

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

***ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO,
ALARANJADO G, ALARANJADO IV E ALARANJADO DE XILENOL
PELO BIOPOLÍMERO QUITINA***

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
“MESTRE EM QUÍMICA”**

ELISANE LONGHINOTTI

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
AGOSTO DE 1996**

ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO,
ALARANJADO G, ALARANJADO IV E ALARANJADO DE
XILENOL PELO BIOPOLÍMERO QUITINA.

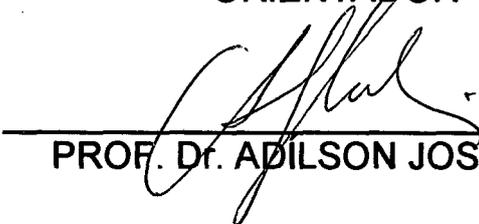
ELISANE LONGHINOTTI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA.



PROF. Dr. VALFREDO TADEU DE FÁVERE

ORIENTADOR

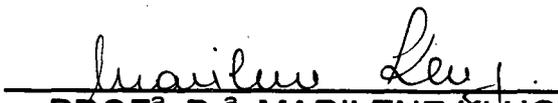

PROF. Dr. ADILSON JOSÉ CURTIUS

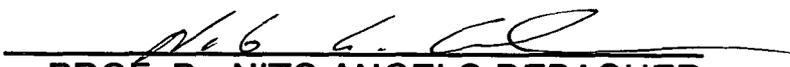
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. VALFREDO TADEU DE FÁVERE


PROF^a. Dr^a. MARILENE KLUG


PROF. Dr. NITO ANGELO DEBACHER

**DEDICO ESTE TRABALHO
AOS MEUS PAIS COM
MUITO CARINHO.**

AGRADECIMENTOS

À Deus

Em todos os momentos Esteve me guiando com sua luz divina, dedico-Lhe o mais sublime agradecimento, e que, me proteja e dê forças para caminhar com dignidade, colaborando para que a ciência, não seja apenas uma disputa de interesses mas uma causa humana.

À família

Aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos, que revestiram minha vida de amor e dedicação. Fiquem com Deus. Amo Vocês.

Ao orientador

Ao Prof. Valfredo que na orientação desse trabalho conseguiu colocar mais do que seu saber, mas também a participação, a competência e o carinho, minha sincera gratidão.

Ao grupo Quitech

Aos professores, secretária, amigos e colegas, foram dois anos de trabalho, conversas, brincadeiras e amizade, proporcionando muito mais que um simples ambiente de trabalho. Que o companheirismo e o respeito mútuo que demonstraram nunca seja esquecido. VALEU!!!!

Ao amigo

Lembra daquele dia em que tudo parecia não ter sentido e foi sua palavra de ânimo que me deu forças para continuar? Lembra dos abraços carinhos e sorrisos sinceros, você talvez nem percebeu o quanto significavam. E da choradeira na véspera de algum seminário? Há, se não fosse você!! E por falar em choro, foram vários os telefonemas aos prantos (por que será?), você ouvia e dizia: "amanhã é um novo dia, tudo vai estar melhor", e você contribuía para que realmente estivesse. Lembra das longas conversas, eram tão variados os assuntos, cresci muito com elas. E quando adoeci, foi você que cuidou e se preocupou comigo. E as cervejadas, foram tantas, como foram tantas também as ressacas que você teve que agüentar. São incontáveis os bons momentos que vivemos, acho que foram tão bons porque pudemos sempre compartilhar as alegrias. E o desespero na preparação da defesa, madrugadas em claro, prévias, até o fim pude contar com você!!! Você é o amigo que nem o tempo nem a distância jamais apagarão do meu coração!!!!

Aos professores

Aos que foram verdadeiros mestres, minha admiração e carinho, aos que pelas limitações humanas não conseguiram ser mestres nem professores, compreensão e respeito.

À pós-graduação

Pela oportunidade da realização desse trabalho, e aos funcionários da secretaria que foram sempre tão prestativos e atenciosos, meus sinceros agradecimentos.

Ao departamento

Aos professores e funcionários do departamento de química que colaboram de alguma forma durante a realização desse trabalho.

- À banca examinadora dessa dissertação, por ter dispensado seu tempo na correção, pela objetividade na discussão e as sugestões valiosas para o melhoramento do trabalho, agradeço com muito carinho.

- Às funcionárias da biblioteca, aos tios do R.U. e aos funcionários do prédio da química.

- À CAPES pelo suporte financeiro e a todos os brasileiros que com seu trabalho foram os financiadores indiretos dessa dissertação, me comprometo a não medir esforços para que meu trabalhos lhes seja útil.

ÍNDICE GERAL

	SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	viii
	ÍNDICE DE ESTRUTURAS E FIGURAS	lx
	ÍNDICE DE TABELAS	xl
	RESUMO	xii
	ABSTRACT	xiii
	CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO	01
	CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	02
2.1	Importância do trabalho	02
2.2	Biopolímero quitina	04
	CAPÍTULO III - CORANTES	07
3.1	Classificação dos corantes	10
3.1.1	Corantes ácidos	10
3.1.2	Corantes catiônicos	11
3.1.3	Corantes diretos	13
3.1.4	Corantes dispersos	13
3.1.5	Corantes reativos	14
3.1.6	Corantes de enxofre	15
3.1.7	Corantes à cuba	15
3.1.8	Corantes mordentes	16
3.2	Toxicologia dos corantes	16
	CAPÍTULO IV - PROCESSO DE ADSORÇÃO	18
4.1	Calor de adsorção	22
	CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL	24
5.1	Equipamentos	24

5.2	Reagentes e soluções	24
5.3	Extração da quitina	25
5.4	Espectro vibracional no infravermelho	26
5.5	Análise elementar da quitina	27
5.6	Espectros UV-Vis dos corantes	27
5.7	Dependência do pH na adsorção dos corantes pela quitina	28
5.8	Cinética de adsorção	29
5.9	Isotermas de adsorção	30
5.10	Afinidade cromatográfica dos corantes	30
	CAPÍTULO VI- RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6.1	Influência do pH na adsorção dos corantes pela quitina	31
6.2	Efeito do tempo de contato na adsorção dos corantes pela quitina	34
6.3	Isotermas de adsorção	36
6.4	Entalpia de adsorção	46
6.5	Mecanismo de adsorção	47
6.6	Avaliação da Capacidade dinâmica de uma coluna empacotada com quitina	51
	CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ALG	alaranjado G
ALIV	alaranjado IV
ALX	alaranjado de xilenol
AZM	azul de metileno
[C]	concentração de equilíbrio (mg.L^{-1})
C_f	concentração final de corante em solução (mg.L^{-1})
C.I.	color Index
CHN	análise elementar
C_m	capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})
C_o	concentração inicial de corante em solução (mg.L^{-1})
C_s	concentração do soluto na fase líquida
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(paraclorofenil) etano
Dye, C	corante
ΔH	entalpia de adsorção
ΔS	entropia
ΔG	energia livre de Gibbs
ETAD	Associação Ecológica e Toxicológica dos Fabricantes de Corantes
K	constante de Langmuir
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir
LD_{50}	50 % de dose letal
{QC}	quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1})
r	coeficiente de correlação linear
T	temperatura
W	massa de quitina (mg)
Y_s	concentração do soluto na fase sólida

ÍNDICE DE ESTRUTURAS E FIGURAS

Estruturas 1 e 2	Unidades monoméricas que constituem a quitina	05
Estrutura 3	Flavantrona	07
Estrutura 4	Alaranjado II	10
Estrutura 5	ALG	11
Estrutura 6	ALIV	11
Estrutura 7	ALX	11
Estrutura 8	AZM	12
Estrutura 9	Vermelho do congo	13
Estrutura 10	Disperso amarelo 3	14
Estrutura 11	Reativo alaranjado 1	14
Estrutura 12	Dicolite brilhante alaranjado 3 G	15
Estrutura 13	C.I. violeta S	16
Estrutura 14	Mordente alaranjado 1	16
Figura 1	Isoterma de adsorção	20
Figura 2	Espectro no infravermelho da quitina	26
Figura 3	Espectros UV-Vis do AZM, ALG, ALIV e ALX	28
Figura 4	Efeito do pH na adsorção do AZM pela quitina	31
Figura 5	Efeito do pH na adsorção do ALIV pela quitina	32
Figura 6	Efeito do pH na adsorção do ALX pela quitina	32
Figura 7	Efeito do pH na adsorção do AZM pela quitina	33
Figura 8	Quantidade adsorvida de ALG versus tempo de contato com a quitina	35
Figura 9	Quantidade adsorvida dos corantes ALIV, AZM e ALX versus tempo de contato com a quitina	35
Figura 10	Efeito da temperatura na adsorção de ALG pela quitina	37

Figura 11	Efeito da temperatura na adsorção de ALIV pela quitina	38
Figura 12	Isoterma de adsorção de AZM pela quitina	39
Figura 13	Isoterma de adsorção de ALX pela quitina	40
Figura 14	Linearização (2) da isoterma de adsorção do ALG	41
Figura 15	Linearização (1) da isoterma de adsorção do ALIV	42
Figura 16	Linearização (2) da isoterma de adsorção do AZM	42
Figura 17	Entalpia de adsorção do ALG e ALIV	46
Figura 18	Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para o ALG	50
Figura 19	Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para o ALIV	52
Figura 20	Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para o AZM	53
Figura 21	Ilustração esquemática das ligações da quitosana e o corante, proposta por Yamamoto ³⁸	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Principais fontes de ocorrência da quitina	05
Tabela 2	Comprimentos de onda e cores correspondentes	08
Tabela 3	Transformações lineares da isoterma de Langmuir	21
Tabela 4	Microanálise da quitina	27
Tabela 5	Coefficientes de correlação linear	43
Tabela 6	Valores dos parâmetros de adsorção determinados pela regressão linear da isoterma de Langmuir	44

RESUMO

A quitina foi empregada para adsorver os corantes azul de metileno, alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol em soluções aquosas. O polímero foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e análise elementar (CHN). Os dados experimentais de adsorção foram interpretados pela equação de Langmuir empregando o método de regressão linear para determinar os parâmetros de adsorção. Os resultados deste estudo mostraram que a capacidade de adsorção é dependente do pH. A maior adsorção ocorreu em $\text{pH} \approx 7$ para o corante catiônico azul de metileno, enquanto que os corantes aniônicos alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol, o pH ótimo de adsorção foi em torno de 4. Em pH ácido, os grupos aminos do polímero estão protonados e a cadeia da quitina está carregada positivamente, predominando a adsorção por troca iônica para os corantes aniônicos. Deve ocorrer também em pequena extensão, adsorção de van der Waals e por ligações de hidrogênio entre os grupos acetamido do polímero e os grupos hidroxila do corante. A adsorção do alaranjado G diminui com o aumento da temperatura de $16,40 \text{ mg.g}^{-1}$ a 11°C para $12,80 \text{ mg.g}^{-1}$ a 60°C , enquanto que para o alaranjado IV a capacidade diminuiu de $1,64 \text{ mg.g}^{-1}$ a 25°C para $1,50 \text{ mg.g}^{-1}$ a 53°C . A adsorção do alaranjado de xilenol não teve um comportamento do tipo Langmuir e foi interpretada como isoterma de Nernst, sendo o valor de K_L igual a $0,726 \text{ L.g}^{-1}$. A capacidade máxima de adsorção dos corantes aumentou na seqüência: $\text{ALG} > \text{AZM} > \text{ALIV}$. Os valores de ΔH de $-2,56 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (ALG) e $-6,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (ALIV) comprovaram uma adsorção de natureza física para esses corantes. Os resultados obtidos revelaram que a quitina pode ser empregada nos processos de remoção de cor de efluentes industriais líquidos contendo corantes.

ABSTRACT

Chitin was used for the adsorption of dyes, such as, methylene blue, orange G, orange IV and xhyleneol orange from aqueous solution. The experimental data were analyzed by the Langmuir equation then the adsorption parameters have been determined by ordinary linear regression. The results of this study have showed that the adsorption capacity was affected by pH. The best values of adsorption took place at pH 7 for methylene blue, however, for anionic dyes, orange G, orange IV and xhyleneol orange the optimum pH was around 4. The influence of pH can be explained due to the complex formation between the amine and acetamide groups of chitin-dye. The adsorption capacity increased as following: orange IV > methylene blue > orange G, by estatic process, which was found to depend on the temperature for orange G and orange IV dyes. By dinamic process the adsorption capacity increased in the same range as above. The enthalpies of adsorption achieved for orange G and orange IV were consistent with the physical adsorption (eletrostatic interation). The results of the present work, have revealed that chitin could be used as an adsorbent in industrial process, as dye removal in liquid effluent.

CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de adsorção do corante catiônico AZM (azul de metileno) e dos corantes aniônicos ALG (alaranjado G), ALIV (alaranjado IV) e ALX (alaranjado de xilenol pelo biopolímero quitina e :

- Avaliar alguns fatores, tais como pH, temperatura e tempo de contato para avaliar o efeito desses fatores na eficiência da remoção dos corantes em solução aquosa;

- Interpretar os dados experimentais de adsorção pela equação de Langmuir, e determinar os parâmetros de adsorção C_m (capacidade máxima em mg.g^{-1}), K (constante de Langmuir) empregando o método de regressão linear ;

- Determinar a capacidade máxima de adsorção C_m , em experimentos de batelada (método estático) e em coluna (método dinâmico);

- Estudar o efeito da temperatura na adsorção e determinar o calor de adsorção (ΔH);

- Prever os tipos de interações envolvidas entre o biopolímero e os corantes;

- A partir desses estudos, oferecer a alternativa de empregar a quitina como adsorvente na remoção da cor de efluentes industriais.

CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1- Importância do Trabalho

Recentemente, o investimento em controle ambiental tem se revelado na ordem de 450 bilhões de dólares ao ano em todo o mundo. No Brasil, o investimento ambiental já movimenta mais de 1 bilhão de dólares anuais. Para os próximos anos, o setor ambiental terá um impulso ainda maior, com a entrada em vigor das normas de gerenciamento ambiental, como a série **ISO 14.000**, que vão obrigar os exportadores a um rigoroso controle ecológico. Isso irá se refletir numa concepção mais globalizante de controle de poluição, onde a indústria vai ter que estudar todo o processo de produção desde a matéria-prima até o produto final. Nesse sentido, deve-se buscar modificações de processos, matérias-primas ou inovações de tratamento dos efluentes. O primeiro passo para resolver o problema ambiental deve ser o desenvolvimento de um sistema adequado de tratamento a partir da caracterização do próprio efluente^{1,2}.

