

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

“ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS E
FOTOSSENSÍVEIS POR AMINOPOLISSACARÍDEOS
NATURAIS ”

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
“DOUTOR EM QUÍMICA”

LÍGIA FURLAN

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
DEZEMBRO DE 1997

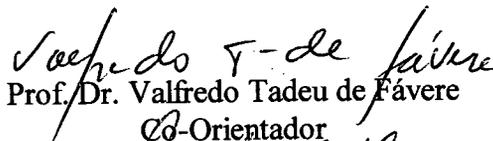
ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS E FOTOSSENSÍVEIS POR AMINOPOLISSACARÍDEOS NATURAIS

LÍGIA FURLAN

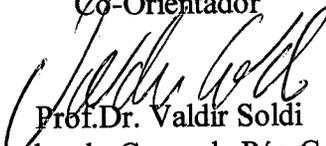
Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador, Co-Orientador e membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira
Orientador

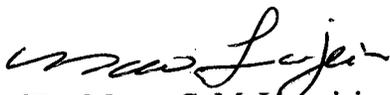


Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Co-Orientador

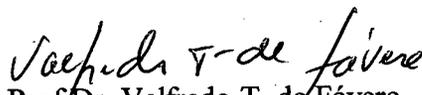


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso de Pós-Graduação

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Valfredo T. de Fávère
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Nelson Durán
Universidade Estadual de Campinas - SP



Prof. Dr. Noel M. Levy
COPEL - UFPR



Prof. Dra. Maria Marta S. Sierra
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Universidade Federal de Santa Catarina

“Todo este universo é um livro em que cada um de nós é uma frase. Nenhum de nós, por si mesmo, faz mais do que um pequeno sentido, ou uma parte de sentido; só no conjunto do que se diz se percebe o que cada um realmente quer dizer”

Fernando Pessoa

SÍNTESE DAS ANTÍTESES

*Só temos consciência do belo,
Quando conhecemos o feio.
Só temos consciência do bom,
Quando conhecemos o mau.
Porquanto, o Ser e o Existir,
Se engredam mutuamente.
O fácil e o difícil se completam.
O grande e o pequeno são complementares.
O alto e o baixo formam um todo.
O som e o silêncio formam a harmonia.
O passado e o futuro geram o tempo.
Eis porque o sábio age
Pelo não-agir.
E ensina sem falar.
Aceita tudo que lhe acontece.
Produz tudo e não fica com nada.
O sábio tudo realiza e nada considera seu.
Tudo faz e não se apega à sua obra.
Não se prende aos frutos de sua atividade.
Termina a sua obra,
E está sempre no princípio.
E por isso a sua obra prospera.*

(Lao Tse)

“Aos Grandes Mestres e Cientistas que durante séculos contribuíram majestosamente com os primeiros passos para a evolução da ciência, dedico este meu trabalho”

AGRADECIMENTOS

- Meu sublime agradecimento à Deus, o verdadeiro orientador deste trabalho;
- À minha família pelo carinho e compreensão demonstrados pelo longo tempo em que passei estudando neste caminho que escolhi;
- Ao Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira pela oportunidade de completar os meus estudos de Pós-Graduação com a obtenção de mais um título;
- Ao Prof. Dr. Valfredo T. de Fávère por aceitar em ser o co-orientador e por iniciar comigo um novo trabalho, meus sinceros agradecimentos;
- Ao Prof. Nelson Durán, meu profundo agradecimento, pela disposição na realização dos Espectros de (CP/MAS) RMN de ^{13}C de sólido e Dicroísmo circular ;
- A Banca examinadora pelas importantes correções e questionamentos;
- Ao Prof. Dr. Cesar Vitório Franco, pela oportunidade de realização de um estágio em seu laboratório, que muito contribuiu para a minha experiência profissional;
- Ao Prof. Dr. Miguel S. Balparda Caro, pela ajuda na análise dos espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido;

- Aos meus especiais amigos do grupo QUITTECH e professoras Dra. Maria de Nazaré de M. Sanchez e Dra. Marilene Klug, companheiros nas batalhas diárias, pela fidelidade e sobretudo pela amizade nesses longos anos em que passamos todos juntos;
- A todos os amigos do curso de Pós- Graduação em Química da UFSC;
- A Carla, secretária do grupo QUITTECH, pelo auxílio e atenção dispensada durante a realização deste trabalho;
- Aos queridos amigos Graça e Jadir da secretaria do curso de Pós- Graduação de Química da UFSC, pela gentileza em nos auxiliarem sempre que necessitávamos;
- As bibliotecárias Taninha e Selma;
- Ao CNPq pelo suporte financeiro que possibilita a formação de mestres e doutores.

ÍNDICE GERAL

ABREVIATURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Relevância do Trabalho	01
1.2. REVISÃO DA LITERATURA.....	05
1.2.1. Biopolímeros Quitina e Quitosana.....	05
1.2.2. História da Quitina.....	05
1.2.3. Ocorrência da Quitina e Quitosana.....	09
1.2.4. Caracterização da Quitina e Quitosana.....	11
1.2.5. Quitosana nos Processos de Adsorção.....	14
1.3. QUÍMICA DOS CORANTES.....	17
1.3.1. Conceitos Básicos	17
1.3.2. Corantes Reativo.....	22
1.3.3. Classificação Geral dos Corantes Reativos segundo o grupo reativo presente na molécula....	29
1.3.4. Corantes Fotossensíveis.....	31
1.3.5. Mecanismo da Coloração.....	36
i) Forças Eletrostáticas.....	36
ii) Forças de Van der Waals.....	37
iii) Interações Hidrofóbicas.....	38
iv) Interações Hidrofóbicas.....	38
1.3.6. Algumas Aplicações dos Corantes.....	39
1.3.6.1. Corantes Imobilizados.....	39
1.3.6.2. Interação com Proteínas e Enzimas.....	40
1.3.6.3. Croconatos como Reagentes em Potencial para sistemas Biológicos.....	40
1.3.6.4. Corantes nos processos de Conversão da Energia Solar.....	41

1.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	42
1.4.1. Método Não- Linear para a Determinação dos Parâmetros de Adsorção.....	43
1.4.2. Método Linear para a Determinação dos Parâmetros de Adsorção Através da Equação de Langmuir.....	45
 CAPÍTULO 2	
OBJETIVOS.....	48
2.1. Geral.....	48
2.2. Específicos.....	48
 CAPÍTULO 3	
PARTE EXPERIMENTAL.....	50
3.1. Reagentes.....	50
3.2. Equipamentos.....	51
3.3. Extração da Quitina e Síntese da Quitosana.....	52
3.4. Caracterização dos Biopolímeros.....	54
3.4.1. Determinação do Grau de Desacetilação.....	54
a) Titulação Potenciométrica.....	54
b) Espectroscopia Infravermelho.....	56
c) Análises de CHN.....	56
3.5. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	57
3.5.1. Determinação do pH Ótimo de Adsorção.....	57
a) Corante Eosina.....	59
b) Corante Levafix EBNA.....	59
c) Corante Procion Amarelo H-E6G.....	59
d) Corante Procion Verde H-E4BD.....	59
e) Corante Procion Azul HB.....	60
3.5.2. Cinética de Adsorção.....	60
3.5.3. Isotermas de adsorção.....	61
3.6. ADSORÇÃO CORANTE CROCONATO AMARELO PELO BIOPOLÍMERO QUITINA.....	63
3.6.1. Dependência do pH.....	63
3.6.2. Cinética de Adsorção.....	64
3.6.3. Isotermas de adsorção.....	64

CAPÍTULO 4	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1 Efeito do pH na Adsorção de Corantes pelos Polissacarídeos Naturais.....	66
4.1.1. Corantes Fotossensíveis.....	66
4.1.1.1. Corantes Fotossensíveis Eosina e Croconato Amarelo.....	66
4.1.2. Corantes Reativos.....	70
4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	72
4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-REGRESSÃO NÃO- LINEAR	74
4.3.1. Adsorção dos Corantes Eosina, Azul Marinho Levafix EBNA, Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H-4EBD, Procion Azul HB pela Quitosana...	74
4.3.2. Corante Procion HB.....	79
4.3.3. Efeito da Temperatura.....	82
4.4.4. Adsorção do Corante Croconato Amarelo sobre a Quitina .Comparação do Método da Regressão Não- Linear (RNL) e Regressão (RL).....	85
4.4.5. Capacidade Máxima de Adsorção.....	88
4.4.INTERAÇÃO POLÍMERO CORANTE.....	89
4.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	91
4.4.2. ESPECTROSCOPIA (CP/MAS) RMN DE ¹³ C.....	93
4.4.3. DICROISMO CIRCULAR.....	100
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES.....	105
CAPÍTULO 6	
BIBLIOGRAFIA.....	108

ABREVIATURAS

Cm	Capacidade Máxima de Adsorção
dmr%	Desvio Padrão Médio Relativo
K_L	Constante de Equilíbrio de Langmuir
K	Constante de Equilíbrio
β	Parâmetro Empírico
N	Isoterma de Nernst
L	Isoterma de Langmuir
F	Isoterma de Freundlich
LF	Isoterma de Langmuir-Freundlich
RP	Isoterma de Redlich-Peterson
T	Isoterma de Toth
ΔH	Entalpia de Adsorção
{QC}	Quantidade Adsorvida em mg/g
C	Concentração no Equilíbrio em mg/L
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura em Kelvin
(c)Equil.	Concentração no Equilíbrio em mg/L
q	Quantidade de Solute Adsorvida em m/g
M	Capacidade Máxima de Adsorção em mg/g
k	Parâmetro de Afinidade
C_i	Concentração Inicial
C_f	Concentração Final
V	Volume
m	Massa
[j]	Concentração Molar das Espécies Adsorventes j
ε	Coeficiente de Extinção Molar
l	Comprimento
I_0/I	Intensidade da Luz Incidente Sobre Luz transmitida
CD	Dicroísmo Circular
(CP/MAS) RMN de ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo mágico.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Estimativa da Produção de Corantes.....	03
Tabela 2. Aplicações Práticas da Quitina e Derivados no Japão.....	08
Tabela 3. Classificação dos Corantes Reativos de Acordo com a sua Reatividade.....	30
Tabela 4. Transformação Linear para a Isotherma de Langmuir.....	45
Tabela 5. Característica dos Modelos de Isothermas pelo Método Não- Linear.....	46
Tabela 6. Microanálise da Quitina e Quitosana.....	57
Tabela 7. Parâmetros de Adsorção para os Corantes Reativos e Eosina.....	77
Tabela 8. Parâmetros de Adsorção para o Corante Procion Amarelo H-E6G.....	83
Tabela 9. Parâmetros de Adsorção Calculados pela Isotherma de Langmuir.....	87
Tabela 10. Comprimento de onda Máximo para os Corantes.....	92
Tabela 11. Deslocamentos Químicos de RMN de ^{13}C	97
Esquema 1. Diagrama de Jablonski.....	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Quitina.....	10
Figura 2. Estrutura da Quitosana.....	11
Figura 3. Espectros Infravermelho da Quitina e Quitosana.....	12
Figura 4. Espectro RMN de ^{13}C da Quitina e Quitosana.....	13
Figura 5. Esquema para as Designações dos Deslocamentos em Função de Mudanças no Comprimento de Onda e no Coeficiente de Extinção da Banda de Absorção.....	20
Figura 6. Representação dos Níveis de Energia Eletrônicos para as Transições: $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$	21
Figura 7. Corante Levafix P e Corante Levafix E.....	23
Figura 8. Estrutura Completa de um Corante Reativo.....	25
Figura 9. Esquema para a Interação Celulose-Corante Baseado na Substituição Nucleofílica.....	26
Figura 10. Esquema para a Interação Celulose-Corante Baseado na Adição Nucleofílica.....	27
Figura 11. Esquema para a Interação Corante- Celulose baseado na Adição Nucleofílica e Substituição Nucleofílica.....	28

Figura 12. Esquema para a Interação Celulose-Corante Contendo o Grupo Ácido Fosfórico.....	29
Figura 13. Corante Fotossensível Eosina.....	33
Figura 14. Corantes do Tipo Croconato.....	35
Figura 15. Ligações de Hidrogênio Inter e Intra Molecular na Adsorção do Naftaleno I e Naftaleno Laranja G sobre Algodão.....	38
Figura 16. Isotermas de Adsorção do Tipo Nernst (N), Freundlich (F) e Langmuir (L).....	42
Figura 17. Esquema para a Extração da Quitina e Síntese da Quitosana.....	53
Figura 18. Curva de Titulação Potenciométrica para a Quitosana.....	55
Figura 19. Espectros Infravermelho da Quitina e Quitosana Tirados em Pastilha de KBr.....	56
Figura 20. Fotografias dos corantes reativos: Procion Azul HB, Procion Amarelo H-E6G e fotossensível, Eosina, adsorvidos sobre o polímero de quitosana.....	62
Figura 21. Banho termostaticado com os frascos reacionais contendo as soluções dos corantes utilizados nos estudos de adsorção.....	65
Figura 22. Efeito do pH Para o Corante Eosina Adsorvido Sobre a Quitosana, a $(25, 0 \pm 0,5)$ °C.....	66

- Figura 23. Efeito do pH na Adsorção do Corante Croconato Amarelo Sobre a Quitina a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$... 69
- Figura 24. Efeito do pH Para os Corantes: (■) Levafix, (○) Procion Amarelo, (●) Procion Verde (□) Procion Azul..... 70
- Figura 25. Efeito do Tempo na Adsorção do Corante Levafix Sobre a Quitosana a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ 73
- Figura 26. Isotermas de Adsorção dos Corantes: (■) Levafix, (○) Procion Azul, (●) Eosina, (◆) Procion Verde e (□) Procion Amarelo à 20°C em Meio Aquoso... 75
- Figura 27. Desvio Médio Relativo Para os Corantes Eosina, Levafix, Procion Amarelo, Procion Verde, Procion Azul Segundo os Ajustes de Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir-Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP) e Toth (T) à $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ 72
- Figura 28. Isotermas de Adsorção Com os melhores Ajustes..... 78
- Figura 29 Isotermas Para o Corante Procion Azul HB: (■) em Meio Ácido ; (□) em NaOH 2 M à 80°C . 80
.....
- Figura 30. Proposta de uma Estrutura Evidenciando a Formação de uma Ligação Covalente entre o Corante Reativo e a Celulose..... 81
- Figura 31. Isotermas de Adsorção para o Corante Procion Amarelo H-E6G nas Temperaturas : (●) 20°C , (○) 30°C , (◆) 40°C e : (Δ) 50°C , em Meio Aquoso..... 82
- Figura 32. Entalpia de Adsorção Para o Corante Procion Amarelo..... 84

Figura 33. Isoterma de Adsorção do Corante Croconato Amarelo pela Quitina à $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ em Meio Aquoso.....	86
Figura 34. Linearização da Isoterma Para o Corante Croconato Amarelo Adsorvido Sobre a Quitina a $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$	87
Figura 35. Espectros UV-visível do Corante Procion Azul HB em Ácido Acético 1% e na Presença do Polímero de Quitosana.....	91
Figura 36. Espectro RMN com Rotação em Ângulo Mágico, MAS/RMN ^{13}C de Sólido da Quitosana	94
Figura 37. Espectro RMN com Rotação em Ângulo Mágico, MAS/RMN ^{13}C de Sólido da Quitosana Adsorvida com Corante Procion Verde.....	95
Figura 38. Espectro RMN com Rotação em Ângulo Mágico, MAS/RMN ^{13}C de Sólido da Quitosana Adsorvida com Corante Eosina.....	96
Figura 39. Modelo Molecular da Quitosana Sulfatada Mostrando a Possibilidade de Ligações de Hidrogênio Intramolecular e as Mudanças Torsionais.....	99
Figura 40. Espectro CD do corante Reativo Azul HB (A) e da quitosana na presença do corante (B) em meio ácido acético 1%.....	101
Figura 41. Espectro CD do corante Reativo Procion Amarelo H-E6G(A) e da quitosana na presença do corante (B) em meio ácido acético 1%.....	103

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a adsorção dos corantes reativos: Procion Azul HB, Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H-4EBD e Azul Marinho Levafix EBNA, sobre o biopolímero quitosana, com a finalidade de investigarmos a capacidade máxima de adsorção de um material alternativo, de baixo custo para a remoção da cor de efluentes líquidos industriais têxteis. Também estudou-se a adsorção dos corantes fotossensíveis Croconato Amarelo pela quitina e Eosina pela quitosana, com o intuito de obtermos novos sistemas para a conversão e estocagem da energia solar. Os parâmetros de adsorção foram avaliados pelo método não linear empregando-se os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich, Redlich- Peterson e Toth. As possíveis interações que ocorrem na formação do complexo polímero-corante foram investigadas pelas técnicas de Espectroscopia RMN com rotação em ângulo mágico, MAS/RMN ^{13}C de sólido, absorção na região do visível e Dicroísmo Circular. Em meio ácido atração é de origem eletrostática, no entanto, outras formas possíveis de interações seriam por pontes de hidrogênio, atração de Van der Waals, interação através da molécula planar do corante orientada ao longo da cadeia polimérica e em meio básico pela formação de uma ligação covalente entre o grupo reativo do corante com os grupos NH_2/OH da cadeia de quitosana.

