; Mato R. *Fuentes y procesos de obtención. In: Abram APd, editor. Quitina y Quitosano. Obtención, caracterización y aplicaciones. Lima, Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú, 2004, 106-54.*
 23. Guibal E. *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review Separation and Purification Technology. 38, 2004, 43–74.*
 24. Hasan S.; Ghosha, T. K.; Viswanath, D. S.; Boddub, V. M. *Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity. Journal of Hazardous Materials. 152, 2008, 826–837.*
 25. Jayakumar, R.; Prabakaran, M.; Nair, S.V.; Tamura, H. *Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. Biotechnology Advances. 28, 2010, 142–150.*

26. Jeon, C. *Mercury ion removal using a packed-bed column with granular aminated chitosan. Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 15, n. 3, Jun 2005, 497-501.
27. Jiang, X.; Chen, L.; Zhong, W. I. *A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. Carbohydrate Polymers*. 54, 2003, 457-463.
28. Kalyani, S.; Priya, J. A.; Rao, P. S. & Krishnaiah, A. *Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. Separation Science and Technology*, v. 40, n. 7, 2005, 1483-1495.
29. Kanamadi, R. D.; Ahalya, N.; Ramachandra, T. V. *Biosorption of Heavy Metals by Low cost Adsorbents. Technical Report No 112. 12/2006*.
30. Krajewska, B. *Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. Reactive & Functional Polymers*. 47, 2001, 37-47.
31. Laporte, R. J. *Hidrophilic polymer coatings for medical devices, Structure/Properties, Development, Manufacture and Applications. Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster Pennsylvania, 1997, 169*.
32. Malkoc, E. & Nuhoglu, Y. *Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials*. B135, 2006, 328-336.
33. Malkoc, E.; Nuhoglu, Y.; Abali, Y. *Cr(VI) adsorption by waste acorn of Quercusithaburensis in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. Chemical Engineering Journal*. 119, 2006, 61-68.
34. Marshall, S. *Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, London, England, 1973, 116-135*.
35. Moura, C. M. *Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos. Dissertação de mestrado, PPGECA, Furg, 2008*.

36. 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.* 50, 2011, 351–355.
37. Myer, A. L. *Thermodynamics of Adsorption; Chemical Thermodynamics for Industry.* Ed. T.M. Letcher, 2004.
38. Myers, R. H. & Montgomery, D. C. *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments.* John Wiley & Sons. New York, 2002.
39. No, H. K.; Meyers, S. P. *Preparation of chitin and chitosan in: Chitin Handbook; Muzzarelli, R.A.A.; Peter, M.G. (Ed.); European Chitin Society.* 1997, 475.
40. Nobre, L. R.; Vieira, M. L. G.; Esquerdo, V. M.; Pinto, L. A. A. *Aplicação de quitosana imobilizada em esferas de vidro na adsorção de azo-colorantes alimentícios em leito fixo.* TCC Engenharia e Ciências de Alimentos. Furg, RS. 2011.
41. Ohlweiler, O. A. *Química Inorgânica.* vol. II, Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973.
42. Piccin, J. S.; Gomes, C. S.; Feris, L. A.; Gutterres, M. *Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. Chemical Engineering Journal.* 183, 2012, 30-38.
43. Pillai, C. K. S.; Paul, W.; Sharma, C. P. *Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Progress in Polymer Science.* 34, 2009, 641–678.
44. Ponec, V.; Knor, Z.; Cerny, S. *Adsorption on solids.* Publisher of technical literature, Praga, Checoslováquia, 1974, 17-20.
45. Popuri, S. R.; Vijaya, Y.; Boddu, V. M.; Abburi, K. *Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. Bioresource Technology,* v. 100, n. 1, Jan 2009, 194-199.

46. Prashanth, K. V. H. & Tharanathan, R. N. *Trends in Food Science & Technology Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential dan overview*. 18, 2007, 117-131.
47. Pulker, H. K. *Coating on glass*. Elsevier Science Publishing company inc. New York, 1994, 15-16.
48. Qiu, H.; Pan, L. L.; Zhang, Q. J.; Zhang, W.; Zhang, Q. *Critical review in adsorption kinetic models*. *Journal Zhejiang University Science*. A v. 10, 2009, 716-724.
49. Resolução (CONAMA 357/2005) – *Classificação de Corpos de Água e Padrões de Lançamento*. 2005.
50. Resolução (CONAMA 397/2008), de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69.
51. Rinaudo, M. *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Progress in Polymer Science*. 31, 2006, 603–632.
52. Russel, J. B. *Química geral*. São Paulo, 2004.
53. Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons. New York, 1984.
54. Sankararamakrishnan, N.; Sharma, A. K.; Rashmi Sanghi, R. *Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, 2007, 353-359.
55. Skodras, G.; Diamantopoulou, I. R.; Pantoleontos, G.; Sakellaropoulos, G. P. *Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor*. *Journal of Hazardous Materials*. 158, 2008, 1-13.
56. Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1981.

57. Srinivasa, P. C.; Ramesh, M. N.; Kumar, K. R.; Tharanathan, R. N. *Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. Journal of Food Engineering.* 63, 2004, 79–85.
58. Suzuki, M. *Adsorption Engineering.* Kodansha, Tokyo, 1990.
59. Veit, M. T.; Silva, E. A.; Fagundes-Klen, M. R.; Tavares, C. R. G.; Gonçalves, G. C. *Biossorção de Níquel e Cromo de um Efluente de Galvanoplastia utilizando Alga Marinha Pré-tratada em Coluna. Acta Scientiarum Technology,* 2009, 31(2) [no prelo].
60. Vijaya, Y.; Popuri, S. R.; Boddu, V. M.; Krishnaiah, A. *Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel(II) through adsorption. Carbohydrate Polymers,* v. 72, n. 2, May 2008, 261-271.
61. Vogel, A. I. *Química Analítica Qualitativa.* 5. ed São Paulo, 1981.
62. WanNgah, W. S.; Teong L. C.; Hanafiah, M. A. K. M. *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review Carbohydrate Polymers.* 83, 2011, 1446–1456.
63. Weska, R. F.; Moura, J. M.; Batista, L. M.; Rizzi, J.; Pinto, L. A. A. *Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. Journal of Food Engineering.* 80, 2007, 749-753.
64. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. *Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. Chemical Engineering Journal.* v. 150, 2009, 366-373.
65. Yu, Q.; Matheickal, J. T.; Yin, P.; Kaewsarn, P. *Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. Water Research.* 33, no. 6, 1999, 1534–1537.
66. Zhang, H. & Neau, S. H. *In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. Biomaterials.* 22, 2001, 1653–1658.

67. Zhang, Z.; Zhang Z.; Menendez, Y. J. A.; Niu, H.; Peng, J.; Zhang L.; Guo S. *Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. Applied Surface Science.* 256, 2010, 2569–2576.