Nos efluentes líquidos industriais, a cor é o primeiro indicativo da poluição das águas. O despejo industrial de efluentes contendo corantes não prejudica somente a beleza natural dos rios, mas é extremamente tóxico para a vida aquática, pois interfere na transmissão da luz solar reduzindo a ação fotossintética⁵.

Os corantes reativos são uma classe de corantes orgânicos sintéticos de grande importância no tingimento de fibras têxteis. Basicamente, tais corantes são constituídos por um grupo cromóforo e um grupo reativo, o qual é capaz de formar ligações covalentes com hidroxilas presentes nas

fibras. De acordo com as modernas legislações mundiais, um controle rigoroso dos rejeitos desses corantes são requeridos, devido à sua alta reatividade além da permanência no meio ambiente^{6,7}.

A remoção de corantes nos efluentes é um dos principais problemas a ser resolvido pelas indústrias têxteis. Alguns processos têm sido empregados para resolver esse problema, tais como adsorção^{5,6}, floculação química^{9,10}, oxidação química^{11,12} e técnicas biológicas^{13,14}. A adsorção parece ser uma boa alternativa para o tratamento de efluentes^{9,10}.

O carvão ativo é o adsorvente mais comumente empregado com grande sucesso. É, no entanto um produto relativamente caro. Uma alternativa bastante interessante é empregar materiais de baixo custo para remoção da cor destes efluentes.

Outro processo bastante empregado para remoção da cor de efluentes industriais é o emprego de alúmen ou sais ferrosos com polieletrólitos. A partir da floculação dessas substâncias ocorre a remoção dos corantes e material em suspensão desses efluentes. Como resultado final de todo tratamento surgem os lodos inorgânicos que constituem um problema ambiental. Antes de serem enviados para aterros ou incinerados, precisam ser adensados, desidratados ou secos. Isso geralmente requer deposição em aterros especiais, após o tratamento ou estocagem na própria empresa.

Uma alternativa é substituir os lodos inorgânicos por lodos orgânicos produzidos por polímeros biodegradáveis. Estes, por sua vez, são mais facilmente eliminados por decomposição biológica ou incineração, reduzindo drasticamente o problema ambiental relacionado ao lodo.

No Brasil, ainda não foi feita uma tentativa de aproveitamento racional da casca de camarão (que dependendo da espécie considerada pode atingir até 85% do peso inicial), seja para alimentação, seja para outros propósitos. A recuperação de nutrientes a partir de rejeitos originados das indústrias pesqueiras pode ter utilidade na alimentação humana e animal,

além de baixar o custo dos insumos principais e minimizar problemas de poluição ambiental.

O interesse no aproveitamento das cascas de camarão pode ser justificado pela presença de pigmentos, sais de cálcio, proteínas e, principalmente, quitina³.

A produção anual de quitina é estimada em 100 milhões de toneladas, aproximadamente a mesma de celulose a nível mundial. A quantidade de quitina produzida pelo plâncton no Oceano Antártico é em torno de alguns bilhões de toneladas por ano. Quando esse plâncton é utilizado como fonte de proteína, o aproveitamento da quitina torna-se indispensável⁴.

A quitina, subproduto da indústria pesqueira, é uma excelente alternativa como adsorvente, pois é um material economicamente e ecologicamente viável para remoção da cor de efluentes industriais.

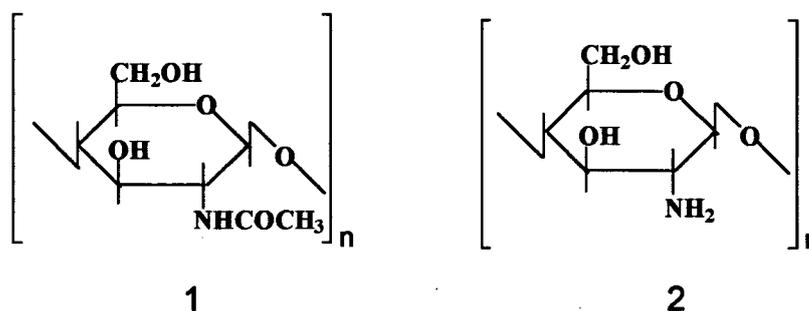
2. 2.- Biopolímero Quitina

A quitina é um polissacarídeo muito comum na natureza, encontrado nas carapaças de animais marinhos, insetos e fungos. O termo quitina é derivado do grego, da palavra Chiton, que significa revestimento protetor para invertebrados. As fontes mais importantes da quitina são apresentadas na tabela 1. As carapaças de crustáceos são constituídas principalmente de proteínas, lipídeos, carbonato de cálcio e pigmentos. Elas contêm 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas e 40 a 45% de carbonato de cálcio⁴.

Tabela I. Principais fontes de ocorrência da quitina

Artrópodes (invertebrados)		
Animais marinhos	Insetos	Microorganismos
Anelídeos	Escorpião	Algas verdes
Moluscos	Aranha	Leveduras
Celenterados	Brachiopodos	Fungos
Lagosta	Formiga	Algas marrons
Siri	Barata	Espórios
Camarão	Besouro	Blastocladoaceae
Krill		Ascomydes

Este biopolímero consiste predominantemente de unidades repetidas de N-acetil-D-glicosamina (1) e normalmente conterá uma pequena proporção, de unidades D-glicosamina (2) na cadeia. As estruturas 1 e 2 ilustram as duas unidades monoméricas que constituem a quitina.



Estruturas 1 e 2 . Unidades monoméricas que constituem a quitina.

A quitina pode existir em três diferentes formas poliméricas, descritas como α , β e γ -quitina, que dependem de sua estrutura cristalina, de como as cadeias estão dispersas e também da presença de moléculas de água. A α -quitina é a mais abundantemente encontrada, sendo a forma

polimórfica mais estável, mas pode ser convertida nas formas β e γ durante o processo de preparação³.

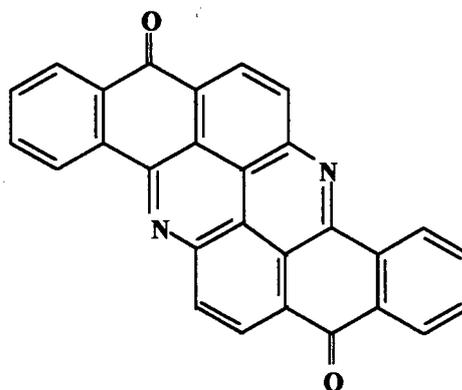
A quitina nativa possui em torno de 10% de grupos amino livres, peso molecular de 10^6 Daltons, grau de polimerização de 600-1800 e em torno de 6-7% de nitrogênio. Esse polímero é um pó cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos ou álcalis. Ácidos minerais concentrados dissolvem o polímero com simultânea degradação em sacarídeos menores. A N,N-dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio é um dos poucos sistemas-solventes capazes de dissolvê-la.

Ela serve como material estrutural das plantas e animais pela sua alta estabilidade, devido à disposição equatorial da união dos substituintes $\beta(1-4)$ do anel piranosídico. A configuração β da ligação glicosídica também permite estrutura linear com forte ligação intercadeia de hidrogênio³.

CAPÍTULO III - CORANTES

Corantes são substâncias com cores intensas usadas para colorir materiais como: papel, alimentos, drogas, cosméticos, plásticos e fibras na indústria têxtil. Eles são retidos nesses substratos por adsorção física, ou formação de complexo-metálico, retenção mecânica ou formação de ligações químicas covalentes. Os métodos usados para aplicação de corantes nos substratos são largamente diferenciados, dependendo do substrato e da classe do corante. Os pigmentos são coloridos, incolores ou partículas sólidas fluorescentes que são usualmente insolúveis e não são afetados física nem quimicamente pelo meio em que são incorporados. Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. A flavantrona, estrutura 3, comporta-se como um corante amarelo ou como um pigmento. Como um pigmento é uma partícula, sólida, insolúvel e é dispersado diretamente em um veículo, como exemplo, em óleo ou em plástico.

Os compostos que têm essa dupla função são caracterizados pelo Color Index com o mesmo número, mas com dois nomes, por exemplo, CI 42040 pode ser o corante básico Verde I ou o pigmento Verde I⁷.



Estrutura 3. Flavantrona.

Durante o processo de aplicação, o corante perde sua estrutura cristalina por dissolução ou vaporização. A estrutura cristalina em alguns casos se recupera durante um estágio posterior do processo de coloração^{7,15-16}.

As propriedades ópticas dos corantes são determinadas por transições eletrônicas entre os vários orbitais moleculares na molécula de corante que absorve algumas, mas não todas, radiações incidentes. A tabela 2 apresenta as radiações absorvidas e suas cores correspondentes⁷. Essas propriedades podem ser definidas pelo termo cor, intensidade e brilho. A cor, também freqüentemente referida como a tonalidade ou coloração, de um corante é determinada pelas diferentes energias entre os orbitais moleculares¹⁵. A absorção de energia é quantizada e conduz a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado.

Tabela 2. Comprimentos de onda e cores correspondentes

Comprimento de onda observado		
nm	Luz absorvida	Cor visível
400 - 435	violeta	verde-amarelado
435 - 480	azul	amarelo
480 - 490	azul-esverdeado	laranja
490 - 500	verde-azulado	vermelho
500 - 560	verde	púrpura
560 - 580	verde-amarelado	violeta
580 - 595	amarelo	azul
595 - 605	laranja	azul-esverdeado
605 - 750	vermelho	verde-azulado

Por volta de 1860, muito interesse foi demonstrado para descobrir quais aspectos da estrutura molecular são responsáveis pela cor. Em 1868, Graebe e Liebermann⁷ observaram que agentes redutores destruíam a coloração de compostos orgânicos; então concluíram que a cor era associada à insaturação. Grupos insaturados covalentes como nitro, nitroso, azo e carbonila são responsáveis pela absorção eletrônica e conferem sobre uma substância a potência da cor, devido a presença de um sistema conjugado de elétrons π . A esses grupos dá-se o nome de cromóforos. Existem alguns grupos químicos saturados que, quando se ligam ao cromóforo alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção. Esses grupos podem ser, por exemplo, amino, alquilamino, metoxi, hidroxí, e são chamados auxocromos.

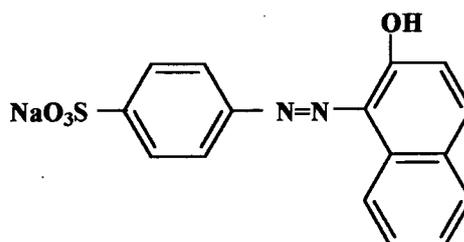
A intensidade de absorção depende de dois fatores, a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a passagem de elétrons do estado fundamental para o estado excitado, e a polaridade do estado excitado. As transições de baixa polaridade são chamadas de “transições proibidas” e tem uma absorvidade molar no máximo de absorção ($\epsilon_{\text{máx.}}$) menores que 10^3 e apresentam nenhuma ou fraca coloração, para valores de $\epsilon_{\text{máx.}} > 10^4$ a absorção é bastante intensa e os compostos são de cores intensas. O brilho depende do comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. A energia, probabilidade e distribuição das transições eletrônicas são, por uma longa extensão, governadas pela constituição química das moléculas. A constituição química também determina outras propriedades de um corante, tais como a especificidade do corante por um determinado substrato, e as propriedades de um tingimento rápido, produzido pela aplicação do corante no substrato. Um grande número de corantes, com propriedades bastante diferenciadas, é necessário por causa da grande variedade de materiais para ser colorido, e o seu uso diversificado^{7,15}.

3.1 - Classificação Dos Corantes

Os corantes são classificados pelo Color Index (CI) de acordo com a classe química, com um número, e de acordo com seu uso e aplicação com um nome.

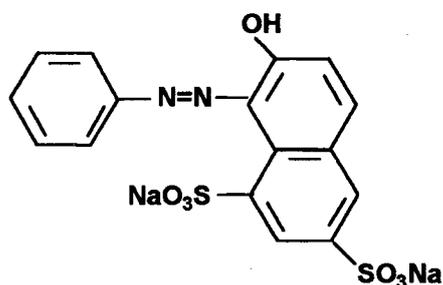
3.1.1.- Corantes Ácidos

São corantes aniônicos solúveis em água para aplicação em nylon, lã, seda e acrílico e tingimento de papel, couro, alimentos e cosméticos. São chamados corantes ácidos por serem todos sais de ácidos orgânicos em que o ânion é o componente colorido. São fabricados como sais de sódio, porque os corantes ácidos livres são mais difíceis para isolar, são higroscópicos, dificultando o acondicionamento e armazenamento. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona e triarilmetano, xanteno, nitro, quinolina, e ftalocianinas. O primeiro corante ácido contendo grupo azo foi publicado em 1876, e foi preparado pelo acoplamento do ácido sulfônico diazotizado com β -naftol, e é conhecido como alaranjado II (Cl. ácido orange 7)⁷, ilustrado na estrutura 4.

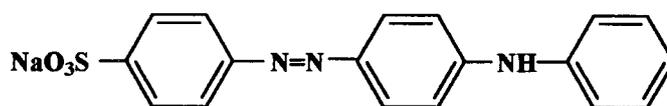


Estrutura 4. Alaranjado II

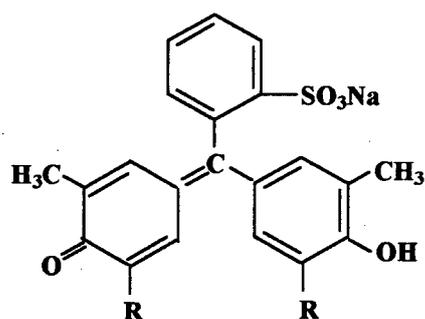
Dessa classe de corantes utilizamos, para realizar nosso trabalho o ALG, ALIV e ALX, ilustrados nas estruturas 5, 6 e 7.



Estrutura 5. ALG



Estrutura 6. ALIV

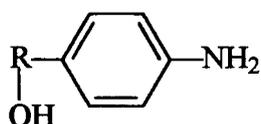


Estrutura 7. ALX

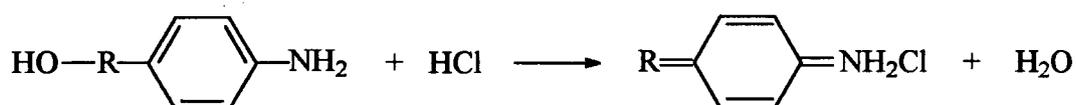
3.1.2.- Corantes Catiônicos

São corantes para aplicação em acrílico modificado, nylons modificados, poliésteres modificados e papel. Esses corantes são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução. As principais classes

químicas são azo, antraquinona, triarilmetano, metina, triazina, oxima, acridina e quinolina. Alguns corantes catiônicos mostram atividade biológica e são usados na medicina como antissépticos^{7,15}. Muitos corantes dessa classe têm a forma geral:



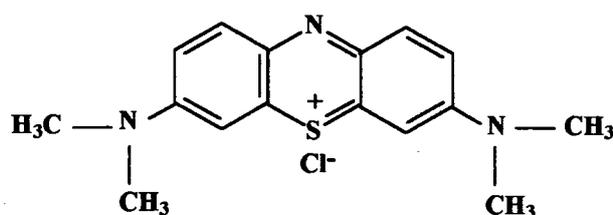
Eles podem formar sais como o apresentado abaixo



onde *R* pode ser um grupo alquila.