ABSTRACT

In this work we have studied the adsorption of reactive dyes: Procion Blue HB, Procion Yellow H-E6G, Procion Green H-E4BD and Levafix Navy Blue EBNA onto chitosan biopolymer, in order to evaluate the adsorption capacity of a new material, with low cost to removal of colour from waste water. We also have studied the adsorption of photosensitive dyes as Yellow Croconate by chitin and Eosin by chitosan with the purpose to find a new system which may be used in the conversion and storage of solar energy. The adsorption parameters were fitted by non-linear least square method using Langmuir, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson and Toth isotherms. The possible interactions which could be occur in the chitosan-dye complex were investigated by cross polarization and magic angle spinning (CP/MAS) ^{13}C NMR, absorption in visible region and circular dichroism spectroscopy. Under acid conditions the most probable attraction is electrostatic, however, another possibilities would be by hydrogen bonds, Van der Waals attraction, physical interaction through the length of a planar area of the dye molecule which can be oriented along with a polymeric chain and under alkaline conditions by covalent attachment between the reactive group on dye to the NH_2/OH groups on chitosan chain.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O desmedido crescimento populacional dos nossos dias, junto com a popularização do modelo consumista gerado nos países do chamado “primeiro mundo”, tem propiciado a exploração industrial que caracteriza as últimas décadas .

Esta atividade industrial é responsável pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual tem-se transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas.

Além de proporcionar alimentos, materiais de serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e visionários e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta.

Embora exista uma preocupação universal por evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos continuam acontecendo, principalmente por que grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes.

Muitos estudos, objetivando desenvolver tecnologia capaz de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados.

Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias não universalmente disponíveis.

Por este motivo, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continuam sendo uma das principais armas de combate à contaminação antropogênica¹.

Um dos maiores problemas ambientais é a contaminação por corantes e sem dúvida sua remoção. Suas concentrações podem ser bem menores que 1 mg.L^{-1} , isto é, muito menor que aquelas de outros reagentes químicos lançados em águas naturais, mas mesmo assim eles serão detectáveis².

Estima-se que cerca de 15% da produção total de corantes no mundo é perdida nos processos de síntese, sendo estes rejeitos lançados em águas naturais, na maioria das vezes, sem o devido tratamento prévio. Isto corresponde a uma perda de aproximadamente 128 toneladas/dia ao meio ambiente no mundo todo². Atualmente milhões de corantes de diferentes constituições são comercialmente disponíveis, mostrando que através do conhecimento da química da síntese orgânica, é possível a

preparação de novos corantes e pigmentos. Desde a descoberta de novos grupos reativos, dos mecanismos de reação para a otimização dos processos de fabricação e das técnicas necessárias para as suas aplicações, os resultados das pesquisas sobre corantes tem demonstrado ser um passo bastante promissor para o desenvolvimento tecnológico de um país.

A Tabela 1 fornece uma estimativa sobre as porcentagens de corantes nas várias classes químicas produzidos no ano de 1995 nos Estados Unidos ³.

Tabela 1. Estimativa da Produção de Corantes .

Corante	Porcentagem
Reativos	29%
Naftol	1%
Vat	3%
Básicos	6%
Diretos	6%
Pigmentos	10%
Enxofre	11%
Ácidos e Pré-metalizados	12%
Dispersos	22%

Recentemente, muitos métodos para a purificação tem se tornado importantes. Em princípio a descoloração é possível com um ou mais dos seguintes métodos: adsorção, floculação, oxidação

química, fotodegradação e biodegradação. Para o processo de adsorção, os materiais sílica gel, bauxita, carvão ativo, derivados de celulose, resinas de troca iônica tem sido usados, mas em muitos casos esses materiais não são economicamente viáveis²⁻¹⁰.

Entre os processos químicos para remoção da cor, a degradação oxidativa por cloro e ozônio têm a maior importância prática¹¹. Os processos com ozônio são contudo muito mais caros.

Nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas tendo em vista a busca de novos materiais e métodos alternativos para essa finalidade. Mais recentemente, quitina e quitosana têm sido utilizadas na adsorção de corantes, principalmente corantes aniônicos e diretos¹²⁻¹⁶.

Contudo, informações sobre a adsorção de corantes reativos, em particular, tem sido limitada, muito embora esses corantes sejam os mais comumente empregados pelas indústrias têxteis no tingimento de fibras de algodão, poliamidas e proteínas².

Devido a alta capacidade de adsorção da quitosana, este polímero poderá vir a ser utilizado como um adsorvente na purificação de águas naturais e residuárias^{4,16-20}. Alguns exemplos típicos da aplicação da quitosana para este tipo de problema ambiental incluem a prevenção da poluição de águas por compostos aromáticos clorados, íons metálicos, e corantes os quais são amplamente utilizados pelas indústrias têxteis¹⁸.

1.2. REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1. BIOPOLÍMEROS QUITINA E QUITOSANA

1.2.2.. HISTÓRIA DA QUITINA

”.....Je vais faire connaitre la nature de la substance qui forme le corps ou la base charnue insoluble du champignon, et que je designerai sous le nom de fungine.....”

(Por, Henri Braconnot, 1811)

Quitina foi descrita pela primeira vez por Henri Braconnot (1811) , professor de História Natural e membro da Academia de Ciências de Nancy, na França . Na busca de suas pesquisas sobre cogumelos, ele tratou *Agaricus volvaceus* e outros cogumelos com álcali a quente e isolou quitina, possivelmente muito contaminada com proteínas ⁴.

A partir da destilação do produto seco, chamado fungine, ele obteve um líquido que após a destilação com hidróxido de potássio resultava em amônia. Ele afirmou que o termo “*fungine*” significava conter mais nitrogênio do que a madeira e concluiu que era uma substância completamente distinta daquelas identificadas nas plantas.

Ele chamou essa substância de quitina , palavra de origem grega, significando (túnica, envelope). Mesmo após o fracasso na tentativa de detectar nitrogênio na quitina, ele estabeleceu pela primeira vez uma relação entre a cutícula de insetos e o tecido das plantas.

As discussões sobre as diferenças estruturais entre quitina e celulose teve continuidade por longo tempo, no entanto, essas discussões permitiram um avanço na busca de preciosas informações sobre a estrutura química, propriedades, reatividade, desse interessante polímero natural que tem fascinado cientistas no mundo a longo tempo.

Muito mais tarde , a publicação do livro clássico, “Chitin” (1977), pelo Professor de Química na Faculdade de Medicina da Universidade de Ancona, Itália, Riccardo Muzzarelli⁴ marca um ponto importante sobre a história da química da quitina, vindo a esclarecer muito das suas propriedades e também depositando profundas esperanças sobre a dimensão que este biopolímero poderá vir a ocupar sobre a química da humanidade.

No entanto, foi no campo da química orgânica e cristalografia que a quitina alcançou um certo interesse no começo do presente século. Como uma molécula altamente organizada, a quitina estimulou a curiosidade de químicos orgânicos de muitos laboratórios desde os tempos primórdios.

Ao lado disso, cientistas passaram a acreditar realmente que este polímero, tão abundante na natureza, não somente constitui a parede de fungos e artrópodes, mas também é uma matriz orgânica para a formação do exoesqueleto de uma grande classe de invertebrados marinhos.

A existência da bactéria "*chitinoclastic*" foi então suspeitada e uma grande variedade de tais microorganismos foram detectados em diferentes solos, lamas e águas simples⁴.

Uma sistemática exploração da distribuição de enzimas quinolíticas, enzimas no reino animal, permitiram chegar a conclusão que quitinases e quitobiasas poderiam não somente serem freqüentemente encontradas em tecidos e secreções glandular de diversos animais, mas também serem consideradas como um constituinte primitivo do "equipamento hidrolítico" de células vivas.

Atualmente, ao lado do considerável interesse sobre o ponto fundamentalmente científico, uma nova visão tem sido despertada para a enorme faixa de aplicações da quitina e seus derivados.

Modernas tecnologias estão sempre em crescente desenvolvimento mostrando assim as possibilidades dessas aplicações nos mais variados campos, como no tratamento de águas, no processamento de alimentos, aditivos para a Agricultura, produtos medicinais, fármacos e etc.

Este constante interesse pode também ser refletido pela grande quantidade de patentes industriais, publicações e conferências internacionais sobre quitina e quitosana em recentes anos^{3-4,12-24}. Ademais, como sendo uma fonte natural para o avanço dessas aplicações tecnológicas, sua produção industrial foi um marco importante para o seu reconhecimento. Países, como, Japão e Estados Unidos passaram a produzi-la qualitativamente e quantitativamente em escala industrial. A Tabela abaixo fornece alguns dados com relação a utilização do biopolímero quitina e seus derivados em aplicações industriais no Japão²³.

Tabela 2. Aplicações práticas da quitina e derivados no Japão.

Área	Quitina-Derivados	Aplicação
	Quitina	Gases, Bandagens
Medicina	Fibras de quitina	Suturas cirúrgicas
	Quitosana-Compósitos colágenos	Pele artificial
	Quitosana	Crems e outros
Cosméticos	Quitosana hidroxialquilada	produtos para
	Quitina líquida	cuidados com a pele
		Fortalecimento de cabelos

Meio-ambiente	Quitosana e sais de quitosana	Floculante para a purificação de águas naturais contendo proteínas.
Agricultura	Quitosana	Acelerador para adubação
Tecnologia de alimentos	Quitosana	Aditivos para alimentos
Biotecnologia	Quitosana	Partículas porosas para bioreatores; imobilização de células e enzimas
Química	Quitosana	Suporte para catálises

1.2.3. OCORRÊNCIA DA QUITINA E QUITOSANA

Quitina é um polímero natural encontrado em certas classes de animais marinhos, insetos e fungos, constituindo assim, o invólucro protetor desses animais, estando associada às proteínas ou revestindo a parede celular de certos fungos e algas juntamente com outros polissacarídeos ²⁵.

Sua unidade básica é o monômero N-acetilglicosamina, sendo portanto chamada de: β -(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose, o grau de N-acetilação é variável, estando na faixa de 90%

A Figura 1 mostra a estrutura da quitina ²⁶.

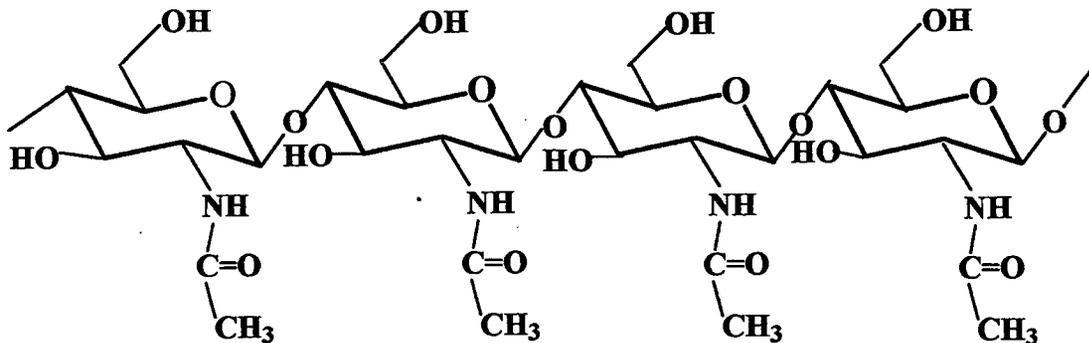


Figura 1. Estrutura da quitina

A quitina encontrada nos tegumentos de crustáceos e insetos ocorre na forma de microfibrilas tipicamente com 0,010-0,025 μ m de diâmetro e 2-3 μ m de comprimento, podendo estar covalentemente ligada aos artrópodes em três diferentes formas poliméricas: α , β e γ - quitina, dependendo de sua fonte de obtenção bem como da disposição das cadeias moleculares dentro da microfibrila ²³. A forma polimórfica mais abundante é a α -quitina a qual é encontrada na cutícula de artrópodes e em certos fungos .

A β -quitina existe na forma cristalina hidratada e apresenta baixa estabilidade devido a presença de moléculas de água entre

suas cadeias. Já a forma γ -quitina tem sido encontrada em casulos de besouros, "*Ptinus tectus*" e pode ser transformada na forma α pelo tratamento com tiocianato de lítio ^{4,25}.

O derivado mais importante da quitina é o polímero de quitosana, o qual é obtido por uma reação de hidrólise básica da quitina, resultando assim num biopolímero constituído predominantemente de unidades de β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose, apresentando em sua cadeia aproximadamente 70-90% de grau desacetilação.

Sua estrutura está representada na Figura 2 ²⁶.

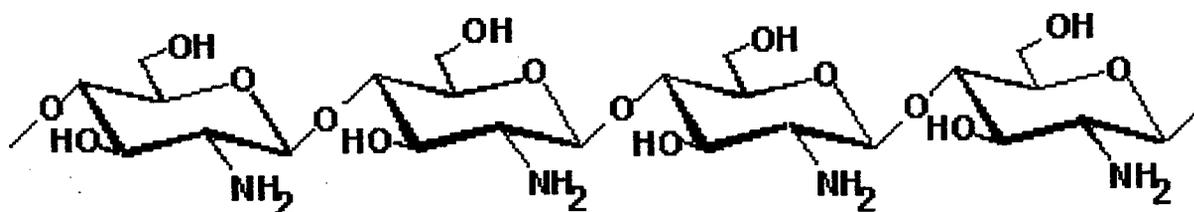


Figura 2. Estrutura da quitosana

1.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA QUITINA E QUITOSANA

O biopolímero quitina pode ser caracterizado pela técnica de espectroscopia infravermelho, onde as principais bandas características são: em aproximadamente 1655 cm^{-1} devido aos estiramento $\text{C}=\text{O}$, em 1555 cm^{-1} a deformação N-H , em 1313 cm^{-1}

referentes as ligações CN e CH₂ e em aproximadamente 1378 cm⁻¹ devido a deformação simétrica CH₃ (Figura 3)²⁵⁻²⁸.