Os corantes catiônicos são comercializados como sais, usualmente cloretos ou então oxalatos ou sais duplo de cloretos de zinco.

Dessa classe de corantes foi utilizado em nosso trabalho o AZM, estrutura 8, pertencente à classe das triazinas. É um corante orgânico muito utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e anti-séptico, empregado ainda na verificação do nível de bactérias do leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, também usado como fotossensibilizadores e indicador redox^{7,16}.

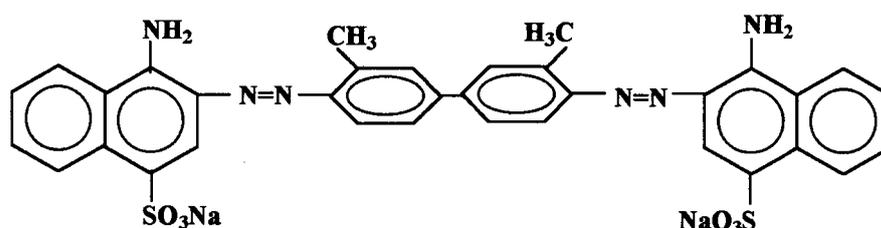


Estrutura 8. AZM.

3.1.3.- Corantes Diretos

São corantes aniônicos solúveis em água, ligam-se às fibras por interações de van der Waals e precisam ser fixadas nelas por tratamentos especiais. Diferem dos corantes ácidos e básicos porque apresentam alta afinidade por fibras celulósicas. Adsorvem na superfície externa e difundem pelos canais capilares das fibras. O processo de adsorção continua até que o equilíbrio entre o corante em solução e aquele na fibra se estabeleça.

A maioria desses corantes são os azo sulfonados, similares na constituição aos corantes ácidos, não existindo uma clara diferença entre as duas classes^{7,16}. Um exemplo desta classe de corantes é o vermelho do congo, estrutura 9.

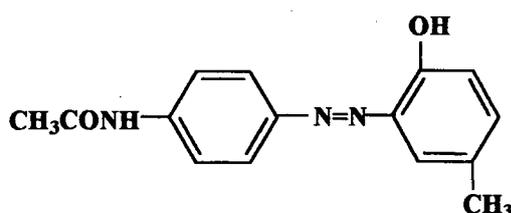


Estrutura 9. Vermelho do congo

3.1.4.- Corantes Dispersos

São corantes não iônicos insolúveis em água para aplicação em fibras hidrofóbicas de dispersão aquosa. São usadas sobre poliéster, nylon, diacetato de celulose, triacetatos de celulose e fibras acrílicas.

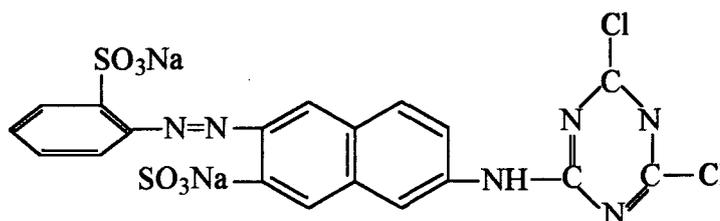
Devido ao seu uso em materiais sintéticos, são a classe de corantes que cresce mais rapidamente em número e tonalidade. Um método de aplicação desenvolvido recentemente, em que os corantes são impressos no papel e subseqüentemente transferidos para a fibra por processos de vapor-seco, representa um novo e importante uso para membros seletivos dessa classe^{7,16}. Um exemplo de corante dessa classe é o C.I. disperso amarelo 3, estrutura 10.



Estrutura 10. Disperso amarelo 3

3.1.5.- Corantes Reativos

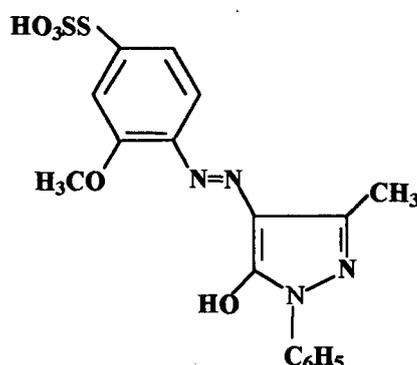
São corantes solúveis em água, e formam ligações covalentes com a fibra, usualmente algodão, lã, ou nylon, através de uma reação alcalina. Essa classe de corantes possui a vantagem de suas estruturas químicas serem bastante simples. A principal classe química dos corantes reativos são azo, antraquinona e ftalocianina. Tais corantes são os mais utilizados hoje em dia pela indústria têxtil^{7,16}. Tomemos como exemplo o corante C.I. Reativo laranja 1, estrutura 11.



Estrutura 11. Reativo alaranjado 1.

3.1.6.- Corantes de Enxofre

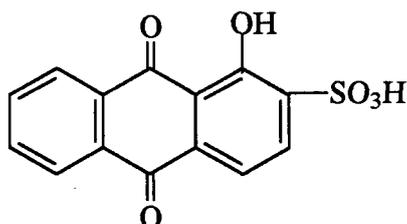
São insolúveis em água. Antes da aplicação são reduzidos com hidrossulfito de sódio e posteriormente são oxidados, convertendo-se nos corantes insolúveis originais. Numericamente este é um grupo relativamente pequeno. A principal característica dessa classe de corantes é que eles contêm enxofre ligado. Esses corantes têm sido utilizados cada vez menos, por apresentarem resíduos altamente poluentes^{7,16}. Um exemplo de corante desta classe é mostrado na estrutura 12.



Estrutura 12. Dicolite brilhante alaranjado 3G .

3.1.7.- Corantes à Cuba

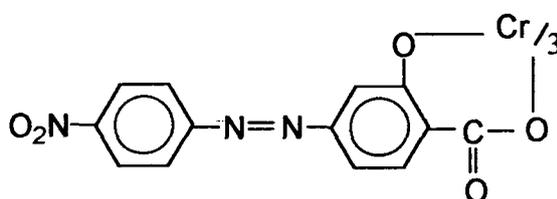
São corantes insolúveis em água, principalmente aplicados em fibras celulósicas como sais leuco-solúveis com posterior redução em meio alcalino, usualmente com hidrossulfito de sódio. Em seguida as formas leuco são adsorvidas sobre a celulose e reoxidadas em presença de ar para um pigmento colorido insolúvel dentro das fibras. A classe química principal dos corantes à cuba são antraquinona e índigos^{7,16}. Exemplo de corante derivado da antraquinona, C.I. Violeta pigmento S, está representado na estrutura 13.



Estrutura 13. C. I. violeta S

3.1.8.- Corantes Mordentes

São corantes que podem se complexar com óxidos metálicos para formar pigmentos insolúveis^{7,16}. Um exemplo dessa classe de corantes é o Mordente Alaranjado 1, representado na estrutura 14.



Estrutura 14. Mordente alaranjado 1

3.2 - Toxicologia dos Corantes

Corantes sintéticos representam um grande grupo de substâncias orgânicas e praticamente fazem parte do nosso cotidiano, podendo causar efeitos indesejáveis não só para o meio ambiente como também para o homem. Para minimizar os possíveis danos causados pela produção e aplicação dos corantes, foi fundada em 1974 uma associação ecológica e toxicológica das indústrias fabricantes de corante, ETAD, que controla as das fabricações de corantes orgânicos sintéticos e pigmentos e avalia os riscos causados por eles, com respeito aos efeitos crônicos na saúde humana.

A ETAD regulamenta e publica artigos sobre a toxicidade dos corantes e intermediários, sobre os riscos no uso e manuseio¹⁶.

Um levantamento severo da toxicidade oral, medido por 50% de dose letal (LD_{50}), demonstrou que de 4461 corantes testados, somente 44 tiveram uma $LD_{50} < 250 \text{ mg.Kg}^{-1}$, mas 3669 não exibiram toxicidade ($LD_{50} > 5 \text{ g.Kg}^{-1}$). A avaliação desses corantes pela classificação química demonstrou que entre os mais tóxicos estão os diazos e os corantes catiônicos. Pigmentos e corantes à cuba têm uma toxicidade baixa, provavelmente por serem muito pouco solúveis em água e em sistemas lipofílicos.

Os possíveis riscos crônicos dos corantes tóxicos e seus intermediários são carcinogenicidade e alergias¹⁶.

CAPÍTULO IV - PROCESSO DE ADSORÇÃO

Quitina tem sido empregada como adsorvente de uma variedade de substratos. Lord¹⁷, estudou adsorção de DDT e seus análogos, Hackman¹⁸ investigou a adsorção de proteínas, Yang e Zall¹⁹ estudaram a adsorção de vários íons metálicos. Giles et al²⁰ investigaram a adsorção de espécies iônicas aromáticas, corantes azo sulfonados e ácidos inorgânicos e orgânicos. Takeda e Tomida²¹ empregaram a quitina em cromatografia de camada delgada para separação de fenóis e aminoácidos. Muzzarelli e Isolatti²² estudaram a remoção de acetato de metilmercúrio e vários íons metálicos. McKay et al²³ estudaram em detalhes a adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 158, mordente amarelo 5 e direto vermelho 24 sobre a quitina e determinaram cinética, mecanismo e o equilíbrio envolvido no processo.

O estudo da adsorção ⁵ é importante para vários processos físico-químicos e para o entendimento de fenômenos como coloração de material têxtil, catálise heterogênea, clarificação e despoluição de efluentes industriais²⁴. Ao se realizar um estudo de adsorção, temos que levar em consideração três tipos de mecanismo: adsorção por formação de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligação eletrostática entre íons (adsorção física) e adsorção por formação de autênticas ligações químicas (adsorção química), que se caracterizam pelos calores liberados ou absorvidos durante o processo de adsorção.

Os processos de adsorção mais freqüentemente empregados consistem na medida da relação entre a concentração do soluto na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa. Essas medidas se realizam a temperatura constante e os resultados são representados graficamente pelas isotermas de adsorção. As isotermas descrevem a capacidade de adsorção

do adsorvente, seleção do adsorvente mais adequado, quantidades requeridas do adsorvente no processo, bem como uma avaliação teórica das isotermas e interpretações termodinâmicas, tal como calor de adsorção^{24,25}.

O primeiro modelo de isoterma foi proposto por Langmuir em 1916 e é conhecido como isoterma de adsorção de Langmuir, que prevê adsorção em monocamada para superfícies contendo número finito de sítios de adsorção e, além disso, assume que as moléculas do soluto somente interagem com os sítios de adsorção. O significado dessas suposições é que o máximo de adsorção ocorre para uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente^{24,25}.

A expressão de Langmuir para o processo de adsorção pode ser representada:

$$Y_s = \frac{n^s b c_s}{1 + b c_s}$$

onde Y_s é o número de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente, n^s expressa o número de moles de sítios de adsorção por grama de material adsorvente (saturação do soluto na superfície do adsorvente), c_s é a concentração de soluto na solução e b é a constante de adsorção de Langmuir.

O processo de adsorção sólido-líquido é mais difícil de interpretar teoricamente que o correspondente processo de adsorção sólido-gás, pois pode ocorrer a adsorção do solvente na superfície do adsorvente.

Consideremos um sistema com dois componentes, não levando em consideração as moléculas do solvente. Uma curva pode ser ilustrada a partir da concentração do soluto na fase sólida, Y_s , como função da concentração do soluto na fase líquida, C_s .

Uma adsorção positiva no sistema sólido-líquido representa a remoção do soluto da solução e sua concentração na fase sólida é tal que,

num determinado tempo, permanece em equilíbrio dinâmico com a concentração do soluto em solução.

A figura 1 ilustra um modelo de isoterma de adsorção.

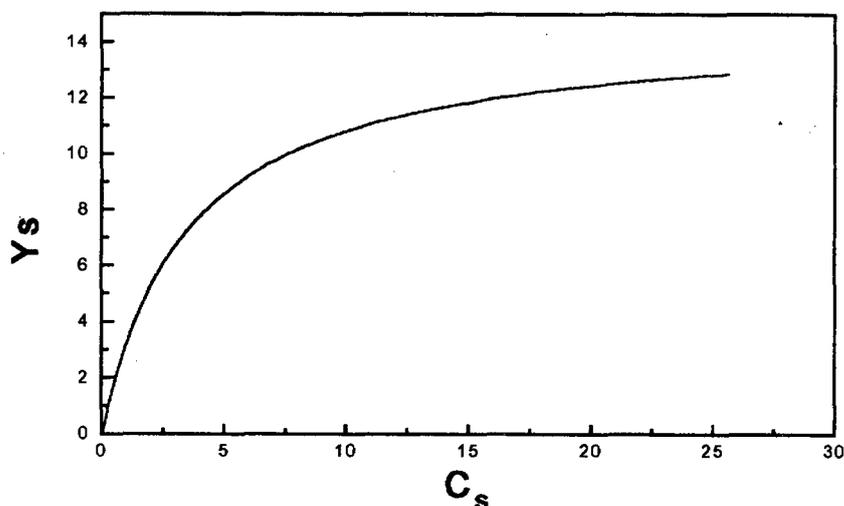


Figura 1. Isotherma de adsorção.

A parte inicial da isoterma quase reta indica que, nessa região a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Nessa região existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente, ainda livres. A parte quase horizontal corresponde a valores elevados de concentrações. Nessa região a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorvivo. A quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução.

A parte central da isoterma, corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente.

Para o sistema quitina-corante estudado neste trabalho a expressão de Langmuir foi representada pela equação.

$$\{QC\} = \frac{C_m \cdot K \cdot [C]}{1 + K \cdot [C]} \quad (1)$$

onde $\{QC\}$ é igual à quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de quitina, C_m é a quantidade máxima de corante adsorvido em miligramas por grama de quitina, K é a constante de adsorção de Langmuir, $[C]$ é a concentração de equilíbrio em miligramas por litro de corante.

Os parâmetros de adsorção são determinados transformando a isoterma de Langmuir, equação 1 para sua forma linear²⁶. A tabela 3 apresenta as diferentes formas de linearização da isoterma.

Tabela 3: Transformações lineares da isoterma de Langmuir

Regressão Linear	Gráfico	Parâmetros
(1) $1/\{QC\} = 1/C_m + (1/KC_m)[C]$	$1/\{QC\}$ vs $1/[C]$	$K = \text{intercep.}/\text{coef.ang.}$ $C_m = 1/\text{intercep.}$
(2) $[C]/\{QC\} = 1/KC_m + ([C]/C_m)$	$[C]/\{QC\}$ vs $[C]$	$K = \text{coef.ang.}/\text{intercep.}$ $C_m = 1/\text{coef. ang.}$
(3) $\{QC\} = C_m - (1/K).(\{QC\}/[C])$	$\{QC\}$ vs $\{QC\}/[C]$	$K = -1/\text{coef. ang.}$ $C_m = \text{intercep.}$
(4) $\{QC\}/[C] = KC_m - K\{QC\}$	$\{QC\}/[C]$ vs $\{QC\}$	$K = -\text{coef. ang.}$ $C_m = -\text{intercep.}/\text{coef. ang.}$

A escolha da melhor transformação é feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, melhor coeficiente de correlação linear (r).

De acordo com McKay et al²³, a constante de equilíbrio de adsorção, K_L , pode ser determinada a partir da capacidade máxima e da constante de Langmuir, segundo a equação.

$$K_L = C_m \cdot K \quad (2)$$

assim a equação 1 torna-se.

$$\{QC\} = \frac{K_L \cdot [C]}{1 + \left(\frac{K_L}{C_m \cdot [C]} \right)} \quad (3)$$

4.1 - Calor de Adsorção

Na maioria dos processos de adsorção existe desprendimento de calor, e portanto ΔH é negativo. A necessidade de que ΔH seja negativo, é consequência, em geral, do fato de que a entropia da camada adsorvida é menor que a da solução, portanto ΔS é invariavelmente negativo. Então, para que o processo seja espontâneo, isto é, ΔG negativo, o valor de ΔH deve ser negativo e maior que o valor de $T\Delta S$. Da termodinâmica temos que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ^{25,27}.

Numa adsorção física os valores do calor desprendido são normalmente inferiores a -10kcal/mol (comparáveis aos calores de vaporização), e como a adsorção física pode dar origem à adsorção de múltiplas camadas, os calores dependem mais da natureza da solução do que do sólido adsorvente²⁷.

Por outro lado, se a adsorção for química, os valores do calor de adsorção são superiores a -25 kcal/mol, que são comparáveis aos calores de reações químicas normais²⁷.

O calor de adsorção pode ser obtido utilizando a equação de Clausius-Clapeyron,

$$K_L = A \exp(-\Delta H/RT) \quad (4)$$

Logaritmando a equação 4 obtêm-se:

$$\log K_L = \log A - \Delta H / 2,303 RT \quad (5)$$

Construindo o gráfico de $\log K_L$ versus $1/T$, o coeficiente angular fornece então o valor de ΔH .

Neste trabalho foi determinado somente o calor de adsorção do corante alaranjado G e alaranjado IV, pois foram os únicos em que a adsorção foi dependente da temperatura.

CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL

5.1- Equipamentos

O espectro de infravermelho foi obtido em pastilha de KBr num espectrofotômetro Perkin Elmer IV/TF modelo 16 PC.

Amostras de quitina foram submetidas a análise elementar para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio no polímero, empregando um aparelho Perkin Elmer modelo 2400.

As determinações analíticas dos corantes em solução foram realizadas com um espectrofotômetro UV-Vis Hitachi modelo U-3000 e um espectrofotômetro digital modelo 724 CV, nos respectivos $\lambda_{\text{máx}}$ dos corantes.

As medidas de pH no processo de adsorção foram efetuadas num pH metro Testa modelo TPH - 2.

5.2 - Reagentes e Soluções

As soluções estoque 1000 mg.L⁻¹ de AZM (Synth), ALG (Synth), ALIV (Sigma) e ALX (Vetec), todos de grau analítico, foram preparadas dissolvendo uma quantidade adequada dos corantes em água destilada e estocadas em frascos escuros.

As curvas analíticas na faixa de 0,2 - 25,0 mg.L⁻¹ dos corantes foram preparadas a partir da solução estoque .

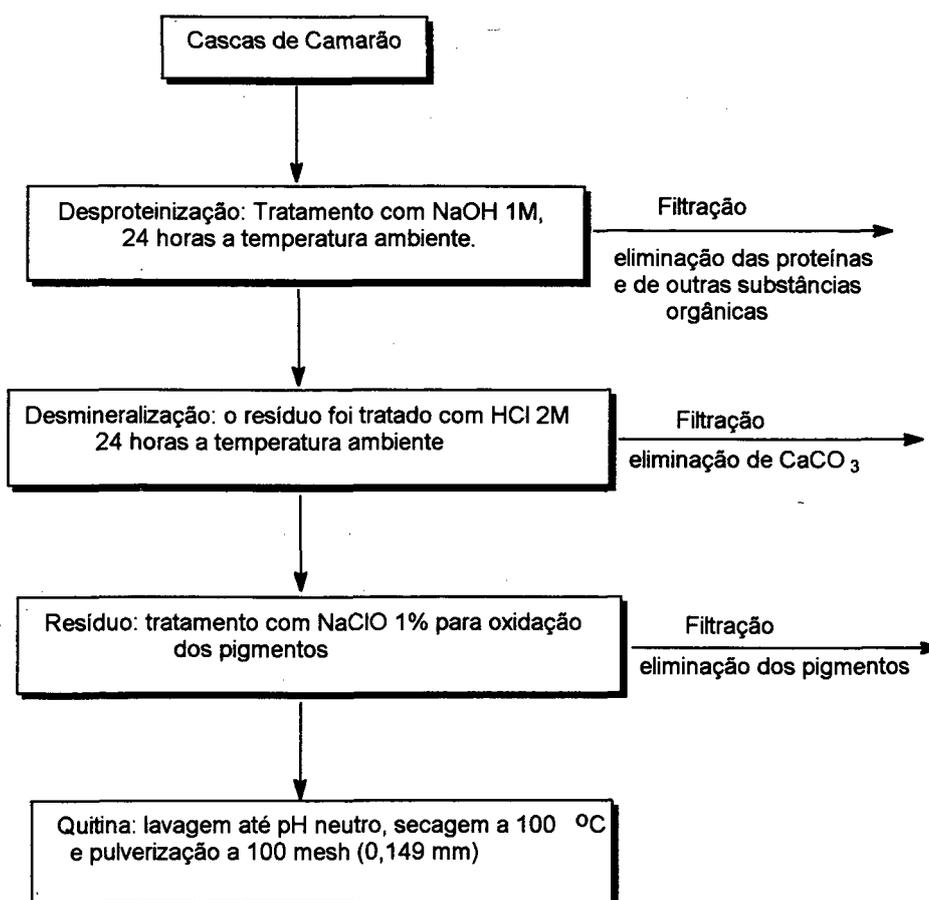
Soluções na faixa de concentração de 5,0 - 100,0 mg.L⁻¹ foram empregadas para o estudo de adsorção.

Soluções de HCl e NaOH (Synth), 0,1; 1,0 e 2,0 M foram empregadas para ajustar e estudar o efeito do pH no processo de adsorção.

Soluções tampões de acetato de sódio (Vetec) 0,100 M e pH = 4,0, Trishidroxiaminometano (Vetec) 0,100 M pH = 7,8 foram preparadas a partir de seus sais e os pHs foram ajustados com HCl ou NaOH 0,100 M e empregadas para obtenção das isotermas num pH constante.

5.3 - Extração da Quitina

A quitina foi extraída de exoesqueleto de camarão com NaOH 1M durante 24 horas. Este processo foi repetido com álcali por três vezes. O material foi lavado com água até pH neutro e então foi feita a desmineralização com HCl 2 M a temperatura ambiente. Os pigmentos foram oxidados com NaClO 1% p/v e após a lavagem o material foi seco a 100 °C.^{28,29} O processo de extração é ilustrado no esquema abaixo:



5.4- Espectro Vibracional no Infravermelho

A figura 2 ilustra o espectro no infravermelho da quitina. Amidas secundárias no estado sólido geralmente apresentam estiramento C=O (amida I) próximo de 1640 cm^{-1} . No espectro da quitina, duas bandas intensas são encontradas próximo desta frequência, uma em 1662 cm^{-1} e outra em 1626 cm^{-1} . É possível que a banda em 1626 cm^{-1} seja originada do modo vibracional, envolvendo a forma enólica da amida²⁸. Uma mistura de dois modos vibracionais origina a banda em 1558 cm^{-1} , o modo vibracional N-H no plano de estiramento C-N. A banda em 1314 cm^{-1} aparece a banda da amida III, característica das ligações CN e CH₂. Em 1380 cm^{-1} é atribuída a deformação simétrica do CH₃. As bandas de absorção na região do espectro de 1000 à 1100 cm^{-1} originam o estiramento vibracional C-O dos álcoois primários. As bandas de absorção na região de 3500 cm^{-1} são muito intensas e largas devido a vibrações de estiramento do grupo OH e da água, e a banda em 2890 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H³⁰⁻³³.

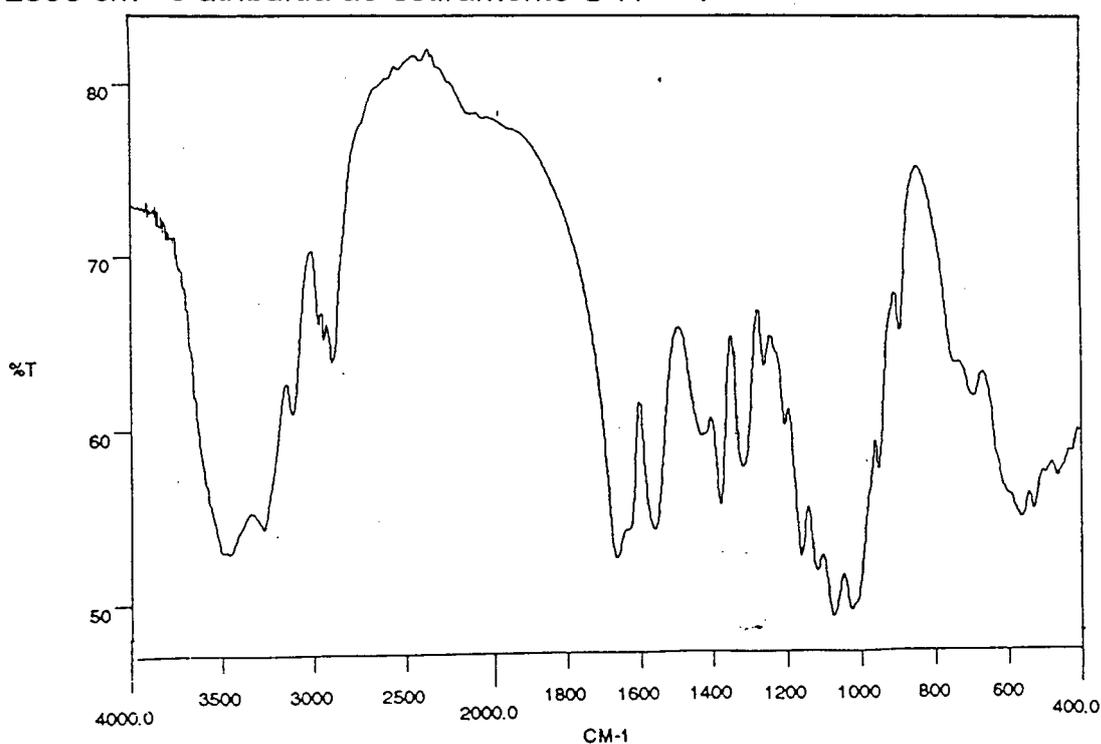
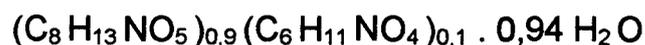


Figura 2. Espectro no Infravermelho da quitina.

5.5- Análise Elementar da Quitina

A partir da microanálise foram determinados os teores de C, H e N na quitina. Com essas informações, foi possível obter a fórmula provável da quitina e seu conteúdo de água.



Os dados da microanálise da quitina são ilustrados na tabela 4.

Tabela 4. Microanálise da quitina

Valores encontrados			Valores calculados		
% C	% H	% N	% C	% H	% N
43,72	6,70	6,05	43,45	6,86	6,48

5.6- Espectros UV-Vis dos Corantes

A figura 3 ilustra os espectros UV-Vis dos corantes AZM, ALG, ALIV e ALX. Seus respectivos $\lambda_{m\acute{a}x}$ determinados a partir dos espectros foram 664, 476, 443 e 433 nm, respectivamente.

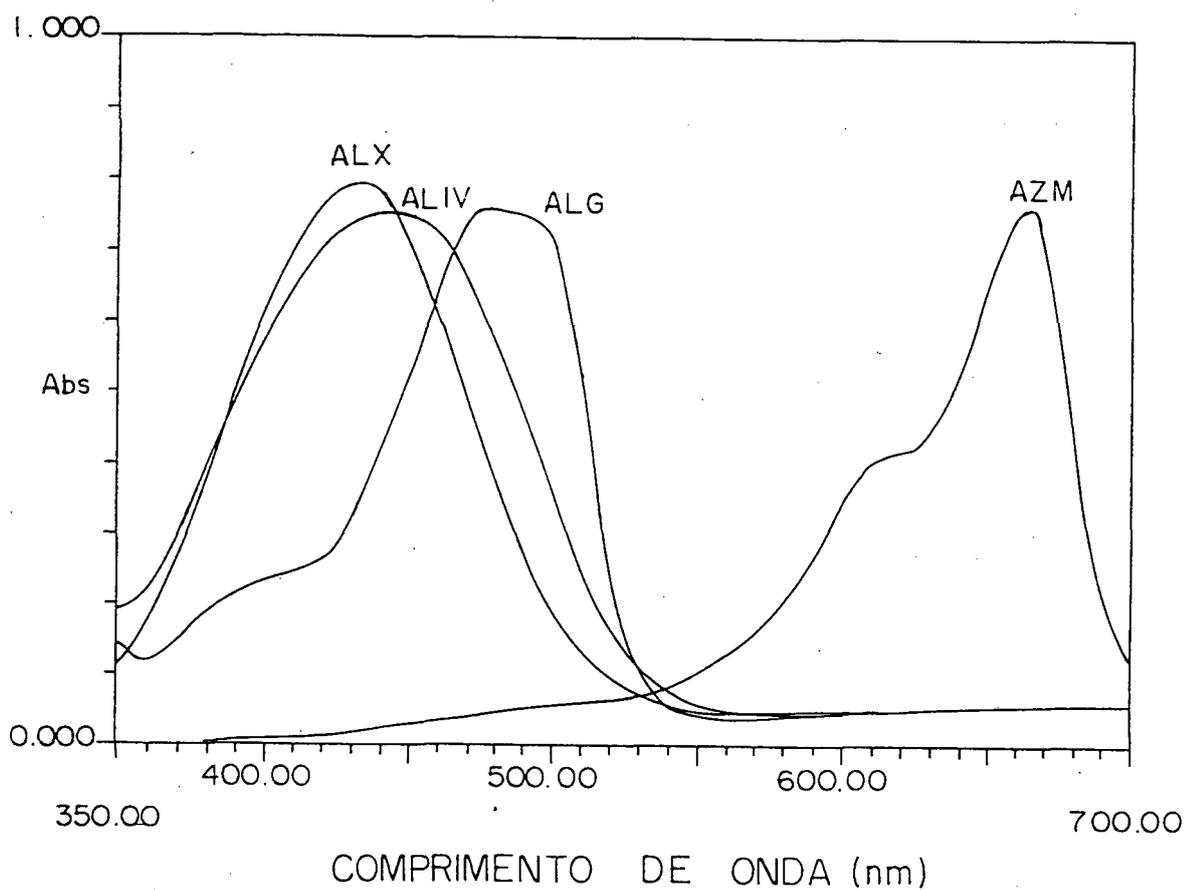


Figura 3. Espectros UV-Vis dos corantes, AZM, ALG, ALIV e ALX

5.7-Dependência do pH na Adsorção dos Corantes pela Quitina

Para o estudo da dependência do pH, 100 mg do polímero foram colocados num frasco cônico, próprio para adsorção, com 25 mL de solução 25 mg.L⁻¹ de azul de metileno. O efeito do pH na adsorção foi estudado na faixa 1,0 a 12,0 e o pH foi ajustado para o valor desejado com HCl ou NaOH 0,1; 1,0 e 2,0 M. O frasco foi fechado e colocado num banho termostatizado a 25,0 ± 0,5 °C, durante 2 horas.