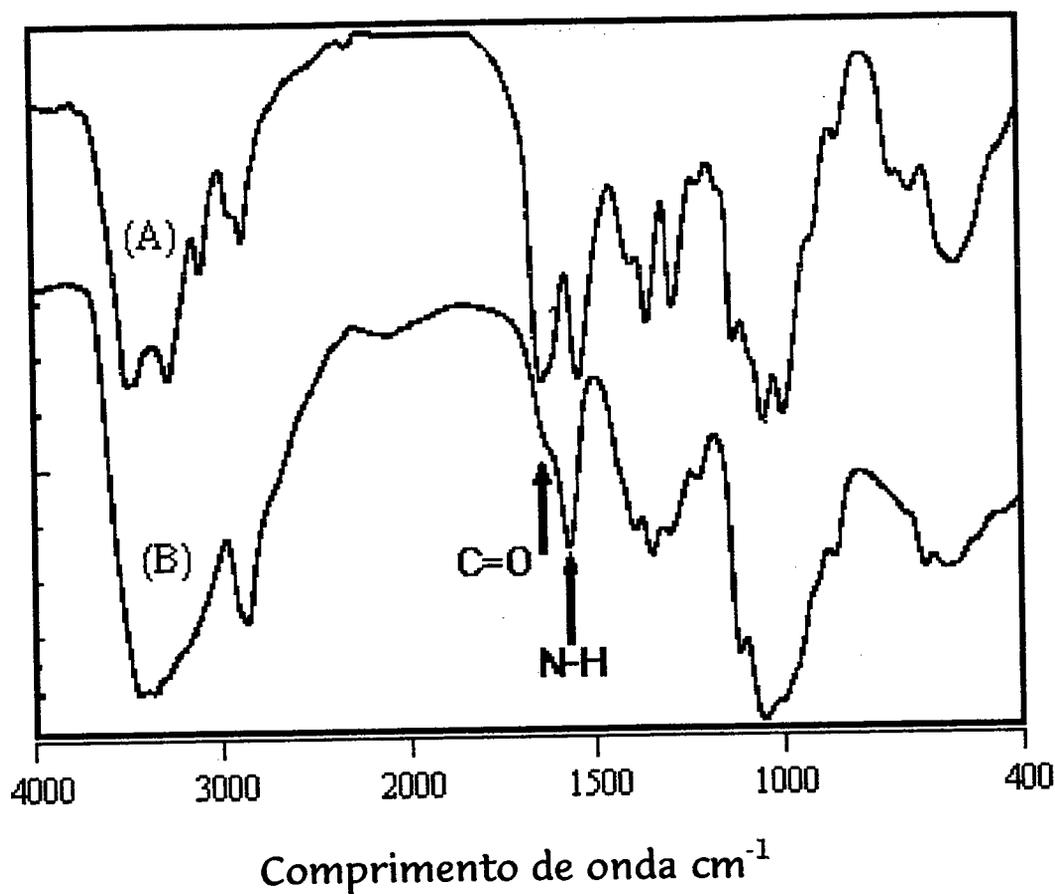


Figura 3. Espectro infravermelho (A) : Quitina; (B) : Quitosana.

Em comparação, pela mesma Figura acima, podemos verificar que o espectro da quitosana apresenta a banda característica da deformação NH₂ na região de 1590 cm⁻¹, predominando sobre a banda em 1655 cm⁻¹ da quitina. A banda em 1555cm⁻¹ está encoberta pela banda em 1590 cm⁻¹.

A espectroscopia de ¹³C RMN, também evidencia a caracterização da quitina (Figura 4)^{26,29-30}.

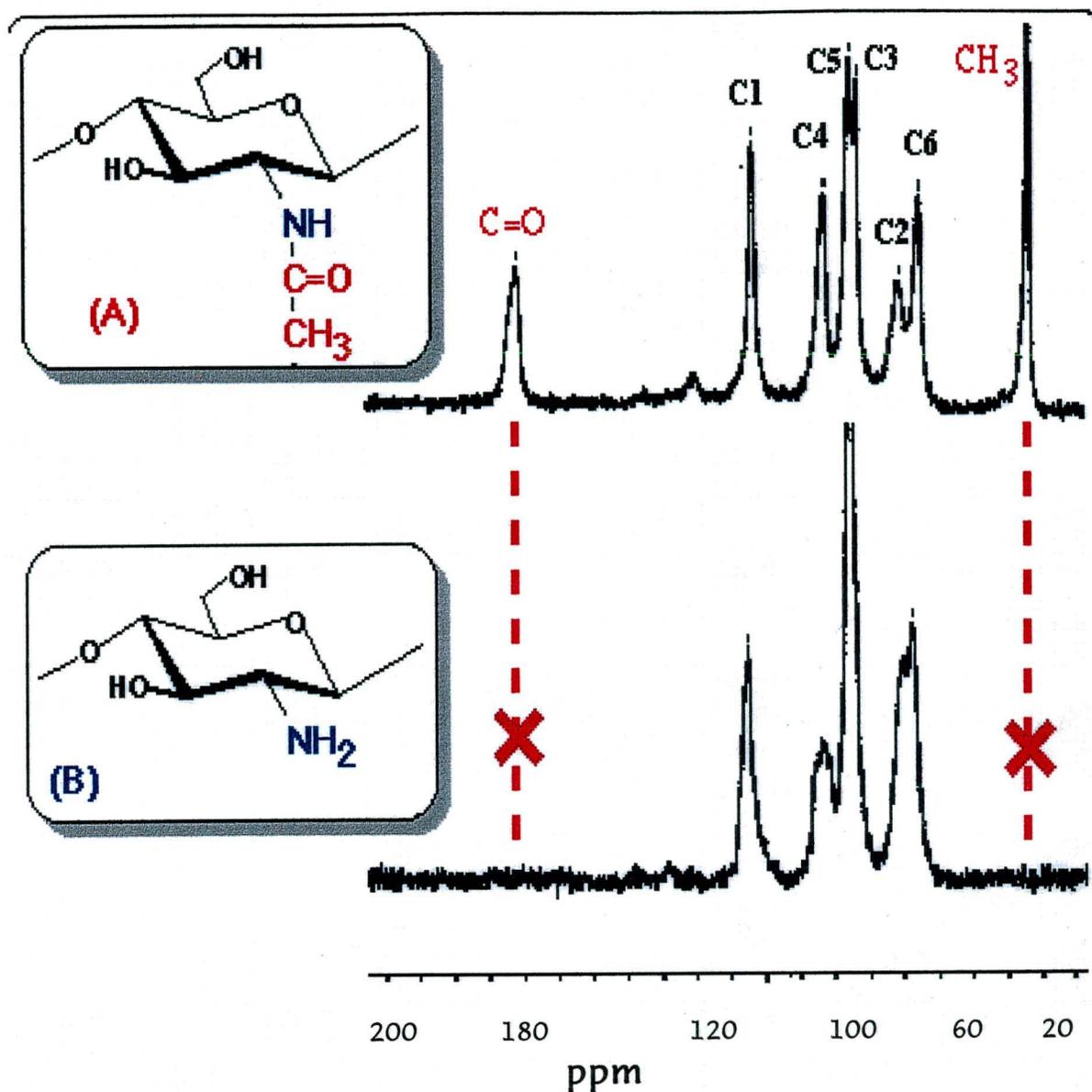


Figura 4. Espectro RMN de ^{13}C no estado sólido, (A): Quitina; (B) Quitosana.

A região mais significativa é devido a presença do grupo carbonila próximo a um deslocamento químico de 180 p.p.m. No espectro da quitosana (Figura 4), este grupo se encontra em uma proporção muito menor, sendo praticamente inexistente.

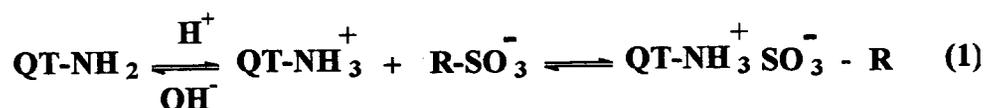
1.2.5. QUITOSANA NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Devido a presença de grupos aminos livres na quitosana e também a sua solubilidade frente a soluções aquosas de certos ácidos minerais e também ácido acético, este polímero é caracterizado por ser mais versátil quimicamente quando comparado com o seu análogo, o biopolímero quitina.

Em realidade, o grupo amino quando protonado lhe confere excelentes propriedades adsorventes, podendo então a quitosana interagir com uma grande gama de corantes aniônicos, e atuar assim como um trocador-iônico.

A remoção da cor de águas naturais pela técnica de adsorção tem sido muito estudada, contudo, há somente uma limitada indicação com relação as características de adsorção da quitosana sobre corantes.

Quando a quitosana reage com um corante aniônico, por exemplo, que contenha grupos sulfonatos, a um pH apropriado, os grupos aminos do polímero estarão protonados e assim poderão interagir com o grupo reativo do corante de acordo com a seguinte reação ³¹:



Venkatrao e colaboradores³², estudaram adsorção dos corantes Direto vermelho 31 e Reativo Vermelho 73 sobre a quitosana e verificaram que a cinética de adsorção é fortemente

influenciada pela temperatura, concentração inicial do corante e tamanho das partículas de polímero, indicando uma adsorção de natureza física. Neste caso, eles observaram que a energia de ativação encontrada para o corante reativo vermelho 37 foi muito maior (5,78 kcal/mol), quando comparada com aquela encontrada para o corante Direto 31 (2,59 kcal/mol), significando que forças físicas, tais como, orientação molecular ou interações iônicas intermoleculares são responsáveis pelo grande aumento da energia de ativação quando passamos de um sistema a outro.

Maghami e Roberts³³ também estudaram a adsorção de corantes aniônicos sobre a quitosana e verificaram que o equilíbrio de adsorção é controlado pela carga iônica do corante, sendo que este equilíbrio é alcançado mais rapidamente (em torno de 2h), no caso de moléculas de corantes menores. Também demonstraram uma estequiometria de 1:1 para a interação dos grupos aminos protonados da quitosana com os grupos sulfônicos do íon do corante .

Seo e colaboradores³⁴, investigaram o efeito da interação hidrofóbica em matrizes de géis de quitosana com corantes azo. Eles estudaram o efeito da temperatura sobre a sorção do alaranjado de butila em géis de octanoil quitosanas e um valor de 42,5 KJ/mol foi encontrado para a entalpia de adsorção, mostrando assim que a sorção é um processo endotérmico governado por interações hidrofóbicas.

Yamamoto³⁵, estudou as interações quirais de quitosana com corantes azo, onde por espectroscopia uv foi observado um deslocamento batocrômico de 5nm na banda de absorção de 356 nm do corante Alizarina amarelo GG na presença de quitosana, indicando assim uma complexação polímero-corante. Espectros de dicroísmo circular também foram realizados e deslocamentos batocrômico e hipsocrômico foram observados para a interação quitosana-corante.

Delben e colaboradores³⁶ também estudaram a interação de quitosanas solúveis com corantes em água por espectroscopia uv e verificaram que corantes aniônicos são capazes de modificar o espectro de quitosanas solúveis na faixa de pH 2-5, sendo que uma alteração mais significativa apareceu em pH 3,5.

McKay¹³ e colaboradores propuseram um modelo para a determinação do coeficiente de transferência de massa e verificaram que o mesmo foi independente da concentração inicial do corante, massa de quitina, tamanho da partícula, temperatura, velocidade de agitação. Os dados de equilíbrio foram analisados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e as capacidades de adsorção encontradas situaram -se na faixa de 40-200 mg de corante/ g de quitina.

Giles e colaboradores³⁷, evidenciaram a natureza física e eletrostática das interações de vários corantes azo com quitosana.

1.3. QUÍMICA DOS CORANTES

1.3.1. CONCEITOS BÁSICOS

Corantes são caracterizados pela sua habilidade em absorver luz de (400 a 700 nm), sendo de fato essa razão pelo qual os mesmos se apresentam coloridos². Nos últimos anos, milhões de diferentes compostos coloridos quimicamente tem sido sintetizados e cerca de 10.000 deles foram ou são produzidos em escala industrial, que incluem tanto o grupo dos corantes inorgânicos como dos orgânicos.

O "Colour Index³⁸" lista todos os corantes e pigmentos usados comercialmente para propósitos industriais de coloração, na aplicação em fibras têxteis, plásticos, pinturas, impressão e coloração de líquidos (solventes, etc.) .

Segundo este Index, cada corante ou pigmento é dado por dois números de referência que mencionam a base de coloração e a classificação química, respectivamente. Aquele que se refere a área de aplicação e métodos de coloração é chamado de "C.I. Generic Name", o outro termo é o "C.I. Constitution Number".

Sob um "C.I. Generic Name", todos os corantes comerciais ou pigmentos são mencionados como tendo a mesma estrutura química, contudo eles não devem ser chamados de idênticos porque podem diferir significativamente com respeito à estrutura

cristalina, tamanho de partícula, aditivos e impurezas. Como exemplo temos o corante “Indanthren Blue RS”, no qual seu “C.I. Generic Name” será : “C.I. Vat Blue 4” e o “C.I. Constitution Number”: C.I.69800 para “Indanthrone”. Como pigmento ele está denominado no “Colour Index” como “C.I. Pigment Blue 60”, mas com o mesmo “C.I. constitution number” (C.I. 69800).

A aplicabilidade industrial de um composto colorido depende não somente da posição da banda de absorção com respeito ao comprimento de onda, mas também da intensidade das bandas como uma função da concentração do corante.

A intensidade de absorção pode ser expressa de acordo com a Lei de Lambert-Beer³⁹. A lei de Lambert Beer é uma expressão empírica para a intensidade da luz passando através de um meio absorvente.

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon [j] l \quad (2)$$

onde $\log(I_0/I)$, representa a intensidade da luz incidente sobre a intensidade da luz transmitida passando através de uma amostra de comprimento l , e $[j]$ é concentração molar das espécies absorventes j . O termo ϵ é o coeficiente de absorção molar mais formalmente chamado coeficiente de extinção das espécies para uma frequência de radiação incidente. Para corantes técnicos ϵ tem valores na faixa de 10^4 a 10^5 L.mol⁻¹. cm⁻¹.

Corantes com particularmente altos coeficientes de extinção molar, como exemplo, triarilmetilenos, $\epsilon = 100.000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, são eficientes em termos da força da cor obtida por mol de corante e são economicamente viáveis, pelo pequeno consumo exigido para preparar suas soluções. Contraditoriamente, os altos preços de corantes de antraquinona são devido não somente a intermediários caros, mas também devido aos seus baixos coeficientes de extinção, ($\epsilon = 8000 \text{ à } 18.000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)².

No entanto, as pesquisas em tintas, em recentes anos tem se concentrado no problema de aumentar o coeficiente de extinção por mudanças estruturais. Numerosos compostos coloridos de mesma estrutura básica diferindo somente na posição de um substituínte são geralmente sintetizados.

No ponto de vista científico e tecnológico é interessante examinar como tais diferenças estruturais influenciam o espectro de absorção.

As mudanças na posição e intensidade das bandas são descritas qualitativamente como indica a Figura 5. Deslocamentos nos máximos de absorção para maiores e menores comprimentos de onda, são chamados de deslocamentos batocrômico e hipsocrômico, respectivamente. Um aumento e um decréscimo na magnitude do coeficiente de extinção são chamadas de mudanças

e hipocrômica, respectivamente. A Figura a seguir, fornece uma ilustração desses deslocamentos ².

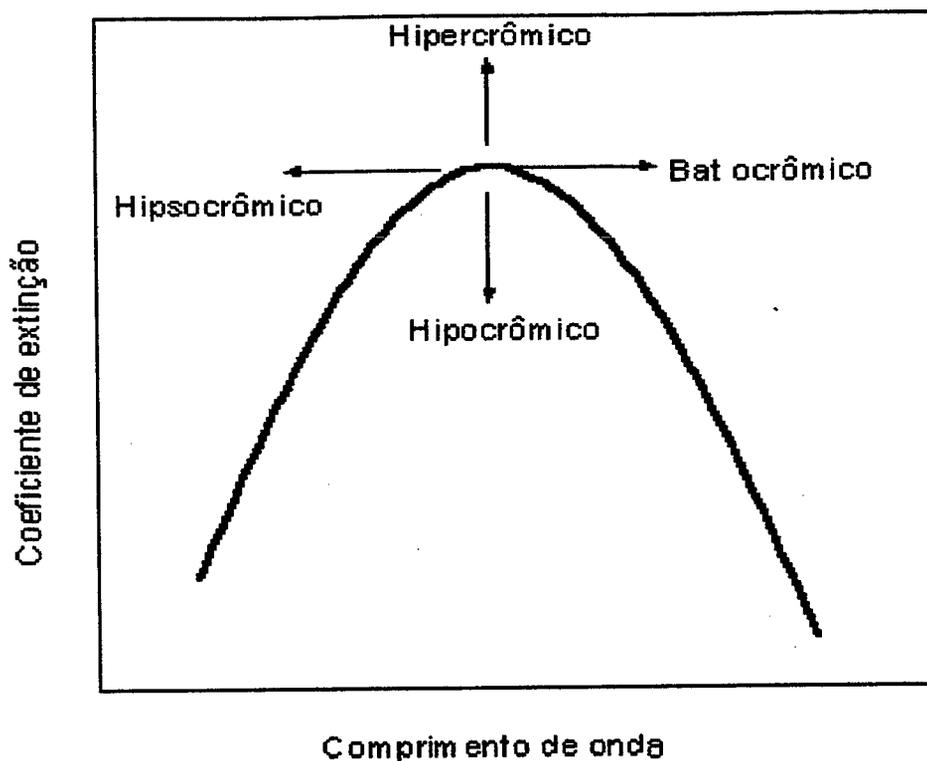


Figura 5. Esquema para as designações dos deslocamentos em função de mudanças no comprimento de onda e no coeficiente de extinção da banda de absorção.

Alguns grupos estruturais presentes na molécula de certos corantes orgânicos, são os grupos responsáveis por esses deslocamentos, os quais são denominados de grupos cromóforos e auxócromos. Os primeiros são caracterizados por possuírem um sistema de dupla ligação conjugada, tais como: C=C, C=O, NO₂ e são responsáveis pela absorção eletrônica. Os auxócromos são

grupos saturados, tais como: OH, NH₂, Cl, com elétrons não-ligantes, que quando ligados a um cromóforo alteram não somente o comprimento de onda como a intensidade de absorção.

A Figura 6 ilustra o diagrama energético, mostrando as transições eletrônicas envolvidas para ambos sistemas ⁴⁰.

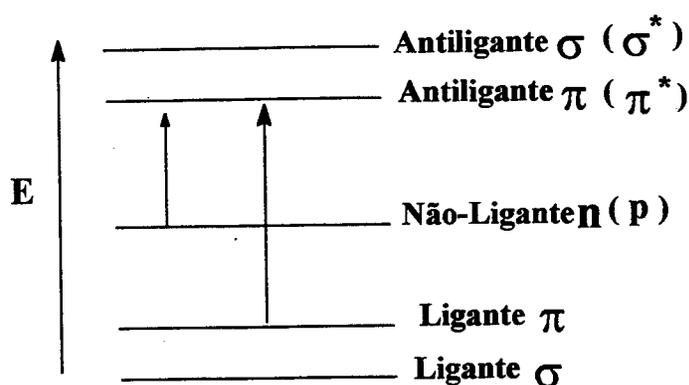


Figura 6. Representação dos níveis de energia eletrônica, para as transições: $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Certos corantes apresentam os grupos cromóforos azo (N=N-), no qual são parecidos a átomos de carbono com hibridização sp^2 . Dependendo da quantidade de tais grupos eles são chamados de mono, dis, tris, tetraquis corantes azo. Os grupos azo se encontram principalmente ligados ao anel benzênico ou naftaleno, mais em alguns casos eles podem estar ligados a heterocíclicos aromáticos ou grupos alifáticos enolizáveis e são os principais grupos responsáveis pelos deslocamentos mencionados.

1.3.2. CORANTES REATIVOS

Corantes reativos são compostos coloridos que contém um ou mais grupos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio e enxofre de substratos tais como, fibras celulósicas, fibras de proteínas e poliamidas^{2, 41-42}.

A introdução da primeira série de corantes reativos para a celulose, comercializada pela empresa ICI, foi aproximadamente em 1956 através dos corantes Procion M. Os membros iniciais dessa série compreendiam todos os derivados altamente reativos de clorotriazinila, seguidos por uma série menos reativa de corantes de monoclorotriazinila, a qual foi comercializada como Procion H⁴².

O sucesso dos corantes de Procion foi seguido por intensivos programas de pesquisa por todas as fábricas de corantes. Consequentemente, corantes reativos contendo o grupo 2,4,5-tricloropirimidil foram introduzidos sob o nome comercial de Reactone (Ciba-Geigy) e Drimarene (Sandoz). Em 1960, A Bayer desenvolveu o Levafix P e E, baseados nos grupos 4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina (estrutura a) e 2,3-dicloroquinoxalina (estrutura b), respectivamente⁴²⁻⁴⁷.

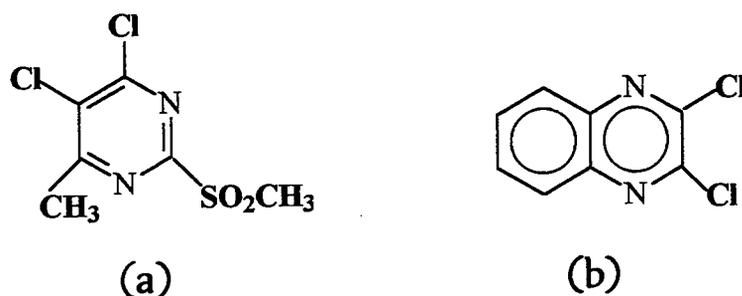


Figura 7. (a) Corante Levafix P; e (b) Corante Levafix E.

Aproximadamente 80% de todos os corantes reativos são baseados na estrutura cromogênica azo ⁴⁹⁻⁵¹. Por conveniência, a característica estrutural de uma molécula de corante reativo pode ser representada como uma combinação das seguintes unidades ⁴²:

Corante-B-Y-X

Onde o corante é o cromóforo, antraquinona; B é um átomo de ligação ou grupo, embora em muitos casos, seja parte do sistema cromóforico; Y é a unidade que carrega o grupo reativo (a atividade do grupo reativo depende em grande parte da natureza de Y); e X é o grupo que reage com a fibra. Um grupo adicional solúvel em água, o qual não é parte da unidade cromofórica, poderá ser encontrado também como parte do grupo reativo.

Sistema Cromofórico: Em princípio, praticamente qualquer sistema cromofórico desejado pode ser combinado com grupos reativos para produzir corantes reativos. A propriedade do corante resultante, contudo, será afetada por ambos desses grupos. Uma combinação apropriada será aquela em que resultará numa boa qualidade na força de tingimento, boa estabilidade, rapidez na aplicação e sem dúvida ser economicamente viável.

Comumente os grupos cromóforos, são aqueles que contém unidades azo, antraquinona, ftalocianina.

Grupo de Ligação (B): A natureza do grupo de ligação entre o cromóforo e o grupo reativo não afeta somente a forma, força e a afinidade do corante, mas também afeta significativamente a reatividade e a estabilidade da ligação polímero-corante. Então, grupos amino e alquilamino são geralmente utilizados como grupos de ligação em corantes reativos heterocíclicos considerando a estabilidade a hidrólise, a síntese e mínima interferência com a solubilidade.

Sistema Reativo: A combinação das unidades Y-X , na fórmula pode ser relacionada com o sistema reativo. Geralmente esses sistemas utilizados em corantes comerciais podem ser classificados em dois grupos principais: (I) sistemas reativos baseados em reações de substituição nucleófila e (II) sistemas baseados em

reações de adição nucleofílica . A reatividade de um corante reativo, é contudo, governada primeiramente pela estrutura química e a disposição do sistema (Y-X) e a variação do cromóforo no qual o grupo reativo está ligado.

Um exemplo geral está representado na Figura 8 para a estrutura do Corante Reativo Azul 2, (Procion Azul HB).

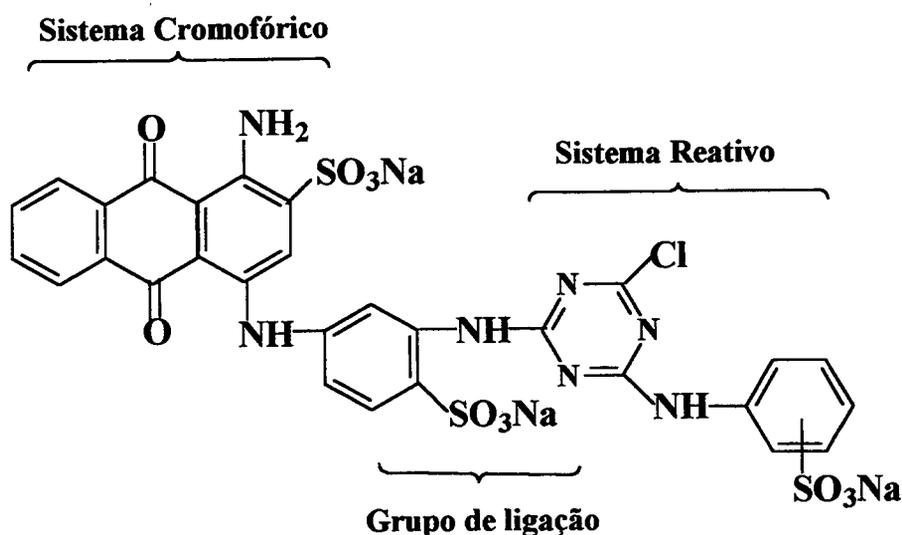


Figura 8. Estrutura completa de um corante reativo .

Os grupos reativos podem ser classificados de acordo com o mecanismo de suas reações:

1) Sistemas reativos que reagem pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ^{2,42} .

Esses sistemas reativos baseados em substituição nucleofílica geralmente envolve a adição catalisada por base de um grupo

nucleofílico funcional do polímero para o centro eletrofílico do grupo reativo seguida pelo deslocamento de um adequado grupo de saída. O esquema encontra-se representado na Figura 9 tomando como exemplo o polímero de celulose.

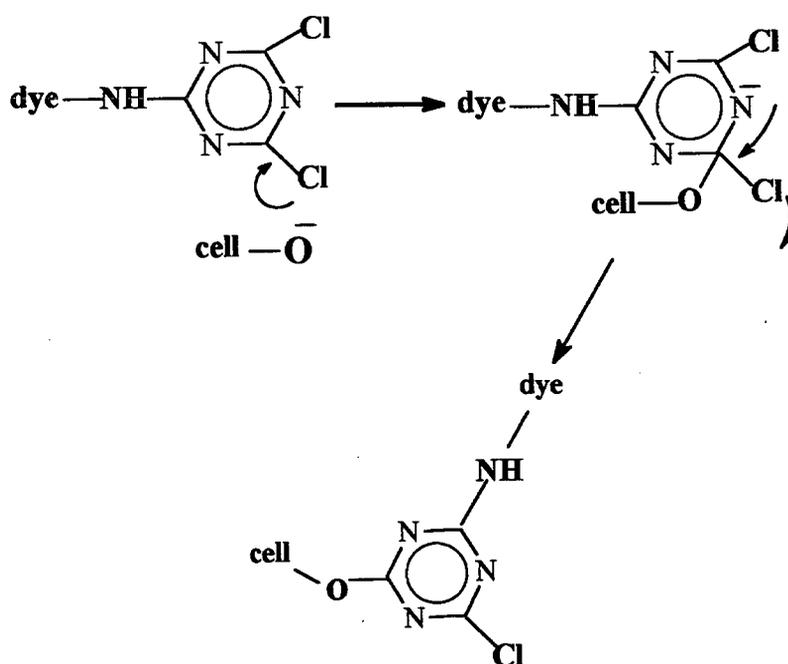


Figura 9. Esquema para a interação celulose-corante baseado na substituição nucleofílica.

II) Sistemas reativos que reagem segundo um mecanismo de adição nucleofílica, onde frequentemente há uma etapa de eliminação antes da etapa de adição^{2,42}.

Este mecanismo geralmente consiste de duas etapas. A primeira etapa é uma eliminação catalisada por base de um grupo lábil (exemplo, OSO₃H e Cl), originando uma dupla ligação seguida

por uma adição trans-1,2 do grupo funcional do polímero para a ligação dupla. O esquema da reação encontra-se representado na Figura 10 para o polímero de celulose.

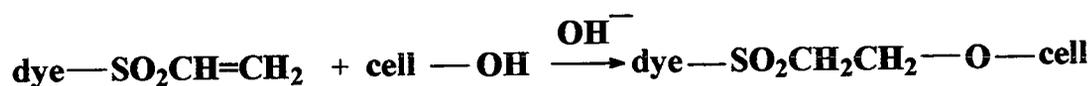


Figura 10. Esquema para a interação celulose-corante baseado na adição nucleofílica.

Além desses podemos ter também os seguintes sistemas:

III) Sistemas reativos baseados em ambos mecanismos de adição e substituição nucleofílica (IV) ^{2,42}.

Muitas referências tem sido citadas para este tipo de mecanismo tomando como exemplo corantes com grupos 2,2,3,3-tetraflurociclobutano-1-carboxiamida. Nesse mecanismo, os átomos de flúor no C-2 são ativados pelo grupo carbonila no C-1, resultando na alta reatividade de tais corantes. O esquema dessa reação está mostrado na Figura 11 para o polímero de celulose. A primeira etapa consiste de uma eliminação catalisada por base seguida pela substituição nucleofílica de um átomo de flúor da ligação dupla pelos ânions de celulose.