O efeito do pH na adsorção dos outros corantes, seguiu o mesmo procedimento anterior, mudando apenas as concentrações: 5,0 mg.L⁻¹ (ALG), 100,0 mg.L⁻¹ (ALIV) e 100,0 mg.L⁻¹ (ALX).

Após o tempo de contato, os sobrenadantes foram separados da fase sólida por centrifugação e as concentrações dos corantes em solução foram determinadas a partir das respectivas curvas analíticas.

As quantidades dos corantes adsorvidos foram determinados pela equação:

$$\{QC\} = \frac{(C_o - C_f) V}{W} \quad (6)$$

onde, $\{QC\}$ é a quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1}), C_o é a concentração inicial de corante na solução (mg.L^{-1}) C_f é a concentração final de corante na solução (mg.L^{-1}), V é o volume da solução em mililitros (mL) e W é a massa de quitina em gramas.

5.8 - Cinética de Adsorção

O tempo necessário para o sistema sólido-líquido atingir o equilíbrio foi determinado colocando 1,0 g de quitina em 500 mL de solução do corante AZM 25 mg.L^{-1} num reator a $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempos de 5, 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 300 minutos, centrifugadas, e as concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis, a partir das curvas analíticas. As quantidades de corante adsorvido foram calculadas pela equação (6).

O mesmo procedimento foi empregado para os corantes ALG, ALIV e ALX, sendo que suas concentrações foram de 100,0 a 5,0 e $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

5.9- Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método da batelada, empregando 100 mg de quitina, 25 mL de solução dos corantes no intervalo de concentração de 0,0 - 20,0 mg/L e tamponadas no pH ótimo de adsorção. Essas soluções foram agitadas num banho termostaticado a $25,0 \pm 0,5$ °C até alcançar o equilíbrio de adsorção. O polímero foi separado por centrifugação e a quantidade de corante adsorvido foi determinado por espectrofotometria de UV-Vis.

5.10- Afinidade Cromatográfica dos Corantes

Uma coluna cromatográfica de vidro (1,1 cm de diâmetro x 15 cm de comprimento), foi empacotada com 1,0 g de quitina de 40-60 mesh.

Soluções dos corantes de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ foram preparadas a partir da solução estoque 1000 mg.L^{-1} e introduzidas na coluna. Alíquotas de 100,0 mL foram recolhidas e as quantidades de corante adsorvido foram obtidos a partir da leitura de absorvância destas soluções e empregando a curva analítica.

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1- Influência do pH na Adsorção dos Corantes pela Quitina

As figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam os resultados experimentais relativos ao equilíbrio de adsorção em função do pH.

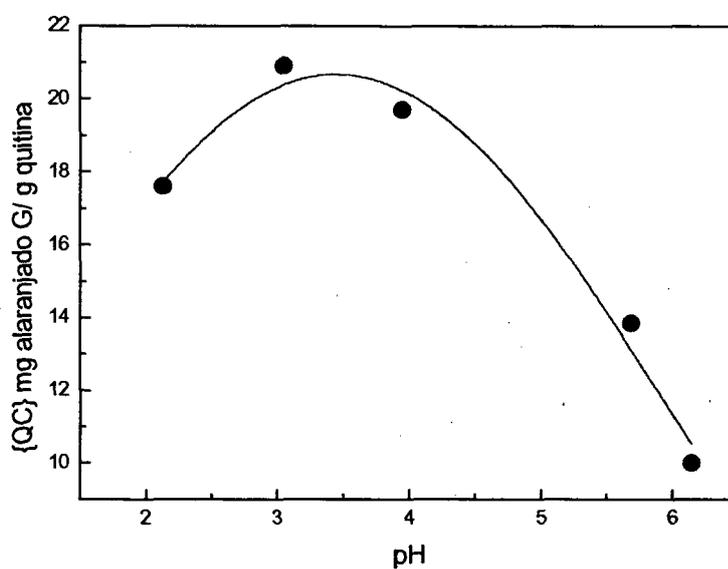


Figura 4. Efeito do pH na adsorção do ALG pela quitina a $25,0 \pm 0,5$ ° C, $[C] = 100,0$ mg.L⁻¹.

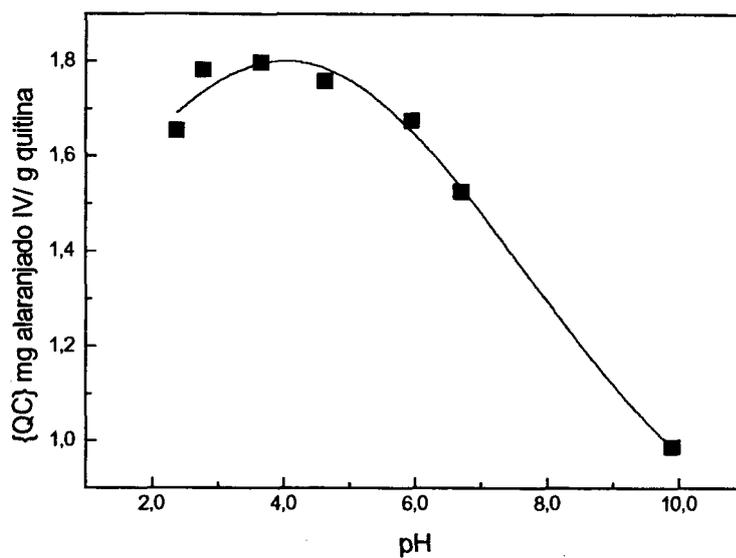


Figura 5. Efeito do pH na adsorção do ALIV pela quitina a $25,0 \pm 0,5$ ° C, $[C] = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

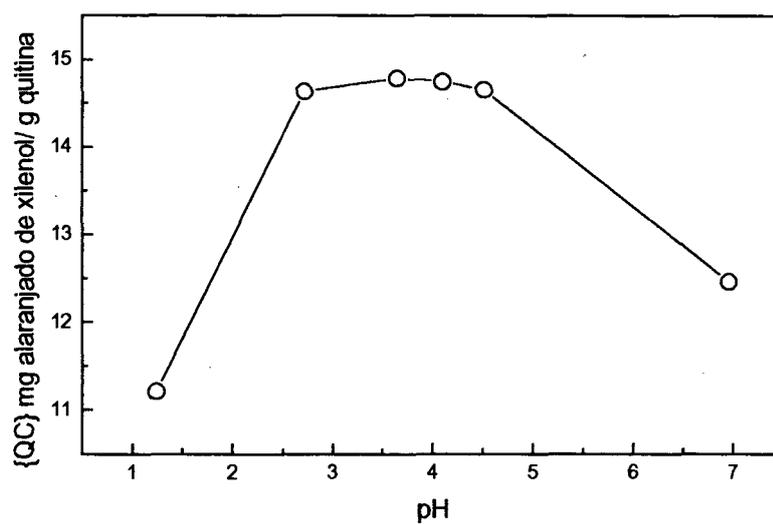


Figura 6. Efeito do pH na adsorção do ALX pela quitina a $25,0 \pm 0,5$ ° C, $[C] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$.

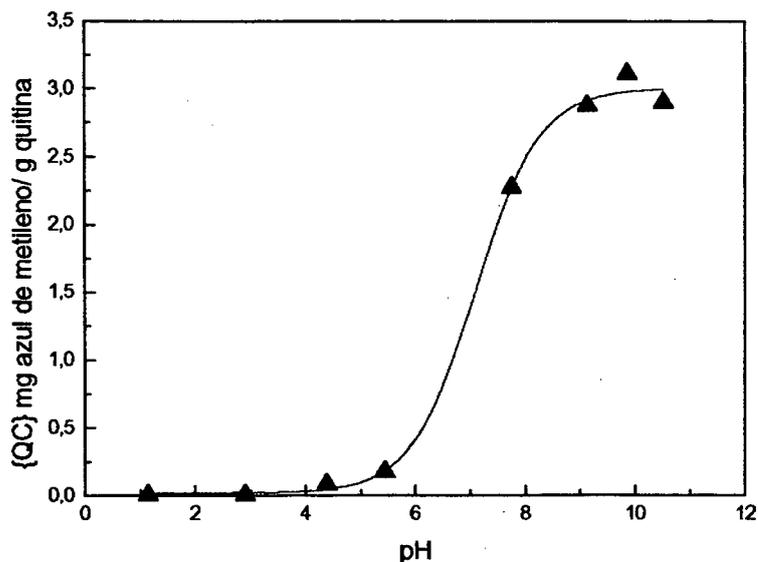
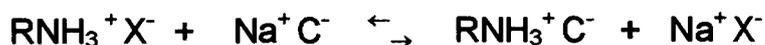


Figura 7 .Efeito do pH na adsorção do AZM pela quitina a $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ \text{C}$, $[C] = 25,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

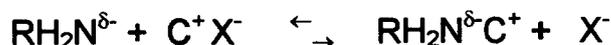
Os resultados mostram que a capacidade de adsorção dos corantes pela quitina é dependente do pH. A quitina possui grupos funcionais **OH**, **NHCOCH₃** e **NH₂**. Nas condições utilizadas os grupos hidroxila não são sítios ativos para adsorção, por se encontrarem altamente hidratados.

A adsorção de corantes aniônicos pela quitina em meio ácido pode ser representado pela reação:



Onde $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$ é a quitina com seu contra-íon, $\text{Na}^+ \text{C}^-$ é o corante aniônico, $\text{RNH}_3^+ \text{C}^-$ é o corante adsorvido e $\text{Na}^+ \text{X}^-$ é o sal formado.

Para o corante catiônico a adsorção pode ser representada pela equação:



Os resultados mostraram para os corantes aniônicos ALG, ALIV e ALX, uma tendência de maior adsorção em pH ácido na faixa de 3-4. Em pH abaixo de 2, os ânions em solução competem com os ânions do corante e a adsorção diminui. Em pH alcalino a adsorção também diminui porque os grupos aminos do polímero estão desprotonados.

A maior adsorção do corante catiônico AZM ocorreu em pH alcalino. Nessas condições, os grupos amino do polímero estão desprotonados, portanto apresentam um par de elétrons livre na cadeia polimérica formando sítios básicos. A interação deles com o sítio ácido do corante aumenta, o que é observado em pH maior que 7.

6.2 - Efeito do Tempo de Contato na Adsorção dos Corantes pela Quitina

Uma série de experimentos de tempo de contato foram conduzidos com os quatro corantes e a quitina, com o objetivo de determinar o tempo necessário para estabelecer o equilíbrio de adsorção entre o corante em solução e a quitina. Os resultados obtidos são ilustrados nas figuras 8 e 9.

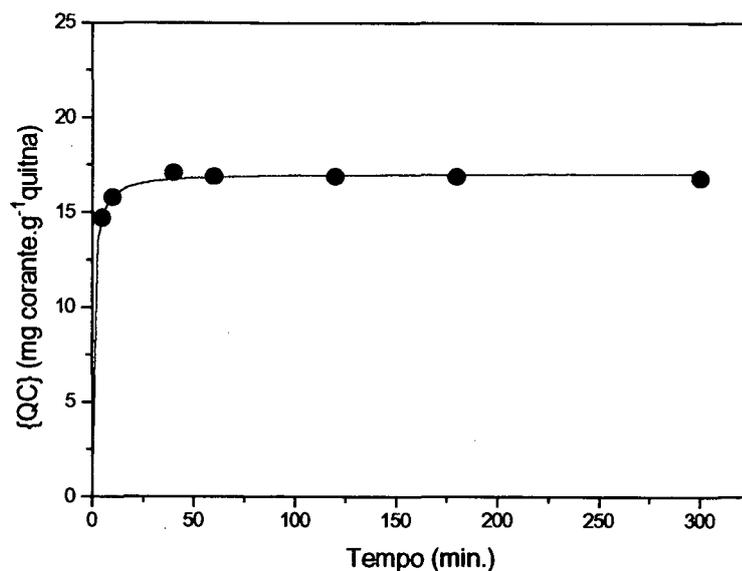


Figura 8. Quantidade adsorvida de corante versus tempo de contato com a quitina. $25,0 \pm 0,5$ ° C; [ALG]= 100 mg.L^{-1} , tampão de acetato pH 4,0.

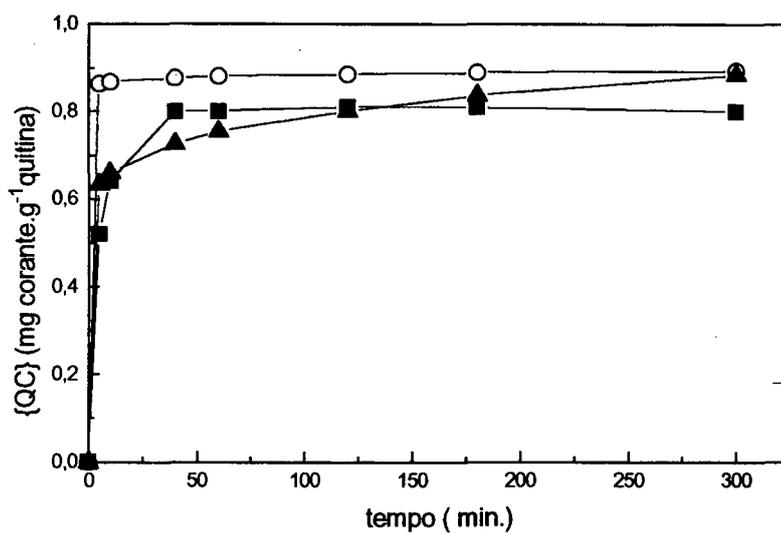


Figura 9. Quantidade adsorvida de corante versus tempo de contato com a quitina; $25,0 \pm 0,5$ ° C; ■: [ALIV] = 5 mg.L^{-1} , tampão de acetato pH = 4,0; ▲: [AZM] = 25 mg.L^{-1} , tampão tris pH = 7,7; O: [ALX] = $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$, tampão de acetato pH = 4,3.