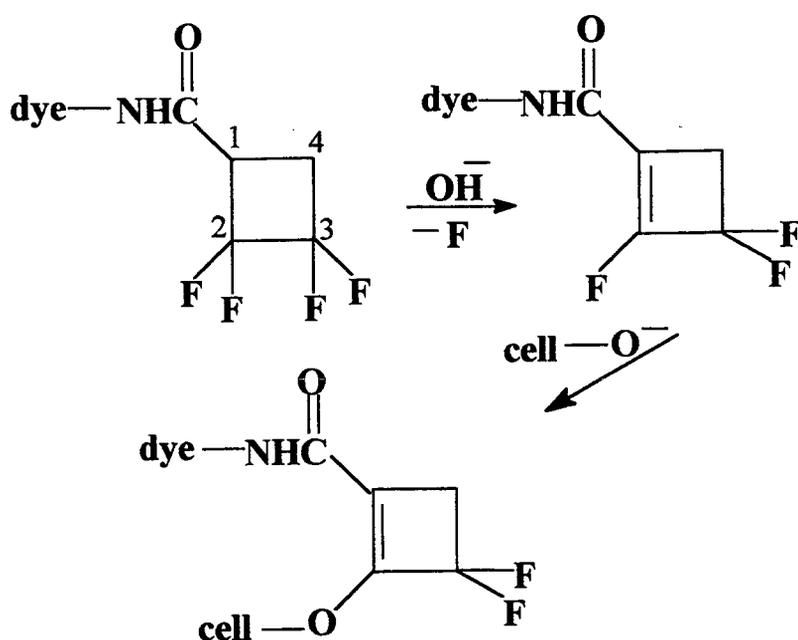


Figura 11. Esquema para a interação corante-celulose baseado na adição e substituição nucleofílica.

IV) Grupos reativos que reagem pela formação de éster de um grupo de ácido fosfórico, (átomo de fósforo ligado a um carbono aromático ou alifático do corante) ^{2,42}.

Corantes contendo esse grupo reativo foram denominados pelo I.C.I. como Corantes Procion T e posteriormente como corantes Procileno. Os corantes de procileno são misturas de corantes dispersos e corantes reativos e foram designados para serem usados sobre blendas de poliéster-celulose. Contudo, a produção desse tipo de corante foi extinta.

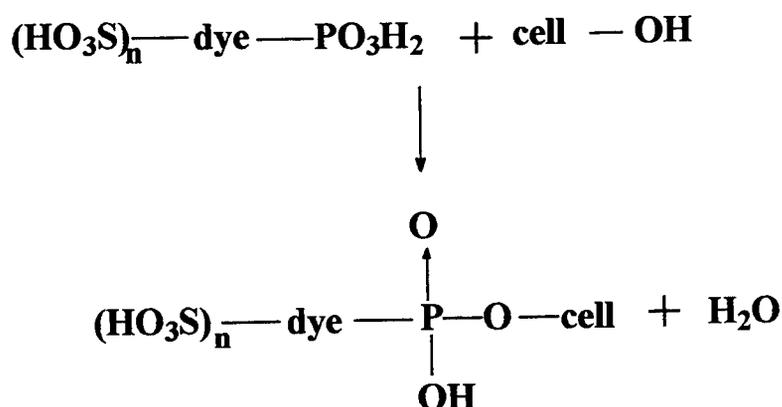
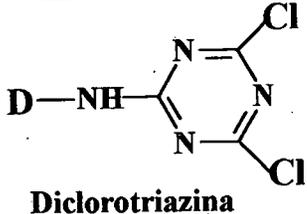
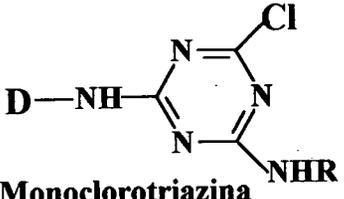
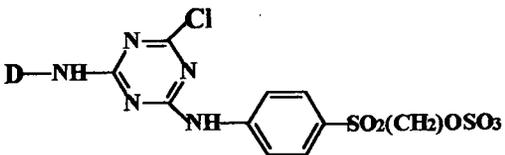


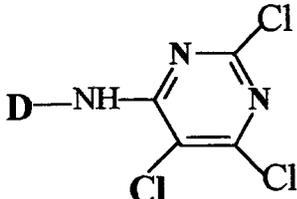
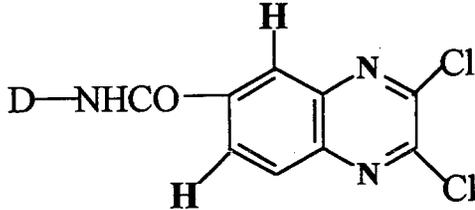
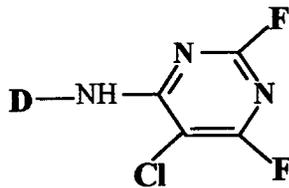
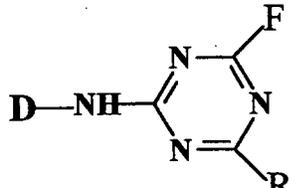
Figura 12. Esquema para a interação corante-celulose contendo o grupo ácido fosfórico.

1.3.3. CLASSIFICAÇÃO GERAL DOS CORANTES REATIVOS SEGUNDO O GRUPO REATIVO PRESENTE NA MOLÉCULA

De acordo com a sua reatividade os corantes reativos podem ser classificados em várias categorias. A Tabela 3, a seguir, fornece algumas informações com respeito ao ano em que foram desenvolvidos os corantes reativos mais utilizados, os mais importantes grupos funcionais dessa categoria de corantes, bem como os principais fabricantes com os respectivos nomes comerciais⁵²⁻⁵⁶. A denominação D na Tabela 3, refere-se ao grupo cromóforo do corante reativo e R a um outro grupo funcional.

Tabela 3. Classificação dos corantes reativos de acordo com a sua reatividade.

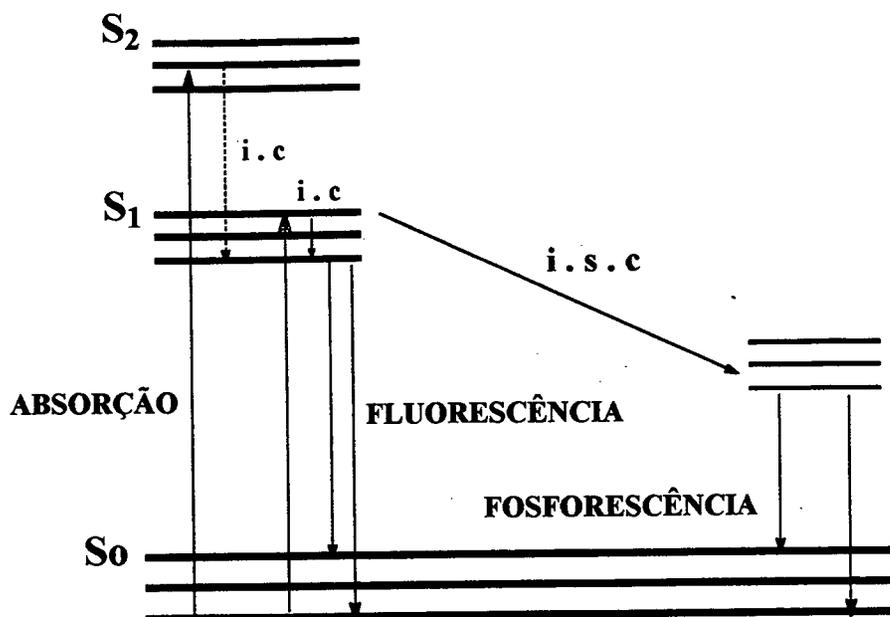
Ano Desenv.	Fabricantes	Nome Comercial	Grupo Reativo
1956	ICI	Procion Mx Basilen M	 <p>Dichlorotriazina</p>
1972	ICI	Procion H,HE	 <p>Monoclorotriazina</p>
1971	Ciba-Geygy	Cibracon E	
1968	KYK	Kayacion E,P	
1978	Basf	Basilen P,E	 <p>Sulfato de etilsulfona</p>
	Taiheung	Tricion-H-E-P	
1957	Hoechst	Remazol	 <p>Sulfato de etilsulfona</p>
1966	Sumitomo	Sumifix	
	Taiheung	Trizol	
1980	Sumitomo	Sumifix Supra	 <p>Sulfato de etilsulfona</p>
	Taiheung	Trifix	

1960	Sandoz Ciba	Drimarene Z Cibracon TE	 <p>Trichloropirimidina</p>
1961	Bayer	Levafix E	 <p>Dicloroquinoxalina</p>
1971	Bayer	Levafix E-A	 <p>Difluorocloropiridina</p>
1972	Sandoz	Drimarene K	
1978	Ciba Bayer	Cibracon F Levafix E-N	 <p>Monofluorotriazina</p>

1.3.4. CORANTES FOTOSSENSÍVEIS

A utilização de corantes fotossensíveis como componentes para absorção da luz em dispositivos para a conversão da energia solar, por exemplo, em células fotoeletroquímica ou fotogalvânica e células de estocagem, tem despertado considerável interesse em recentes anos para o entendimento das propriedades fotoquímicas fundamentais dos corantes em meio não homogêneo⁵⁷⁻⁶¹.

Os processos foto iniciados, podem ser exemplificados através do diagrama de Jablonski (Esquema 1), onde ocorre a transferência de energia a partir do estado excitado².



Esquema 1. Diagrama de Jablonski mostrando os fenômenos da absorção, fluorescência e fosforescência. Onde : (i.c): conversão interna e (i.s.c): passagem intersistemas.

Um composto fotossensível irá absorver luz e subsequentemente transferir a energia absorvida para um aceptor no qual poderá produzir radicais pela abstração de Hidrogênio ou fotoclivagem. Uma variedade de fotossensibilizadores podem ser utilizados, como os corantes azul de metileno, clorofila e eosina (Figura 13)².

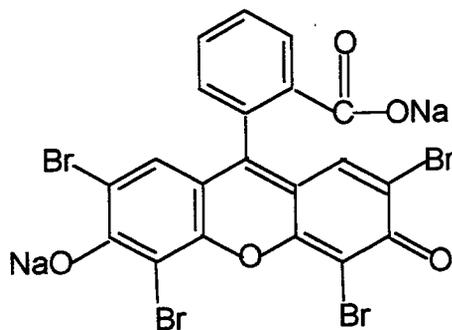


Figura 13. Corante fotossensível eosina.

Contudo, relativamente poucos trabalhos têm sido desenvolvidos até agora no sentido de investigar a influência de uma matriz polimérica sobre a fotoquímica e fotofísica de corantes. Uma nova classe de corantes aniônicos, derivados da condensação de oxocarbonos, solúveis em água, tais como o croconato laranja, croconato violeta, croconato azul e o croconato de lítio, têm demonstrado possuírem excelentes propriedades semicondutoras e forte absorção no visível⁵⁸⁻⁵⁹.

A fotocatalise efetiva ou fotossensibilização em células fotoeletroquímicas requer um eficiente método para originar um estado excitado sob a superfície de um eletrodo. Dessa maneira, a conversão da luz em energia elétrica e/ou energia química ocorre via transferência de elétron na superfície, iniciada então pela própria excitação da superfície ou de uma superfície ligada ao corante. A eficiência dessa “transferência de carga fotodirecionada”, dependerá então da separação espacial entre as

espécies oxidadas e reduzidas, de modo que a reação de volta, favorável termodinamicamente, seja ineficiente. Neste caminho, eletrodos semicondutores são superiores no sentido de suprimir a reação de retorno, como resultado do campo elétrico gerado na superfície pela irradiação da interface⁶¹. Por definição, semicondutores são caracterizados pela presença de um gap entre orbitais situados proximamente. A fotoexcitação, induz uma transição eletrônica nesses materiais, de modo que um elétron é promovido de uma banda de valência inicialmente ocupada para uma banda de condução inicialmente vazia. Essa fotoexcitação gera então um par de elétron vacante. Desde que o elétron está acomodado em um orbital altamente disperso, as propriedades elétricas das partículas são convertidas de isolantes para condutoras.

A incorporação de corantes do tipo Croconato dentro de matrizes poliméricas, mostra uma grande perspectiva para a utilização prática da energia solar em eletrodos revestidos com polímeros⁵⁸. Seus sais são todos corantes altamente intensos. Por exemplo, o croconato violeta absorve no visível a $\lambda = 533 \text{ nm}$ ($\epsilon = 100.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A Figura 14 ilustra essa classe de corantes⁵⁸⁻⁶²⁻⁶³.

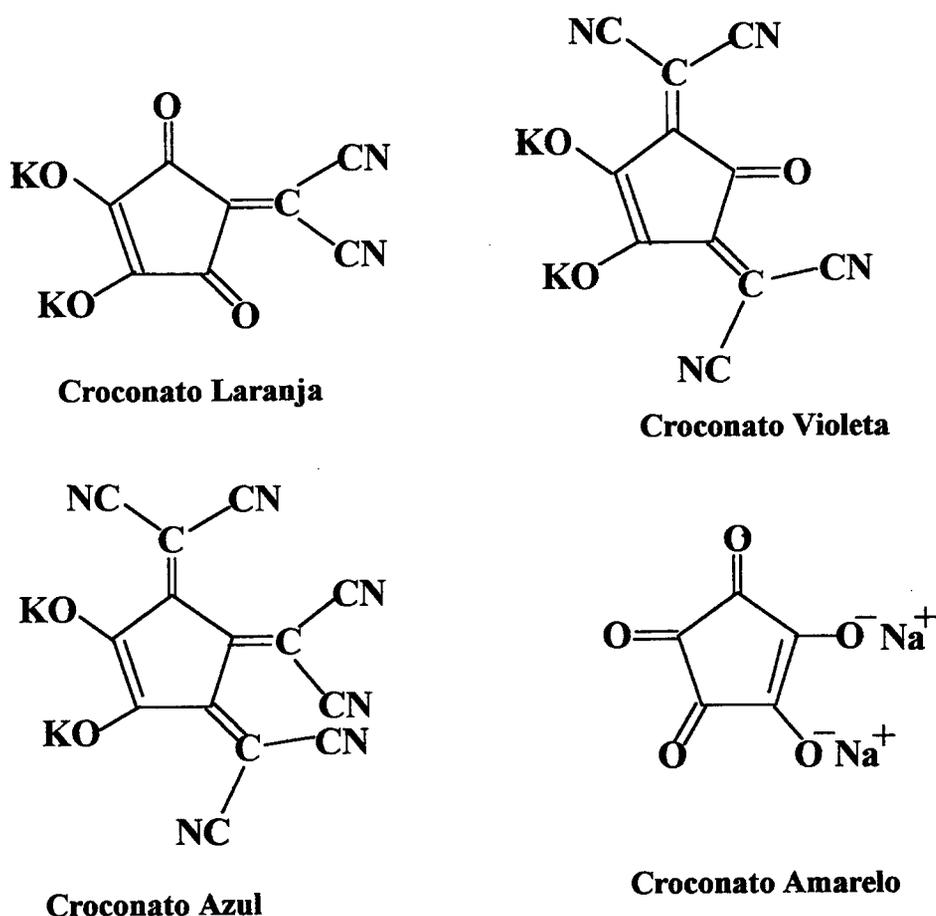


Figura 14. Corantes do tipo croconato

Mesmo com propriedades químicas ideais, um corante poderá funcionar como um efetivo fotossensibilizador somente quando estiver fortemente adsorvido sobre a superfície de um eletrodo. Por exemplo, croconato violeta pode ser incorporado dentro de um filme protonado de poli-4-vinilpiridina, este filme quando revestido sobre um eletrodo de SnO₂ exibe interessantes propriedades eletrocatalíticas⁵⁸.

No presente trabalho o croconato amarelo (croconato de sódio trihidratado), foi adsorvido sobre a superfície da quitina,

(Figura 14). Este composto é muito solúvel em água e apresenta uma banda intensa no UV em aproximadamente $\lambda = 363$ nm em forma de dublete, devido ao efeito Jahn-Teller operante no primeiro estado excitado. O croconato amarelo também tem demonstrado ser um ligante muito versátil para íons de metais de transição ⁶⁴.

1.3.5. MECANISMO DE COLORAÇÃO ²

O processo de coloração, isto é, a distribuição de um corante, ao menos entre duas fases, pode ser descrito pela cinética de coloração (transporte e fenômeno de coloração) e pelo equilíbrio de coloração (processos de sorção e desorção no estado de equilíbrio).

O processo de distribuição é chamado adsorção se a substância a ser distribuída está retida por uma superfície (exemplo, gás sobre um sólido). Se a substância não está na superfície mas no interior de um corpo (exemplo, gás em um líquido), o processo é chamado de absorção.

O conhecimento das diferentes interações que são responsáveis por estes processos são importantes para o entendimento da teoria da coloração. Em princípio, quatro tipos de interações podem ser consideradas:

I) Forças eletrostáticas: Para um processo de coloração, no qual as moléculas do polímero, geralmente contém grupos aminos ou carboxílicos, dependendo do pH estes grupos encontram-se na forma neutra (-NH_2 , -COOH), catiônica (-NH_3^+) ou aniônica (-COO^-). No entanto, a baixo ou alto valores de pH, o número de grupos catiônicos e aniônicos do polímero são maiores, sendo portanto o polímero um polication ou poliânion, respectivamente. Então, a valores apropriados de pH, esses polímeros interagem com os íons ou moléculas do corante através de um mecanismo de troca iônica. Atração coulômbica e outras interações eletrostáticas, como atração dipolo-dipolo, também são envolvidas durante o processo.

II) Forças de van der Waal's: Considerações mecânico- quânticas demonstram que duas moléculas inertes quimicamente atraem -se mutuamente com a chamada "Forças de London" (umas das forças de Van der Waals) pelo qual a energia de atração é inversamente proporcional a seis vezes a distância. No entanto, a pequenas distâncias a repulsão dominante do núcleo atômico e elétrons deve ser levada em consideração. As forças de Van der Waals são, portanto, somente efetivas para a adsorção do corante e a molécula do polímero se somente a distância entre eles for muito pequena. A influência das forças de Van der Waals é

particularmente importante no processo de coloração das fibras de celulose.

III) Interações Hidrofóbicas: O estado de equilíbrio de um sistema composto de diferentes tipos de molécula é determinado não somente pela entalpia de interação das forças mas também pela entropia daquele estado. O modelo de Frank e Evans (1945), Kauzmann (1959), e outros assume que partes hidrofóbicas das moléculas dissolvidas em água causam uma "ice-like structure" de moléculas de água na vizinidade imediata de moléculas hidrofóbicas. Este processo é energeticamente desfavorável, com o aumento da entropia do sistema. A situação com respeito a entropia pode ser melhorada se duas ou mais moléculas hidrofóbicas formarem um agregado. Exemplos típicos de tais agregados são as micelas e os agregados corante-corante. Ao lado da agregação corante-corante, a associação polímero-corante é também entropicamente favorável.

IV) Ligações de Hidrogênio: Uma relação linear qualitativa pode ser demonstrada entre a energia de adsorção de um corante e sua capacidade para formar ligações de hidrogênio intermolecular. Por exemplo, o grupo hidroxila do Naftaleno Alaranjado I (C.I. Ácido Laranja 20) forma uma ligação de hidrogênio intermolecular com o átomo de oxigênio do grupo amida do algodão, enquanto que

para o Naftaleno Laranja G(C.I. Ácido Laranja 7), há somente uma ligação intramolecular com o nitrogênio azo (Figura 15).

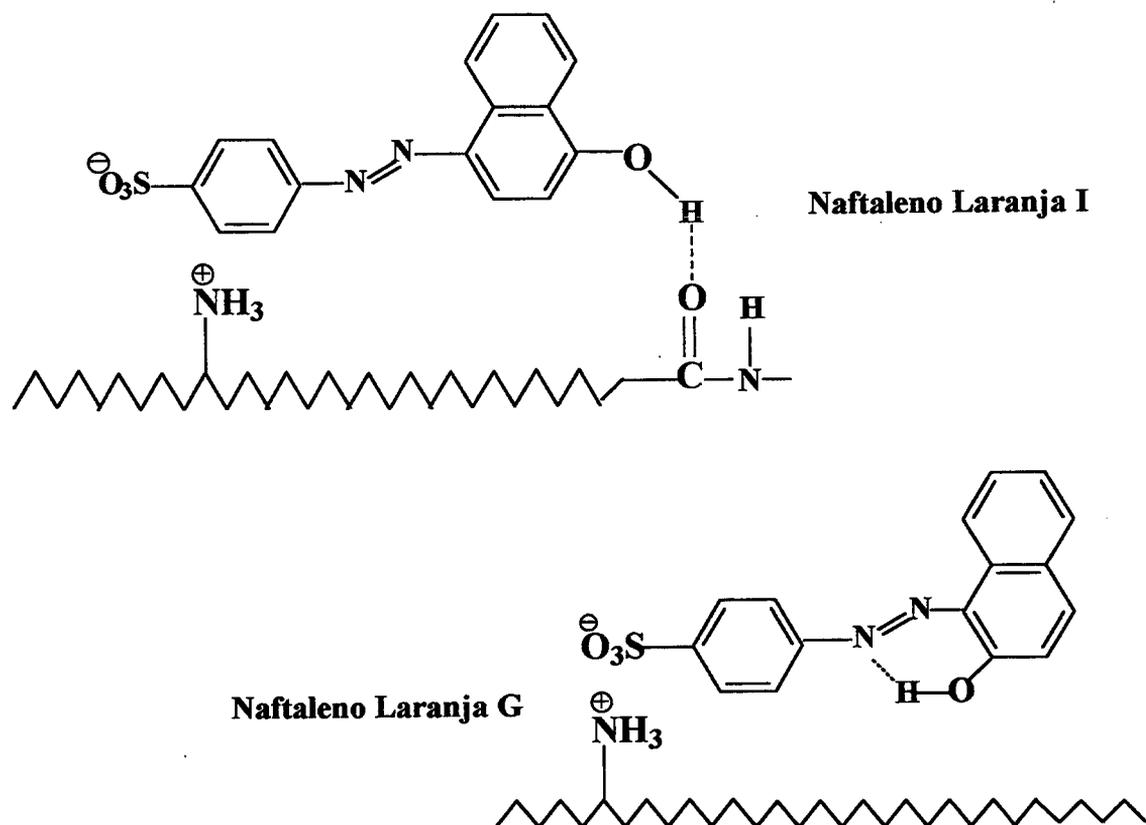


Figura 15. Ligações de hidrogênio inter e intramolecular na adsorção do naftaleno Laranja I e Naftaleno Laranja G sobre algodão, respectivamente.

1.3.6. ALGUMAS APLICAÇÕES DOS CORANTES

1.3.6.1. CORANTES IMOBILIZADOS: A literatura contém numerosas relações de corantes imobilizados para a purificação proteínas. Procion Marron MX-5BR e Procion Verde H-E4BD,

podem ser utilizados para purificar triptofanil-tRNA sintetase¹³⁷ e metionil-tRNA sintetase. Outros corantes triazinas, tais como, Procion Vermelho HE-3B, Procion Amarelo MX-8G, tem também sido relatados como bons ligantes para a purificação seletiva de piridina nucleotídeos⁶⁵⁻⁶⁶.

1.3.6.2. INTERAÇÃO COM PROTEÍNAS E ENZIMAS : Na presença de enzimas ligantes o espectro de absorbância do corante Cibracon Blue exibe um significativo deslocamento batocrômico de $\lambda \text{ máx}_{(\text{H}_2\text{O})} = 610 \text{ nm}$ à 620 nm , na solução pura indo para $\lambda \text{ máx} = 660 \text{ nm}$ à 690 nm na presença de uma enzima. Este deslocamento é suposto ser devido a inserção do corante dentro de um sítio hidrofóbico da proteína, no qual altera a absorbância do anel aromático. Este corante imobilizado também tem sido muito utilizado como um efetivo adsorvente na purificação de NAD^+ e NADP^+ e proteínas do sangue⁶⁵⁻⁶⁷.

1.3.6.3. CROCONATOS COMO REAGENTES EM POTENCIAL PARA SISTEMAS BIOLÓGICOS: Muitos polímeros funcionalizados como o “cross-linked” poli 4-vinilpiridina e o “cross-linked” povinilpirrolidona, são bons adsorventes para a imobilização de corantes croconatos. Também, na presença de uma proteína ligante como exemplo, “bovine serum albumin”, esses corantes exibem um deslocamento batocrômico, indicando uma interação

proteína-ligante. Por exemplo o $\lambda_{\text{máx}}(\text{H}_2\text{O}) =$ para o croconato laranja desloca-se de 444 nm para 450 nm, o croconato violeta de 533 nm para 544 nm e o croconato azul de 599 nm para 618 nm. O croconato violeta também mostra uma forte afinidade para globulinas fazendo então a distinção entre as formas α , β e γ -globulina⁶⁸⁻⁶⁹.

1.3.6.4. CORANTES NOS PROCESSOS DE CONVERSÃO DA ENERGIA SOLAR. Uma classe de reação muito importante para a aplicação de corantes é a transferência de energia do estado excitado singlete mais baixo (S_1), ou do estado triplete mais baixo (T_1), para uma molécula acceptora. O acceptor vai para um estado excitado e a molécula doadora excitada volta ao estado fundamental. Tais processos de transferência de energia forma a base de todas as reações fotossensíveis. Os processos diretos de conversão fotoquímica para a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água como fonte de energia, para a produção de energia elétrica representa um domínio no qual muitos estudos tem sido realizados. O rápido desenvolvimento de pesquisas em sistemas para a conversão de energia solar, desde aproximadamente a década de 1970, está simplificado por uma revisão de mecanismos pelo qual moléculas de corantes podem converter a energia de radiação absorvida em energia química, energia elétrica ou calor^{58, 70-72}.

1.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O instrumento mais importante para uma avaliação semiquantitativa de um processo de coloração é a investigação do equilíbrio de distribuição entre o corante e o adsorvente. A distribuição do corante é mostrada graficamente através de uma isoterma, na qual a concentração de equilíbrio do corante em solução é representada contra a quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente, (Figura 16) ².

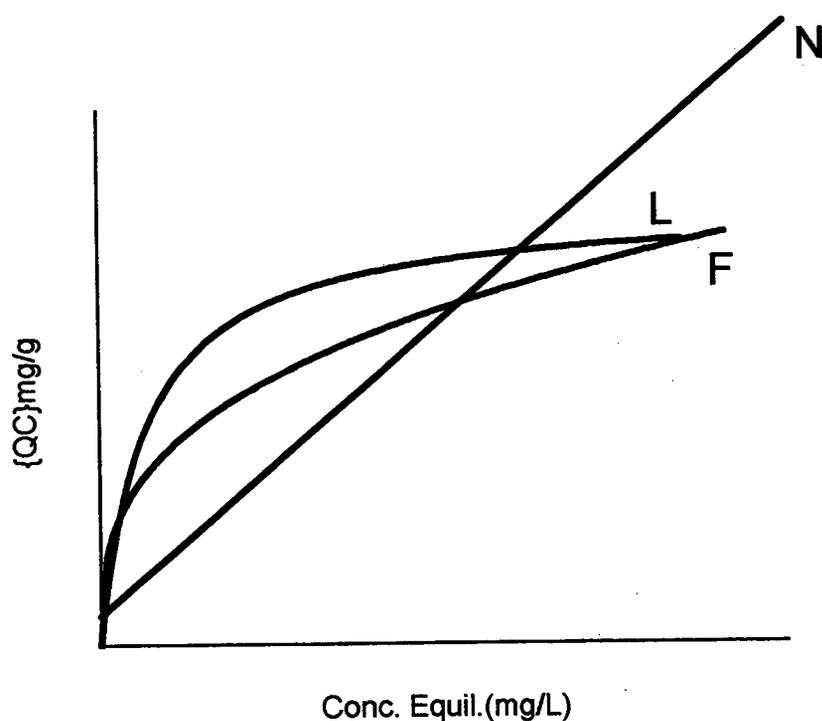


Figura 16. Isotermas de adsorção do tipo: (N): Nernst, (F): Freundlich, (L) : Langmuir.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui o primeiro passo na hora de investigar-se as possibilidades do uso de um adsorvente em um determinado processo de separação.

Então, as isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, facilitar a avaliação desse processo em uma aplicação determinada e para a seleção do adsorvente mais adequado bem como das quantidades requeridas.

Tem-se desenvolvido vários modelos de equilíbrio para descrever funcionalmente as isotermas de adsorção e mesmo que um modelo particular possa ajustar os dados experimentais segundo uma determinada condição, nenhum modelo isolado é de aplicação universal, um fato que é compreensível considerando-se hipóteses associadas com suas respectivas deduções.

Muitas das isotermas determinadas experimentalmente e aplicadas à química dos corantes, seguem frequentemente os modelos de Langmuir, Freundlich e Nernst, descritos na literatura ^{39,73-78}.

1.4.1. MÉTODO LINEAR PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE LANGMUIR.

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo proposto para o processo de adsorção. Por analogia com o modelo de derivação

para a adsorção de gases, o modelo de Langmuir assume que a superfície consiste de sítios de adsorção, sendo que todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio, e não umas com as outras, a adsorção é então limitada a uma monocamada. Sua equação matemática pode ser representada conforme segue abaixo ^{73,76}:

$$q = \frac{M \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (5)$$

Onde: q representa a quantidade de soluto adsorvido em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C é a concentração de equilíbrio em mg/L na solução; M é a capacidade máxima de adsorção em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K é a constante de equilíbrio.

A isoterma de Langmuir pode ser linearizada por, pelo menos, três diferentes caminhos e assim a simples regressão linear resultará em estimativas diferentes para os parâmetros de adsorção. Dependendo então de qual tipo de linearização é utilizado para o ajuste dos dados experimentais, isto implicará em uma mudança da distribuição de erro original ⁷⁶⁻⁷⁷.

A escolha da melhor transformação tem sido amplamente discutida na literatura onde, principalmente na área de Bioquímica, equações matemáticas análogas às de Langmuir são importantes para descrever ligações de drogas nos processos cinéticos enzimáticos ⁷⁶.

A Tabela abaixo ilustra essas linearizações:

Tabela 4. Transformação Linear para a Isoterma de Langmuir.

Transformação	Gráfico	Parâmetros
$1/q = 1/M + (1/KM)(1/C)$	1/q vs. 1/C	K = intercept/coef.ang. M = 1/intercept.
$C/q = 1/KM + (1/M)C$	C/q vs.C	K = coef. ang./intercept. M = 1/intercept.
$q = M - (1/K) (q/C)$	q vs. q/C	K = -1/coef.ang. M = intercept.
$q/C = KM - Kq$	q/C vs.q	K = - coef. ang. M = -intercept./coef.ang.