Os resultados obtidos mostraram que o tempo de contato requerido para alcançar o equilíbrio na adsorção do ALX foi extremamente rápido em torno de 10 minutos. Para o ALIV e ALG, o tempo requerido foi de 60 minutos, enquanto o AZM apresentou um equilíbrio de adsorção mais lento de 180 minutos.

A quitina é considerada um material poroso. Durante o processo de adsorção dos corantes, existem basicamente três estágios envolvidos: transporte do corante até a superfície externa da quitina, difusão do corante nos poros do adsorvente e adsorção na superfície interna do adsorvente. Em geral, o último estágio é relativamente rápido, quando comparado com os outros dois. A resistência externa, primeiro estágio, pode ser pequena se a agitação da solução for suficientemente alta. Portanto a etapa determinante da velocidade de adsorção é controlada pela difusão do corante nos poros do adsorvente.

6.3 - Isotermas de Adsorção

A figura 10 mostra a curva da quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio para adsorção do ALG pela quitina.

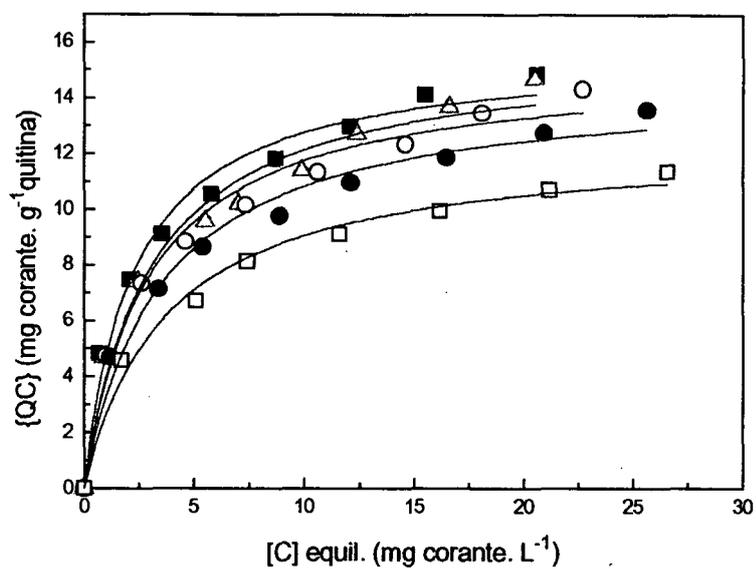


Figura 10. Efeito da temperatura na adsorção de ALG pela quitina: ■ $11,0 \pm 0,5$ °C; Δ $25,0 \pm 0,5$ °C; \circ $29,0 \pm 0,5$ °C; \bullet $40,0 \pm 0,5$ °C; \square $60,0 \pm 0,5$ °C, tampão acetato pH = 4,0 e tempo de contato 60 minutos.

A figura 11 apresenta a curva da quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio para adsorção do ALIV pela quitina.

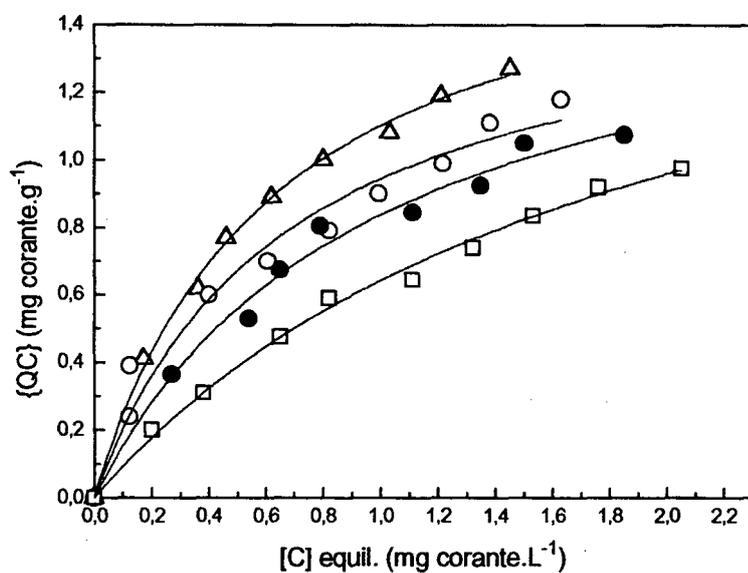


Figura 11. Efeito da temperatura na adsorção de ALIV pela quitina: Δ $25,0 \pm 0,5$ °C; \circ $35,0 \pm 0,5$ °C; \bullet $45,0 \pm 0,5$ °C; \square $53,0 \pm 0,5$ °C, tampão de acetato pH = 4,0 e tempo de contato 60 minutos.

A figura 12 ilustra a curva da quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio para adsorção do AZM pela quitina.

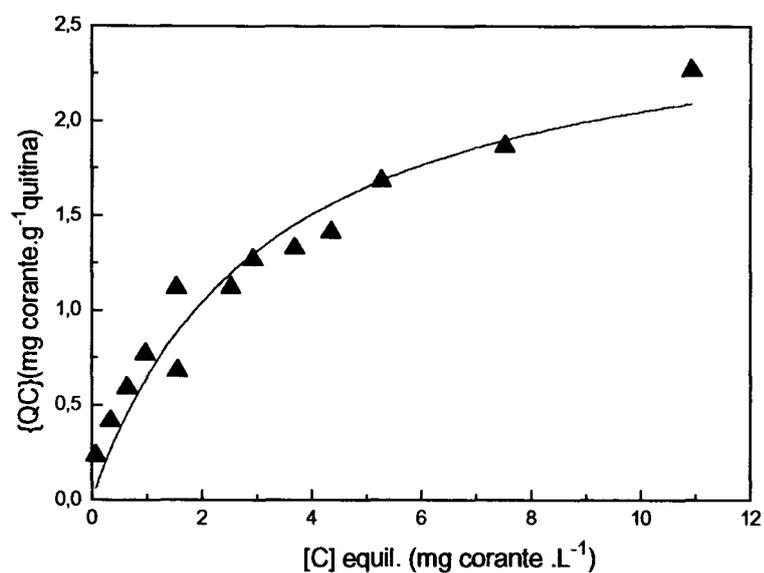


Figura 12. Isotherma de adsorção de AZM pela quitina, $25,0 \pm 0,5$ ° C, tampão tris pH = 7,7, tempo de contato 180 minutos.

A figura 13 mostra a curva da quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio para adsorção do ALX pela quitina.

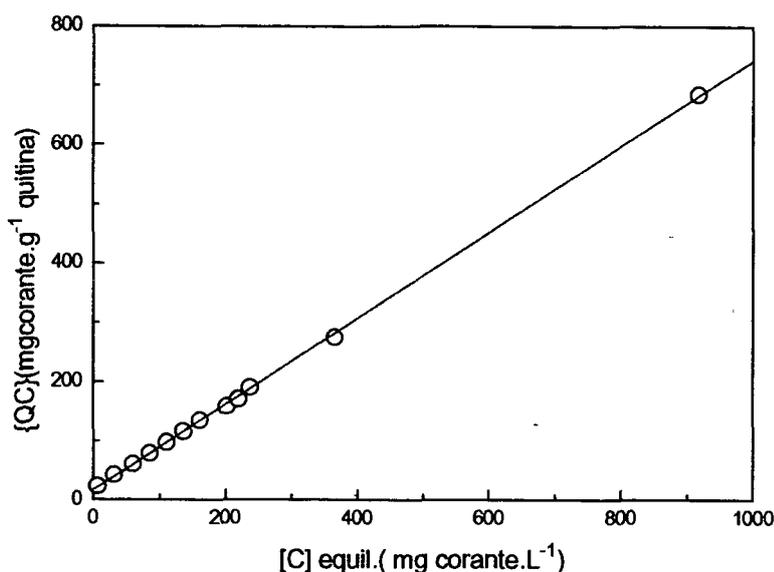


Figura 13. Isoterma de adsorção de ALX pela quitina, $25,0 \pm 0,5$ ° C, tampão de acetato pH = 4,3, tempo de contato 1 hora.

Os parâmetros de adsorção de Langmuir são normalmente estimados por regressão linear. A isoterma de Langmuir pode ser linearizada pelo menos de quatro maneiras diferentes (tabela 3). Dependendo da linearização escolhida, obtêm-se estimativas diferentes dos valores dos parâmetros; isto é ocasionado porque, dependendo da forma que a isoterma é linearizada, a distribuição de erros muda para melhor ou pior. A escolha da melhor transformação tem sido discutida na literatura bioquímica, onde equações análogas às isotermas são importantes para descrever a cinética enzimática e liberação de fármacos³⁴. A transformação escolhida foi aquela que forneceu melhor coeficiente de correlação. Esta escolha, entretanto, pode variar de uma série de dados para outra. As figuras 14, 15 e 16 ilustram as respectivas linearizações.

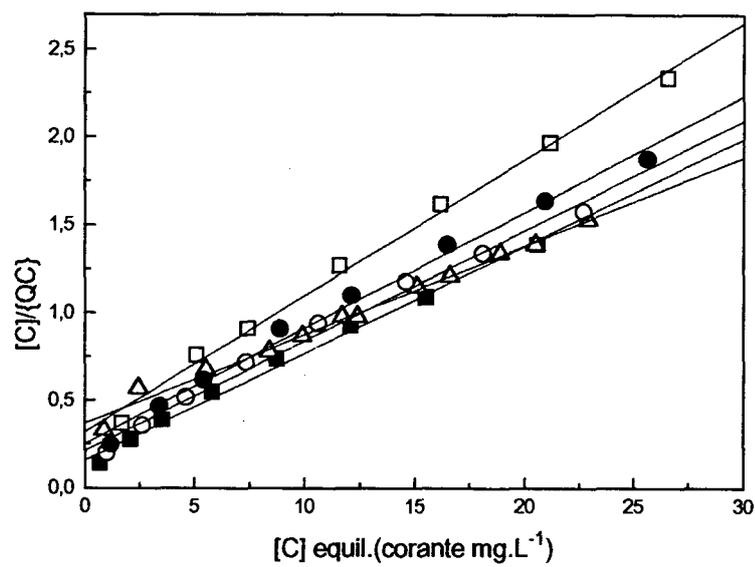


Figura 14. Linearização (2) da isoterma de adsorção do ALG, ■ $11,0 \pm 0,5$ °C; Δ $25,0 \pm 0,5$ °C; \circ $29,0 \pm 0,5$ °C; \bullet $40,0 \pm 0,5$ °C; \square $60,0 \pm 0,5$ °C.

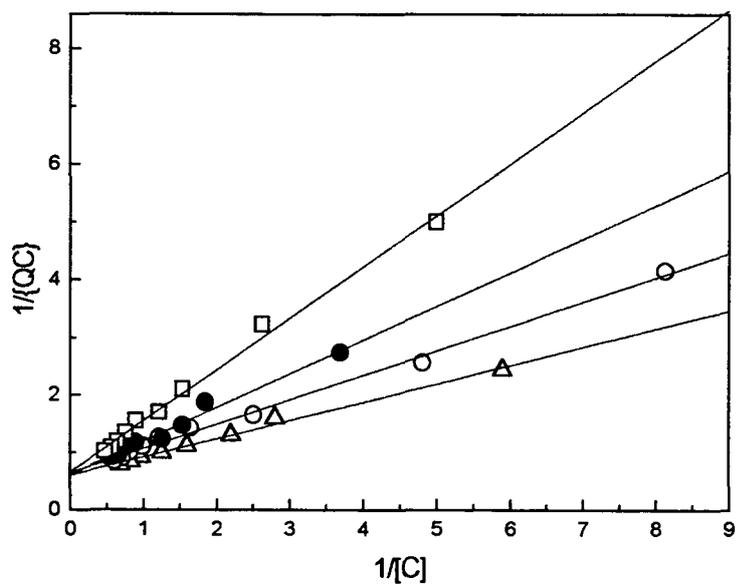


Figura 15. Linearização (1) da isoterma de adsorção do ALIV, $\Delta 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $\circ 35,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\bullet 45,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\square 53,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

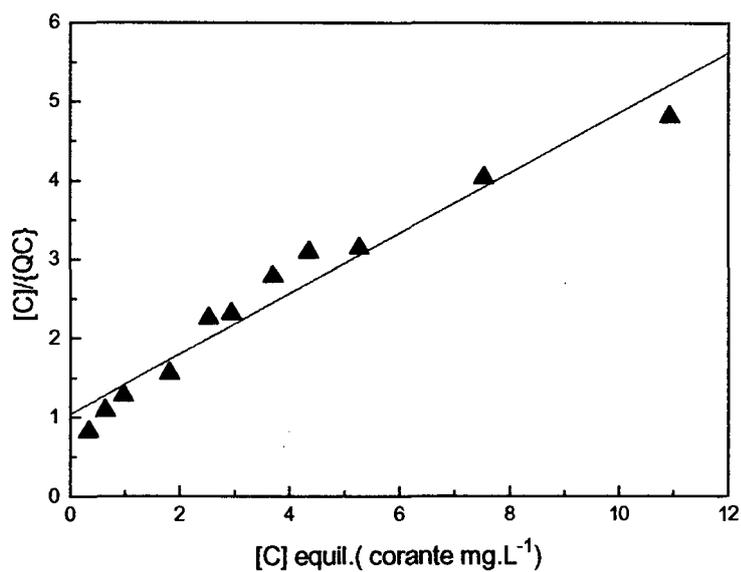


Figura 16. Linearização (2) da isoterma de adsorção do AZM, $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

A tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação das diferentes formas de linearização da isoterma de Langmuir.

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear.