1.4.2. MÉTODO NÃO- LINEAR PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO.

Embora ambas isotermas L e F possam ser linearizadas de modo que seus dois parâmetros ajustáveis podem ser facilmente determinados, para outras isotermas ,incluindo aquelas com três ou mais parâmetros ajustáveis, não é possível estimar esses parâmetros por regressão linear ordinária ou por qualquer meio gráfico confiável, de modo que torna-se necessário a utilização do método da regressão não-linear.

Este método envolve a minimização das somas residuais dos quadrados e é frequentemente chamado, "nonlinear least

squares (NLLS)"^{7,76}. Muitos algoritmos são amplamente disponíveis e de fácil manuseio para programas de computadores de modo que o ajuste de complicadas isothermas não lineares não se torna mais uma dificuldade.

Neste trabalho, foram utilizados cinco modelos de isothermas de adsorção para o ajuste dos resultados experimentais, Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir- Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP) e Toth (T) e dessa forma os parâmetros de adsorção como, capacidade máxima e a constante de equilíbrio, foram determinados. Na tabela abaixo seguem as equações matemáticas e o número de parâmetros ajustáveis para as isothermas descritas acima⁷⁵⁻⁷⁶.

Tabela 5. Característica dos modelos das isothermas pelo método não -linear.

Isoterma	Equação	Parâmetros Ajustáveis	Propriedades assintóticas	
			Linear: $aC \rightarrow 0$	Máx. Adsorc.: $aC \rightarrow \infty$
Langmuir	$q = KCM / (1 + KC)$	2	Sim	Sim=M
Freundlich	$q = KC^\beta$	2	Não	Não
Langmuir- Freundlich	$q = KC^\beta M / (1 + KC^\beta)$	3	Não	Sim=M
Redlich- Peterson	$q = KCM / (1 + KC^\beta)$	3	Sim	Não
Toth	$q = KCM / (1 + KC^\beta)^{1/\beta}$	3	Sim	Sim=M

Onde: q representa a quantidade de soluto adsorvido em mg.g^{-1} ; C é a concentração de equilíbrio em mg/L na solução ; M é a capacidade máxima de adsorção em mg.g^{-1} ; K é a constante de equilíbrio e β um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície adsorvente.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1. GERAL

O presente trabalho teve como objetivo mais amplo a utilização de aminopolissacarídeos como um material adsorvente alternativo- promissor, de baixo custo, na remoção de corantes de soluções. Este estudo servirá de modelo para a remoção da cor de efluentes líquidos industriais.

2.2. ESPECÍFICOS

① Investigar a capacidade de adsorção de aminopolissacarídeos com uma série de corantes reativos, Azul Marinho Levafix E-BNA, Procion Amarelo H-E6G (C.I. Amarelo Reativo), Procion Verde H-4EBD (C.I. Verde Reativo 19), Procion Azul HB (Azul Reativo 2) e fotossensíveis, Eosina e Croconato Amarelo;

② Empregar os vários modelos de isothermas, Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir-Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP), Toth (T) para interpretar os parâmetros de adsorção pelo método da regressão não linear;

- ③ Estimar os parâmetros de adsorção também pelo método da regressão linear para o corante croconato amarelo;
- ④ Estudar as cinéticas de adsorção para cada corante;
- ⑤ Determinar o pH ótimo de adsorção para cada corante;
- ⑥ Estudar as interações que ocorrem entre polímero-corante, através das técnicas espectroscópicas: UV-Vis., (CP/MAS) RMN de ^{13}C no estado sólido e Dicroísmo Circular.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

As amostras de corantes reativos: C.I. Reactivo Verde 19, Procion Verde H-E4BD (43,7 %), C.I. Reactivo Amarelo 135, Procion Amarelo H-E6G (35,6%), Levafix EBNA (50%), foram fornecidas pela Cremer. Os corantes C.I. Ácido Vermelho 87, Eosina (94%) e C.I. Reativo Azul 2, Procion Azul HB (60%) foram adquiridos da REIDEL-de Haen e Aldrich, respectivamente.

O corante Croconato Amarelo foi sintetizado pelo Prof. Norberto Gonçalves do Departamento de Química da UFSC, segundo a metodologia descrita na literatura⁶³⁻⁶⁴.

Outros reagentes como, tampão 0,1 mol.L⁻¹ (NaOH-KCl), Tampão 0,1 mol.L⁻¹ (Na₂HPO₄-NaOH), tris-(Hidroximetil)-amino metano, ácido acético, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de amônio, cloreto de amônio, cloreto de potássio foram adquiridos junto a Merck e apresentavam pureza analítica. Fosfato ácido de potássio, e fosfato de sódio dibásico de procedência da Cinética Química.

As amostras de quitina e quitosana utilizadas para o presente trabalho foram obtidas pelo grupo QUITTECH- Quitinas e

Aplicações Tecnológicas do Departamento de Química da UFSC, conforme metodologia descrita em anexo.

3.2. EQUIPAMENTOS

Os experimentos de adsorção foram realizados em um banho termostático com agitação, modelo 3540 & 35401-1, Lab-Line Instruments, USA.

As medidas de pH foram feitas com um potenciômetro Testa modelo TPH-2, utilizando um eletrodo de vidro combinado.

As amostras foram separadas em uma centrífuga, modelo 2-15, SIGMA, "Laborcentrifugen". As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro HITACHI modelo U-3000.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr e foram realizados em um aparelho FT "Infrared Spectrophotometer" marca Perkin-Elmer 16 PC.

As análises de CHN foram realizadas em um aparelho marca Perkin Elmer modelo 2400.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo mágico, (CP/MAS) RMN de ^{13}C no estado sólido foram obtidos no Instituto de Química da UNICAMP em um aparelho BRUKER AC 300 P. O espectro de RMN de ^{13}C em solução foi obtido em um espectrômetro BRUCKER AC-200F existente no Departamento de Química da UFSC. Os espectros de Dicroísmo

Circular foram obtidos no Instituto de Química da USP em um espectropolarímetro modelo JASCO-J720.

3.3. EXTRAÇÃO DA QUITINA E SÍNTESE DA QUITOSANA.

Quitina é o componente das cascas de certos crustáceos, tais como, camarão, siri e lula e foi isolada de acordo com as etapas que seguem adiante (Figura 17)²⁹. A quitosana foi obtida pela reação de hidrólise básica da quitina a temperatura de 110 °C na presença de NaOH concentrado, sob refluxo. Os polímeros foram caracterizados pelas técnicas de IV, (CP/MAS) RMN de ¹³C no estado sólido, CHN e também pelo grau de desacetilação.

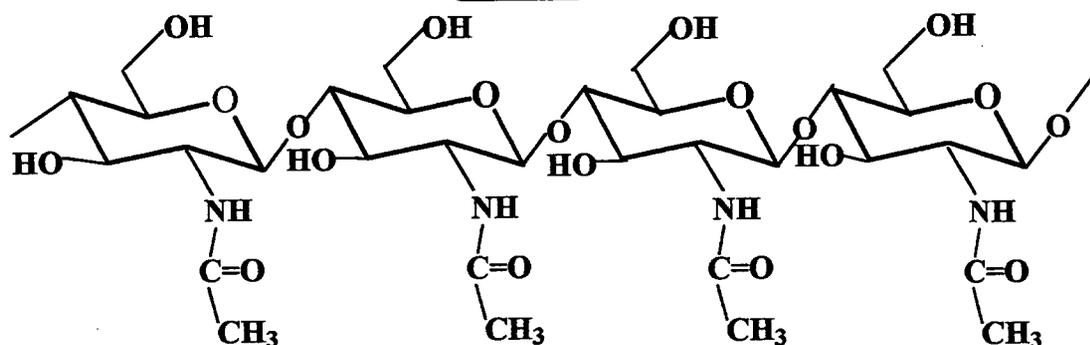
RESÍDUOS DE CASÇAS DE CRUSTÁCEO RESULTANTES DO PROCESSO DE ALIMENTAÇÃO

DESPROTEINAÇÃO em solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ por 24h em temperatura ambiente (processo repetido por três vezes).

DESCALCIFICAÇÃO em solução de HCl 2 mol. L⁻¹ por 24h em temperatura ambiente.

DESCOLORAÇÃO com hipoclorito de sódio à 1% (m/V).

QUITINA



DESACETILAÇÃO em NaOH concentrado ($\approx 50\%$) à temperatura de 110 °C sob refluxo por 3h. (Processo repetido por três vezes)

QUITOSANA

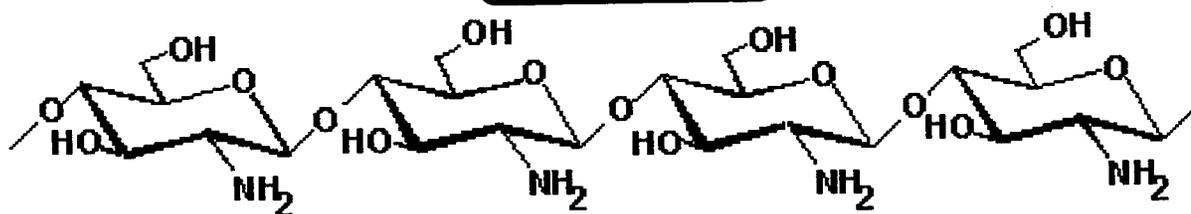


Figura 17. Esquema para a extração da quitina e síntese da quitosana.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS

3.4.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO

a) TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado pela técnica de titulação potenciométrica ⁷⁹, onde uma porcentagem de desacetilação (D%) em torno de 75% foi encontrada. Para essa técnica, 202,8 mg de polímero seco em Abden Halden, foram dissolvidos em 20 mL de HCl 0,3 mol.L⁻¹ (m/V). Em seguida, a mistura foi dispersa em aproximadamente 400 mL de água destilada para se obter uma boa dispersão do polímero em solução e homogeneizada sob agitação. A titulação foi realizada empregando-se uma solução de NaOH aproximadamente 0,1 mol.L⁻¹ (m/V) e foi conduzida até um volume de 100 mL de titulante, os correspondentes valores do pH foram então registrados e graficados contra o volume de base gasto na titulação. A Figura a seguir, apresenta a curva de titulação potenciométrica para a quitosana.

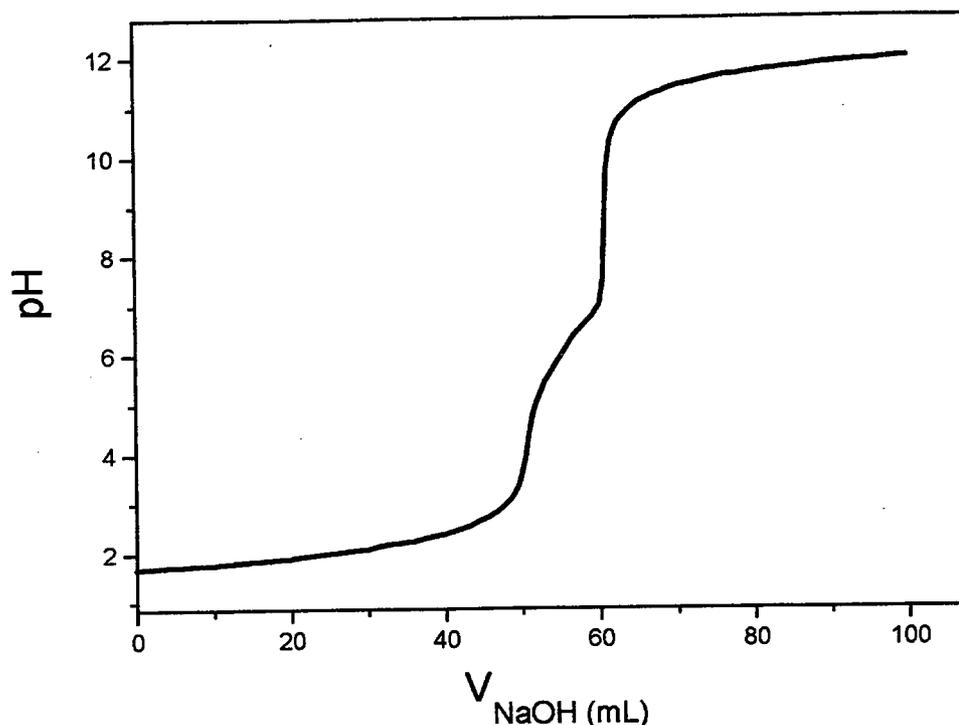


Figura 18. Curva de Titulação Potenciométrica para a Quitosana
 massa de polímero= 202,8 mg , [NaOH] = 0,0937 M, T= 25 °C.

O grau de desacetilação foi calculado através da equação abaixo, utilizando-se os valores dos volumes correspondentes aos dois pontos de equivalência.

$$D\% = 16, 1(V_2 - V_1)M_b/m \quad (6)$$

Onde: V_2 e V_1 representam os volumes nos respectivos pontos de equivalência, M_b a molaridade da base e m a massa de polímero utilizada.

b) ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A Figura 19 apresenta os espectros infravermelho da quitina e quitosana.

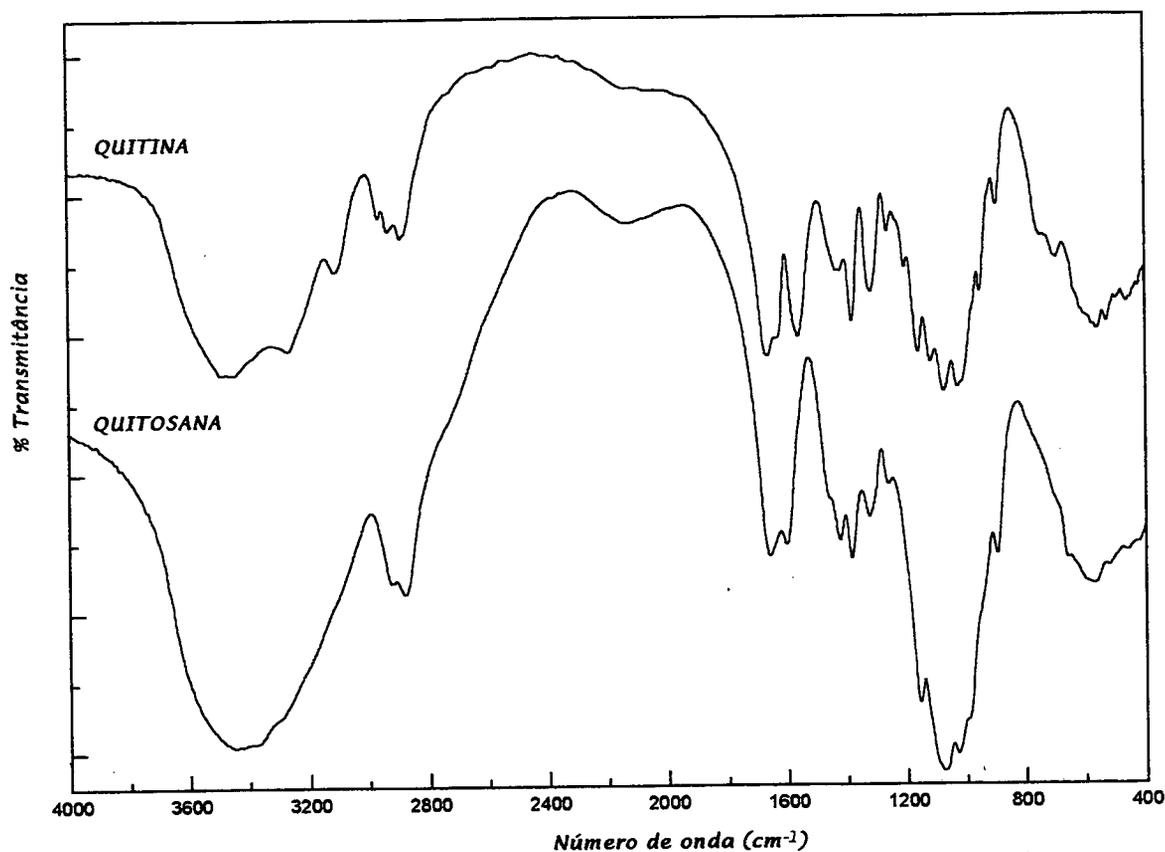


Figura 19. Espectros infravermelho da quitina e quitosana tirados em pastilha de KBr.