		Linearizações			
		1	2	3	4
Corantes	T° C	r	r	r	r
ALG	11	0.979	0.996	-0.930	-0.930
ALG	25	0.985	0.992	-0.931	-0.931
ALG	29	0.986	0.995	-0.945	-0.945
ALG	40	0.985	0.996	-0.946	-0.946
ALG	60	0.984	0.997	-0.954	-0.954
ALIV	25	0.995	0.994	-0.960	-0.960
ALIV	35	0.997	0.985	-0.965	-0.965
ALIV	45	0.989	0.965	-0.898	-0.898
ALIV	53	0.997	0.987	-0.973	-0.973
AZM	25	0.948	0.976	-0.701	-0.701
ALX	25	-	-	-	-

A tabela 6 apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos corantes pela quitina, empregando a regressão linear, com o melhor coeficiente de correlação. A constante de equilíbrio de adsorção (K_L) foi calculada a partir da equação (2).

Tabela 6. Valores dos parâmetros de adsorção determinados pela regressão linear da isoterma de Langmuir.

Corantes	T° C	Constantes de Langmuir		
		K (L.mg ⁻¹)	Cm (mg.g ⁻¹)	K _L (L.g ⁻¹)
ALG	11	0.38 ± 0.09	16.40 ± 0.60	6.20 ± 1.9 0
ALG	25	0.30 ± 0.05	16.40 ± 0.80	4.90 ± 0.98
ALG	29	0.29 ± 0.05	15.90 ± 0.70	4.60 ± 0.83
ALG	40	0.26 ± 0.04	15.20 ± 0.60	3.90 ± 0.62
ALG	60	0.24 ± 0.03	12.80 ± 0.30	3.10 ± 0.40
ALIV	25	1.90 ± 0.10	1.64 ± 0.08	3.12 ± 0.15
ALIV	35	1.52 ± 0.10	1.54 ± 0.09	2.34 ± 0.14
ALIV	45	1.06 ± 0.11	1.62 ± 0.15	1.72 ± 0.17
ALIV	53	0.75 ± 0.06	1.50 ± 0.13	1.13 ± 0.10
AZM	25	0.38 ± 0.06	2.60 ± 0.20	1.00 ± 0.20
ALX	25	-	-	0.726 ± .005

A partir das constantes calculadas das isotermas, foi observado que a adsorção do corante ALG pela quitina diminui com o aumento da temperatura, diminuindo de 16,40 mg.g⁻¹ a 11° C para 12,80 mg.g⁻¹ a 60° C. Esse fenômeno é bastante comum e é ocasionado pelo aumento da etapa de dessorção no mecanismo de adsorção quando a temperatura aumenta. As ligações formadas entre a quitina e o corante devem ser bastante reversíveis neste caso, o que é comprovado pelos valores da constante de equilíbrio que varia de 6,20 L.g⁻¹ para 3,10 L.g⁻¹.

O comportamento das isotermas para o corante ALIV nas concentrações estudadas foram similares às observadas para o ALG, apenas os valores de C_m ficaram praticamente constantes no intervalo de temperatura estudado. A capacidade diminuiu de $1,64 \text{ mg.g}^{-1}$ a 25°C para $1,50 \text{ mg.g}^{-1}$ a 53°C . Os resultados de K_L também indicam que a adsorção torna-se mais reversível, conforme mostra a tabela 6.

O corante catiônico AZM foi estudado apenas para temperatura de 25°C , pois a temperatura não teve efeito significativo na adsorção. A capacidade máxima da quitina para este corante foi de $2,60 \text{ mg.g}^{-1}$ e a constante de equilíbrio de adsorção foi de $1,00 \text{ L.g}^{-1}$.

Os dados experimentais neste trabalho foram interpretados sempre em termos da isoterma de Langmuir. Na relação de Langmuir, a quantidade adsorvida aproxima-se de uma saturação com o aumento da concentração de equilíbrio; no entanto, para o ALX, uma relação linear entre a concentração de equilíbrio e a quantidade adsorvida foi observada. Alguns exemplos de relações lineares foram também relacionados nos trabalhos de Bird e Harris³⁵; e estas isotermas foram classificadas como isotermas de Nernst, isto é, $\{QC\} = K_L \cdot [C]$. O coeficiente angular dessa isoterma (K_L) corresponde à razão entre a solubilidade do corante em água e na fase sólida, respectivamente. O valor de K_L representa neste caso o coeficiente de partição ou a constante da equação de Nernst. O coeficiente de partição deste corante nas duas fases foi de 0.726 L.g^{-1} .

Comparando os processos de adsorção dos quatro corantes em relação à quitina a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, foi observado que a capacidade máxima de adsorção do ALG de $16,4 \text{ mg.g}^{-1}$ foi maior do que para o AZM $2,60 \text{ mg.g}^{-1}$ e este maior do que para o ALIV de $1,41 \text{ mg.g}^{-1}$. Para o ALX não foi possível determinar sua capacidade máxima, pois foi observado um comportamento linear da isoterma em toda a faixa de concentração estudada.

6.4- Entalpia de Adsorção (ΔH)

A partir dos valores da constante de equilíbrio (K_L) foi determinada a entalpia de adsorção, ΔH , empregando a equação 4.

A figura 17 apresenta o gráfico de K_L vs. $1/T$ para os corantes ALG e ALIV.

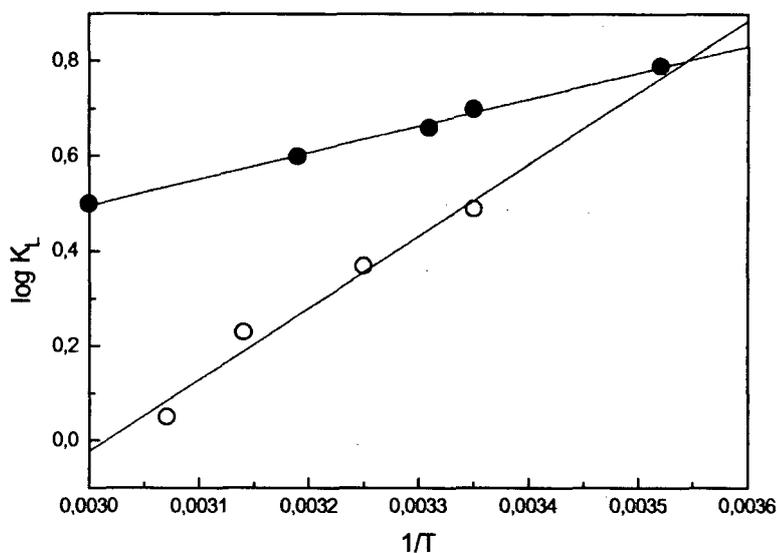


Figura 17 . Entalpia de adsorção: (●) ALG, (○) ALIV.

O valor de entalpia de adsorção para o ALG foi de $(-2,56 \pm 0,09)$ kcal.mol⁻¹ e para o ALIV foi de $(-6,93 \pm 1,25)$ kcal.mol⁻¹. Os valores negativos indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e seus valores inferiores a 10 kcal.mol⁻¹ indicam uma adsorção de natureza física.

6.5 - Mecanismo de Adsorção

O conhecimento das diferentes interações que são responsáveis pela adsorção dos corantes na superfície da quitina são difíceis de diferenciar experimentalmente. Sabe-se, entretanto, que pelo menos três tipos de forças devem atuar nesse processo: interações eletrostáticas, de van der Waals e por ligações de hidrogênio^{16,20}.

Os grupos hidroxila do polímero estão fortemente hidratados e são praticamente incapazes de formar ligações de hidrogênio com os corantes; no entanto, ligações intramoleculares podem ocorrer com átomos de hidrogênio e com grupos amida da quitina¹⁶.

Interações de van der Waals são atrações entre moléculas inertes e somente são efetivas na adsorção se a distância entre o corante e o polímero for pequena. Corantes planares são favorecidos neste tipo de interação, mas a atração parece ser bastante fraca^{16,20}.

Dependendo do pH em água, os polímeros que contêm grupos amino são neutros ($-NH_2$) ou catiônicos ($-NH_3^+$). Em valores de pH mais ácidos, esses grupos estão protonados e o polímero torna-se um polication. Para manter a neutralidade em meio aquoso, contra íons negativos são adsorvidos. Esses íons são móveis e trocados pelos íons dos corantes num pH apropriado. Nesse caso temos um processo de troca iônica e interações eletrostáticas estão envolvidas¹⁶.

A quitina, além dos grupos hidroxila presentes que não são efetivamente sítios de adsorção, possui em torno de 90% de grupos acetamido que não são protonados no pH estudado, portanto também não são sítios de troca iônica, mas podem interagir com formações de ligações de hidrogênio entre o oxigênio do grupo amida e o grupo hidroxila do corante. O

polímero ainda possui 10% de grupos amino que podem ser protonados em pH de 3-4, portanto são sítios de troca iônica³.

Giles e Hassan²⁰ observaram que na adsorção de solutos aromáticos orgânicos pela quitina predominam a adsorção por mecanismo de troca iônica, ocorrendo também em pequena extensão atração de van der Waals.

Maghami e Roberts³⁶ estudaram a interação de corantes aniônicos com a quitosana e comprovaram que os sítios de adsorção são os grupos amino e a estequiometria do complexo quitosana-corante foi de 1:1, independente do número de grupos aniônicos presentes no corante.

Pal e Pal³⁷ comprovaram que a interação da quitosana com corantes aniônicos era de um íon do corante para cada sítio catiônico alternado do polímero.

Yamamoto³⁸ descreveu a interação de quitosana com corantes azos e sugeriu a possibilidade de interações entre as moléculas do corante e os grupos amino do polissacarídeo. A figura 18 ilustra a interação do corante adsorvido pelos grupos amino proposta pelo autor.

Seo et al³⁹ estudaram a interação do corante aniônico sulfonado, alaranjado de metila com quitosana e derivados. O efeito da interação eletrostática foi investigado em solução aquosa (pH 6,0- 6,4; 4,8-5,9 e 8,0). Os resultados mostraram que em pH 4,8 a adsorção foi em torno de duas vezes maior do que em pH 6,3, o que confirmou a protonação dos grupos amino em pH 4,8. Por outro lado, em pH mais ácido os ânions do tampão competiam com os ânions do corante pelo grupo $-NH_3^+$ e a adsorção diminuía.

Muzzarelli⁴⁰ et al estudaram também a interação de quitosanas modificadas solúveis em água com corantes aniônicos. Em pH 5,0-6,0 nenhuma interação foi observada. Em pH 3,5-5,0 a interação foi mais efetiva e provocou uma mudança no espectro de absorção dos polímeros.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram os trabalhos anteriores. Foi verificado que a adsorção dos corantes aniônicos em meio ácido foi mais favorável, pois a cadeia polimérica da quitina está carregada positivamente, confirmando que os sítios mais importantes de adsorção são os grupos amino protonados. Deve ocorrer em pequena extensão também adsorção tipo van der Waals e por ligações de hidrogênio entre o grupo acetamido do polímero e os grupos hidroxila do corante.

Os resultados dos nossos estudos confrontam com a interpretação sugerida por Giles e Hassan²⁰ com relação aos sítios de adsorção. Estes pesquisadores propõem que o mecanismo de troca ocorre com os grupos amino e acetamido da quitina; no entanto, as isotermas de adsorção foram obtidas em pH 9,0 em solução não tamponada, pH não especificado. Em pH 9,0 os grupos amino e acetamido não estariam protonados e o mecanismo de troca iônica não seria possível. Por outro lado, se esses dois grupos fossem sítios de troca, teríamos uma adsorção mais significativa do que os valores obtidos de capacidade de 0,96 a 119 mmol.kg⁻¹.

Para o AZM a adsorção foi mais efetiva em pH alcalino. Os grupos amino estão deprotonados e, portanto, o sítio de troca não é possível. Nesse caso a interação provável poderá ser entre o par de elétrons do grupo amino com o grupo $>S^+$ do corante, devendo ser considerado também que o AZM é uma molécula planar com sistemas de elétrons π , sendo portanto provável que alguma interação de van der Waals ocorra⁴¹.

Analisando as isotermas entre o ALG e ALIV os resultados revelam que o grau de adsorção do ALG é muito maior que o do ALIV e AZM. Esse aumento pode ser justificado pelos dois grupos sulfonatos do corante. Apesar da interação ocorrer somente com um grupo sulfonato, segundo Maghami e Roberts³⁶, a probabilidade de interação de troca iônica aumenta

com a quitina, além disso, possui grupos hidroxila, podendo formar ligações de hidrogênio com os grupos acetamido do polímero.

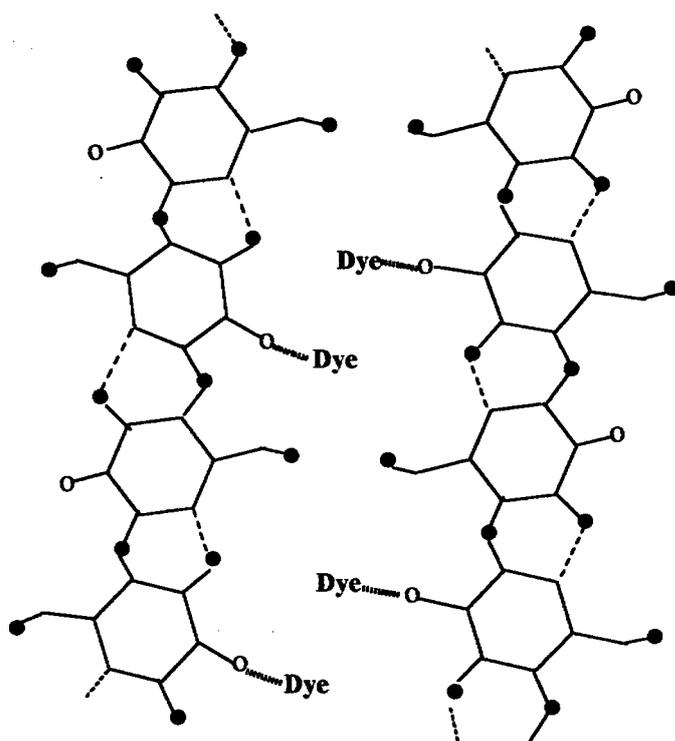


Figura 18. Ilustração esquemática das ligações da quitosana e o corante., proposta por Yamamoto³⁸. ●: oxigênio; ○: nitrogênio do grupo amino; - - - : ligações de hidrogênio; ◻◻◻◻ : ligações eletrostáticas.

6.6 - Avaliação da Capacidade dinâmica de uma coluna empacotada com quitina

A figuras 19, 20 e 21 ilustram o gráfico da porcentagem de corante no efluente versus o volume de efluente que passa através do leito da coluna empacotada com quitina. A capacidade de quebra da eficiência da coluna é definida como a quantidade de solução de corante que pode ser adsorvida por unidade de massa na fase sólida antes de ser detectada na saída da coluna. A capacidade de quebra da eficiência foi determinada quando a quitina forneceu uma eficiência de remoção de 95% nas condições estudadas. O volume de quebra da eficiência da coluna foi determinado diretamente da curva quando $([C]/C_0) \times 100 = 5$, C_0 e $[C]$ são a concentração do corante na entrada e saída da coluna respectivamente⁴². Alguns fatores afetam diretamente a capacidade, isto é, velocidade de fluxo, concentração e dimensões da coluna. A curva para o ALG foi obtida com concentração 2,0 mg.L⁻¹ e velocidade de fluxo 13,0 mL.min⁻¹, usando uma coluna de 1,1 cm de diâmetro interno por 15 cm de comprimento empacotada com 1,0 g de quitina com granulometria de 40-60 mesh. A capacidade de quebra da eficiência foi determinada quando aproximadamente 10 litros da solução de corante foi eluido da coluna.

A capacidade dinâmica da coluna pode ser determinada a partir dos pontos experimentais quando $([C]/C_0) \times 100 = 100$ ⁴². Como nesse experimento o valor alcançado de saturação da coluna ocorreu em valor menor do que 100, uma aproximação de $[C]/C_0 \times 100 = 95$ foi empregada para calcular a capacidade dinâmica. A capacidade obtida nessas condições foi de 31,7 mg de ALG por grama de quitina.

A capacidade de quebra da eficiência da coluna para o ALIV foi de aproximadamente 0,250 litros num fluxo de $11,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. e para o AZM em torno de 0,500 litros num fluxo de $12,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$., usando as mesmas condições anteriores.

As capacidades dinâmicas da coluna foram determinadas para o ALIV quando $([C]/C_0) \times 100 = 86$ e para o AZM quando $([C]/C_0) \times 100 = 100$. Os valores obtidos foram $3,2$ e $3,06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Nesse experimento, a capacidade máxima de adsorção para a quitina foi maior para o ALG ($31,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e aproximadamente Iguais para o ALIV ($3,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e AZM ($3,06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

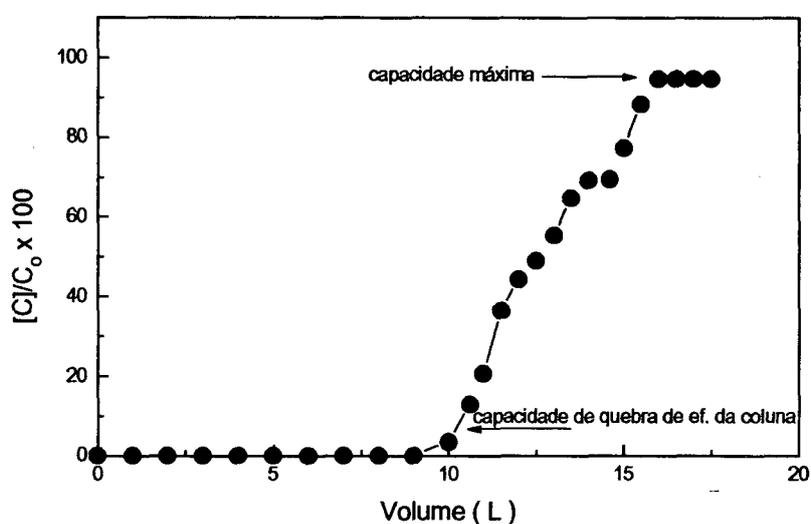


Figura 19. Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para uma solução contendo 2 mg/L de ALG e fluxo $13,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

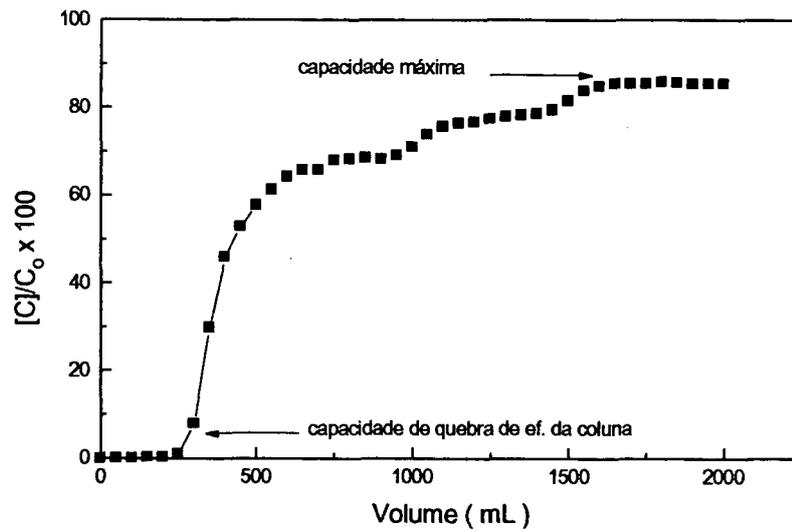


Figura 20. Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para uma solução contendo 2.0 mg.L^{-1} de ALIV e fluxo $11,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

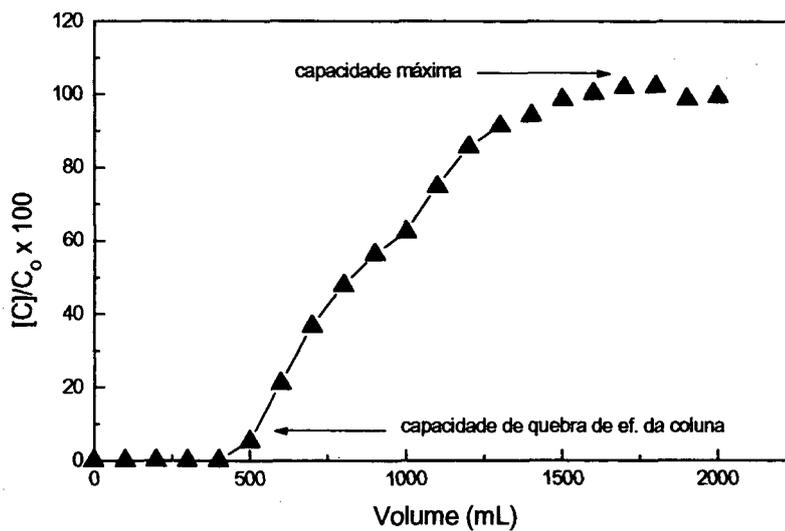


Figura 21. Curva de capacidade de quebra da eficiência da coluna para uma solução contendo $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de AZM e fluxo $12,5 \text{ mL.min}^{-1}$.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES

A partir dos estudos de adsorção dos corantes AZM (catiônico), ALG, ALIV e ALX (aniônicos), chegamos as seguintes conclusões:

a) os resultados mostram que a adsorção é dependente do pH. Em pH 3-4 a adsorção é maior para os corantes aniônicos, enquanto em pH > 7 a adsorção é mais efetiva para o corante catiônico;

b) o efeito da temperatura mostrou que a adsorção do ALG pelo polímero diminui de 16,4 para 12,8 mg.g⁻¹ com o aumento da temperatura. Isso também é confirmado pela dimensão dos valores de K_L de 6,20 para 3,10 L.g⁻¹, indicando um aumento na dessorção do corante;

c) o comportamento do ALIV com a temperatura foi similar. A capacidade de adsorção variou muito pouco com a temperatura. Os valores de K_L diminuíram de 3,12 para 1,12 L.g⁻¹;

d) os valores de ΔH de -2,56 kcal.mol⁻¹ (ALG) e -6,93 kcal.mol⁻¹ (ALIV) confirmam que o mecanismo de adsorção ocorre por adsorção física;

e) os sítios mais efetivos de adsorção são provavelmente os grupos -NH₂ do polímero. No entanto, pode ocorrer adsorção do tipo van der Waals e por ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila do corante e o grupo acetamido da quitina;

f) a quitina é um subproduto da indústria pesqueira, sua decomposição libera aminas tóxicas contaminando o meio ambiente. Esse polímero é uma excelente alternativa para ser empregado como adsorvente, pois é um material econômica e ecologicamente viável para remoção da cor de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-LUCCAS, J. , Expressão , v. 51, p. 64-65, 1994.
- 2-FAIRBANKS, M. ; D'Amaro, P. R. , Química e Derivados, p. 10-13, 1991.
- 3-MUZZARELLI, R. A. A. "Chitin". , Pergamon Press Ltd. , Oxoford, England, 1978.
- 4-MATHUR, N. K. e Narang, C. K. Chitin and Chitosan, versatile polysccharides from marine animals. J. of Chem. Educ., v. 67, p. 938-942, 1990.
- 5-NAWAR, S. S. ; Doma, H. S. ; Removal of Dyes from Effluents Using Low-cost Agricultural by-Products. Sci. Total Environ. , 79, 271, 1989.
- 6-ALCÂNTARA, M. R. ; Daltin, D. , A Química do Processamento Textil. Química Nova. 19(3), 320-330, 1996.
- 7-TROTMAN, E. R. , Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6. ed. , 1984.
- 8-WATERS, B. D. , Treatment of Dyewaste. Wat. Pollut. Control. , p. 12-26, 1979.
- 9-SMITH, Koonce, T. ; Brent; Hudson, S. Decolorizing Dye Wastewater Using Chitosan. Am. Dyest. Rep. , 82 (10), 18, 21-22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 66, 1993.
- 10-MUZZARELLI, R. A. A. , Selective Collection of Trace Metal Ions by Precipitation of Chitosan and New Derivatives of Chitosan. Anal. Chi. Acta, 54, 133-142, 1971.
- 11-BENSZEDITS, S. , Ozonization to Decolor Textile Effluents. Am. Dyest. Rep. , 69(8) 37-40, 1980.

- 12-NAMBOODRI, C. G. ; Perkins; Walsh, W. K. Decolorizing Dyes with Chlorine and Ozone: Part II. Am. Dyest. Rep. , 83(4) , 17-26, 1994.
- 13-HAMZA, A.; Hamoda, M. F. , Multiprocess Treatment of Textile Wastewater, Industrial Waste Conference. Purdue University, Indiana, 151-159, 1980.
- 14-WU, Guoging; Du, Hengli; Chang, Lin; Niu, Zhiqing, A Study of Decolorizing Dyes by Utilization of Purple Nonsulfr Photosynthetic Bacteria. Water Treat. , 5 (4), 463-473, 1990.
- 15-KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 5 ed. v. 8, 1978.
- 16-ZOLLINGER, H., Color Chemistry: Synteses, Properties, and Applicatios of Organic Dyes and Pigments, 2. rev ed., Veinheim; New York; Basel; Cambridge : VCH, 1991.
- 17-LORD, K. A., J. Biochem. , v. 43, p. 72, 1948, apud McKAY, G., Blair, H. S. , and Gardner, J. R., Adsorption of Dyes on Chitin: equilibrium studies, 1982.
- 18-HACKMAN, R. H., Aust. J. Biol. Sci. , v. 8, p.530, 1955, apud McKAY, G., Blair, H. S., and Gardner, J. R. , Adsorption of dyes on chitin: equilibrium studies, 1982.
- 19-YANG, T. C. e Zall, R. R., Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes. Ind. Eng.Chem. Res.Div., v. 23, p. 168-172, 1984.
- 20-GILES, C. H. and Hassan A. S. A., Adsorption at Organic Surfaces: a study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin., J. soc. Dyers Col. , v. 74, p. 846-856, 1958.
- 21-TAKEDA, M. and Tomida T., J. Shim. Univ. Fish.,v. 18, p. 36, 1969, apud McKAY, G., Blair, H. S., and Gardner, J. R., Adsorption of dyes on chitin: equilibrium studies, 1982.

- 22-MUZZARELLI, R. A. A. and Isolati A., Water Air Soil Poilut., v. 1, 5, 1971, apud McKAY, G., Blair, H. S., and Gardner, J. R., Adsorption of Dyes on Chitin: equilibrium studies, 1982.
- 23-McKAY, G. , Blair, H. S. , and Gardner, J. R. , Adsorption of Dyes on Chitin: equilibrium studies, J. App. Pol. Sci. , v. 27, p. 3043-3057, 1982.
- 24-FÁVERE, V. T., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
- 25-ADAMSON, W. A., Physical chemistry of surfaces, 5.ed., Califórnia, 1990.
- 26-KINNIBURGH, G. D., General Purpose Adsorption Isotherms, Environ. Sci. Technol. , v. 20, p. 895-904, 1986.
- 27-ATKINS, P. W., Physical Chemistry, Oxford University Press. 5. ed., p. 985-995, 1993.
- 28-FUJITA, T., Japan Patent, 7, 013,599, 1978.
- 29-BROUSSIGNAC, J., Un haut polimère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane, Chim. Ind. Gén. Chim., v. 99, n. 9, p.1241-1247, 1970.
- 30-MOORE, G. K.; Roberts, G. A. F., Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Int. J. Biol. Makromol. , v. 2, p.115-116, 1980.
- 31-DOMSZY, J. G. e Roberts, A. F., Evolution of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. Mackromol. Chem., v.186, p.1671-1677, 1985.
- 32-SANNAN, T.; Kurita, K.; Ogura, K. e Iwakura, Y., Studies on chitin: 7. I. R. Spectroscopic Determination of Degree of Deacetylation. Polymer, v. 19, p. 458-459, 1978.
- 33-MIYA, M. ; Iwamoto, R. ; Yoshikawa, S. e Mima, S. , I. R. Spectroscopic Determination of CONH Content in Highly Deacylated Chitosan., Int. J. Biol. Mackromol., v. 2, 323-324, 1980.
- 34-WILKNSON, G. N. Statistical Estimations in Enzime Kinetic. Biochem. J. , v. 80, p. 324-332, 1961.
- 35-BIRD, C. L. , and Harris, P. , J. Soc. Dyers Colour, 73, 199, 1957.

- 36-MAGHAMI, G.G. ; Roberts, G. A. F.; Studies on the Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan. Makromol. Chem. (1988), 189, 2239.
- 37-PAL, M. K. and Pal, P. K., Biopolymers, v. 29, p. 751, 1990.
- 38-YAMAMOTO, H., Quiral Interaction of Chitosan with Azo Dyes, Mackromol. Chem. , v. 158, p. 1613-1621, 1984.
- 39-SEO, T., Kanbara, T. and Iijima, T., J. of App. Polym. Sci., v. 36, p. 1443-1451, 1988.
- 40-MUZZARELLI, R. A. A. , Weckx, M., Filippini, O. and Sigon, F., Carbohydr. Polym., v. 11, p. 293, 1989.
- 41-LONGHINOTTI, E. , Furlan, L. , Fávere, V. T., Laranjeira, M. C. M.; Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina, Química Nova, nº 3, v. 19, 221-223, 1996.
- 42-ANTICÓ, E., Masana, A., Salvadó, V., Hidalgo, M. e Valiente, M., Separation of Pd(II) and Cu(II) in chloride solutions on a glycol methacrylate gel derivatized with 8-hydroxyquinoline, J. of Chromatography A, 706, p.159-166, 1995.