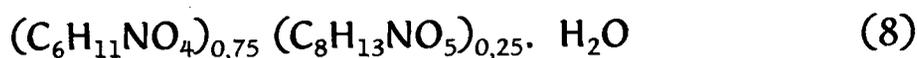
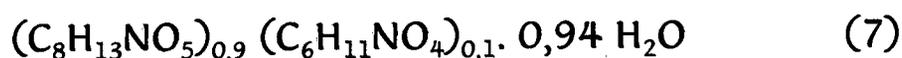
c) ANÁLISES DE CHN

A Tabela a seguir apresenta os valores das microanálises para as amostras de quitina e quitosana.

Tabela 6. Microanálise da Quitina e Quitosana

Amostras	Valores calculados			Valores encontrados		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Quitina	43,45	6,86	6,48	43,72	6,70	6,05
Quitosana	41,02	7,15	7,45	41,13	7,32	7,35

De acordo os valores acima obtidos, podemos estimar a fórmula molecular provável para a quitina e quitosana, conforme encontra-se especificado pelas Equação 7 e 8, respectivamente



3.5. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.5.1. DETERMINAÇÃO DO pH ÓTIMO DE ADSORÇÃO

Para a determinação dos pHs ótimos de adsorção, para todos os corantes, foram realizados experimentos no qual foi estudado a variação da quantidade adsorvida de corante pelo polímero como uma função do pH.

a) CORANTE EOSINA

Para o corante eosina frascos com aproximadamente 200 mg de quitosana, 2,0 ml de corante, na concentração de 100 mg/L, 10 ml de tampão e água destilada para um volume final de 25 ml, foram agitados a temperatura de 25 °C, por um período de 2 horas. Em seguida, centrifugados e realizadas, então, as leituras das absorvâncias em 517 nm.

As quantidades adsorvidas foram determinadas por espectroscopia UV - Visível empregando-se a equação 9 abaixo:

$$\{QC\} = (C_i - C_f)V/m \quad (9)$$

Onde: {QC} representa a quantidade de corante adsorvida em mg por grama de polímero, C_i e C_f , são as concentrações iniciais e finais de corante em mg/L, respectivamente, V o volume final da solução em litros e m a massa de polímero utilizada em gramas. Todos os tampões utilizados neste experimento foram preparados de acordo com a metodologia descrita na literatura ⁸⁰⁻⁸¹, sendo que foram utilizadas soluções de H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ / KCl 0,1 mol.L⁻¹ (pH= 2,20), Tris 0,1 mol.L⁻¹ / HCl 0,1 mol.L⁻¹ (pH= 8,00), NH_4OH 0,1 mol.L⁻¹ / NH_4Cl 0,1 mol.L⁻¹ (pH= 10,00), NaOH 0,1 mol.L⁻¹ / KCl 0,1 mol.L⁻¹ (pH= 11,00) e H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹.

b) CORANTE LEVAFIX EBNA

Para o corante Levafix EBNA, frascos com aproximadamente 100 mg de polímero contendo 10 ml de uma solução 100 mg/L de corante e 15 ml de solução tampão foram agitados por duas horas a temperatura de 25 °C, em seguida as amostras foram centrifugadas e então realizadas as leituras das absorvâncias no λ máx = 602 nm.

c) CORANTE PROCION AMARELO H-E6G

Para o corante Procion Amarelo H-E6G, a determinação do pH ótimo de adsorção foi realizada da mesma forma que para o corante Levafix EBNA, foi utilizado no entanto uma solução 120 mg/L do corante e a leitura da absorvância foi feita no λ máx = 418 nm.

d) CORANTE PROCION VERDE H-E4BD

Para o corante Procion Verde H-E4BD a determinação do pH foi realizada com uma solução 200mg/L do corante e as absorvâncias lidas no λ máx = 628 nm e então foi utilizado o mesmo procedimento geral que para os demais corantes.

e) PROCION AZUL HB

Para o corante acima também foi utilizada uma solução na concentração de 200 mg/L, e as leituras das absorvâncias foram realizadas no λ máx= 612 nm. As mesmas condições experimentais foram então seguidas como para os demais corantes.

3.5.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção para todos os corantes reativos citados foram realizadas em uma cela termostaticada a 25 ° C, contendo 1,0 g do biopolímero quitosana, no qual foi adicionado 50 ml das soluções dos respectivos corantes nas concentrações de 100 mg/L , no caso do corante eosina, 2000 mg/L, para o corante Procion Verde, sendo que para os demais corantes a concentração foi de 1000 mg/L, juntamente com 10 ml de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e 40 ml de água destilada. As soluções foram mantidas sob agitação constante e em seguida alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo compreendido entre 5 a 480 min, e então centrifugadas e as absorvâncias foram lidas nos comprimentos de onda máximo para cada corante. A quantidades dos corantes adsorvidas foram determinadas de acordo com a equação 9, pág. 56.

3.5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram construídas adicionando-se em frascos reacionais 100 mg de quitosana, 25 ml das soluções dos corantes, nas concentrações: Eosina (1000 mg/L), Levafix EBNA (2500 mg/L), Procion Amarelo H-E6G (1780 mg/L), Procion Verde H-E4BD (1748 mg/L), Procion Azul HB (1500 mg/L), 5, 0 ml de tampão H_2SO_4/KCl , no caso do corante eosina, e para os demais corantes a quitosana foi condicionada com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para o corante Procion Azul HB também foi realizado isotermas em meio básico, tendo como objetivo verificar a influência do pH sobre a inclinação da curva. Para todos os experimentos os frascos foram mantidos sob agitação por um período de duas horas, em um banho termostaticado, na faixa de temperatura compreendida entre 20°C à 80°C .

Em seguida, as amostras foram centrifugadas e as absorvâncias determinadas por espectrofotometria UV- visível. As curvas de calibração foram construídas empregando soluções aquosas contendo concentrações de 1,00 mg/L a 10 mg/L dos corantes, no pH ótimo de adsorção. As quantidades de corantes adsorvidas por grama de polímero foram determinadas de acordo com a expressão 9, mencionada anteriormente.

A Figura 20, apresenta as amostras de alguns dos corantes reativos (Procion Amarelo H-E6G e Procion Azul HB) e fotossensível (Eosina) adsorvido sobre a quitosana.

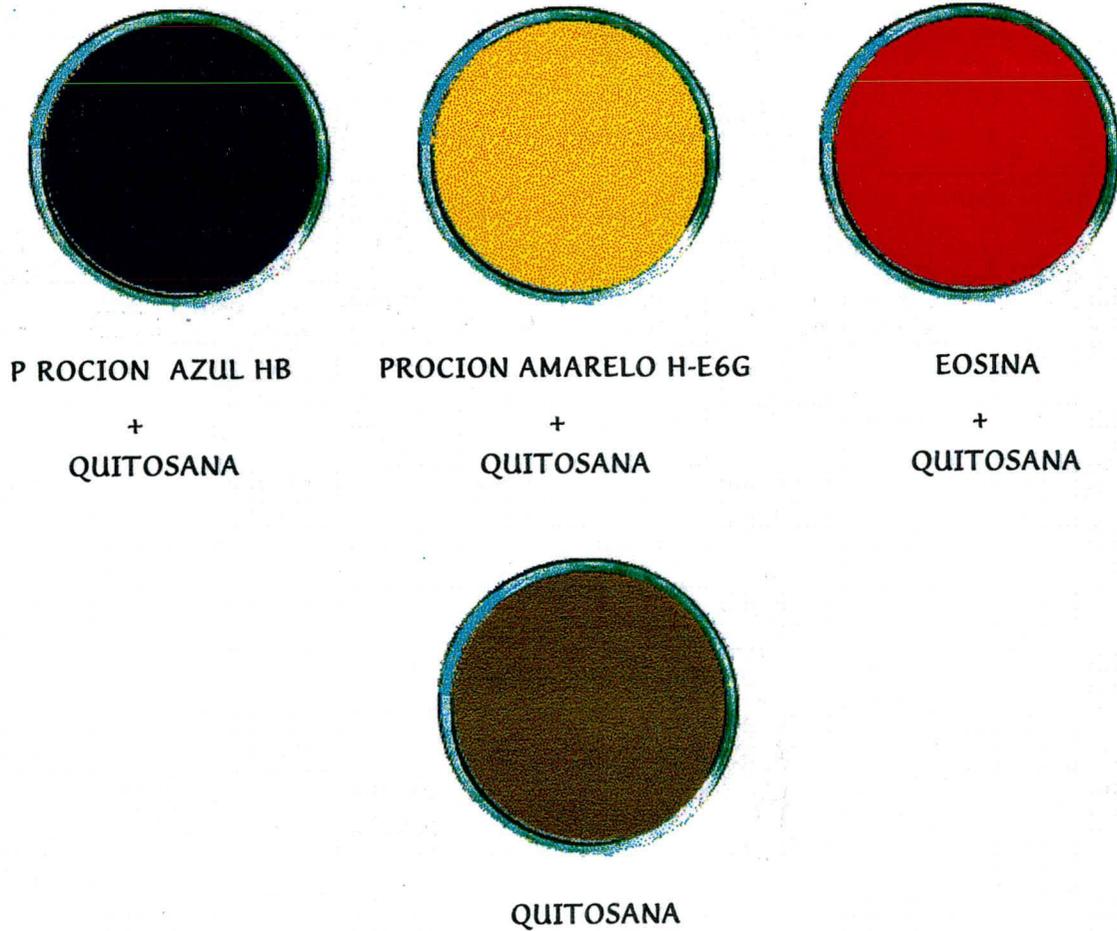


Figura 20. Fotografias dos corantes reativos: Procion Azul HB Procion Amarelo H-E6G e fotossensível: Eosina adsorvidos sobre o polímero de quitosana.

3.6. ADSORÇÃO CORANTE CROCONATO AMARELO PELO BIOPOLÍMERO QUITINA

Os experimentos de adsorção para o corante fotossensível croconato amarelo foram realizados com o polímero quitina e os resultados obtidos para a isoterma a 25 °C foram analisados pelo método-linear e não-linear.

3.6.1. DEPENDÊNCIA DO pH

Primeiramente, foi realizado um estudo para estimar o pH ótimo de adsorção para o corante croconato. Neste experimento, frascos reacionais contendo 100 mg de quitina, 10 mL da solução de corante croconato a 25 mg/L e 15 mL de água destilada, foram agitados durante 2 horas na temperatura de $(25 \pm 0,5)$ °C, para cada tubo foram adicionados volumes mínimos de HCl 0,1 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹ para ajustar o pH das soluções

As amostras foram então centrifugadas e as leituras das absorvâncias medidas em 363 nm. As quantidades máximas de corante adsorvidas foram determinadas através da equação 9.

3.6.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os tempos necessários para o sistema sólido-líquido atingir o equilíbrio de adsorção foram determinados pela adição de 1,0 g de quitina, 50 mL da solução de corante 25 mg/L, 10 mL de tampão acetato (pH = 3,5) e 400 mL de água destilada em uma cela termostaticada a $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo compreendido entre 5 a 380 min., centrifugadas e então realizada as leituras das absorvâncias em espectrofotômetro UV-vis.

3.6.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a construção das isotermas de adsorção, frascos reacionais contendo 100 mg de polímero, 25 mL de soluções do corante, 10 mL de tampão acetato (pH = 3,5), foram agitados por 2 horas, na temperatura de $25 ^\circ\text{C}$. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e efetuada as leituras das absorvâncias. As quantidades adsorvidas de corante por grama de polímero foram determinadas por espectroscopia UV-vís, em 363 nm.



Figura 21. Banho termostatizado com os frascos reacionais contendo as soluções dos corantes utilizados nos estudos de adsorção.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE CORANTES PELOS POLISSACARÍDEOS NATURAIS.

4.1.1. CORANTES FOTOSENSÍVEIS

4.1.1.1. CORANTES FOTOSENSÍVEIS EOSINA E CROCONATO AMARELO

A Figura 22 , evidencia o efeito do pH versus a quantidade adsorvida de corante eosina por grama de quitosana.

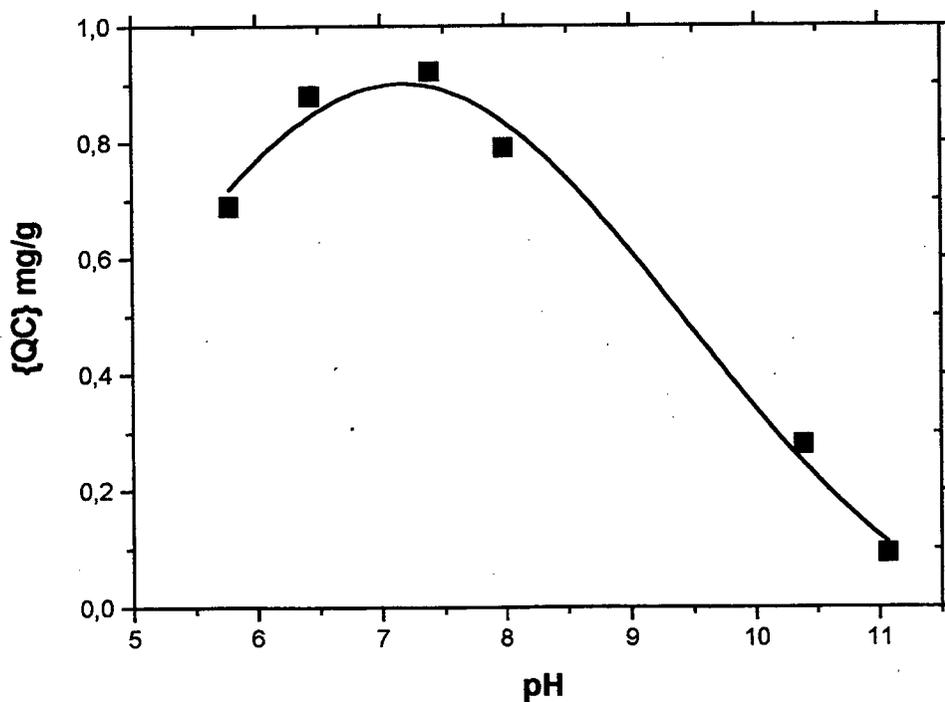
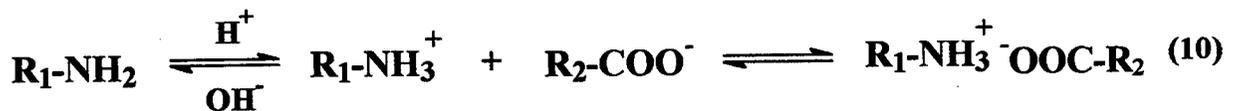


Figura 22. Efeito do pH para o corante eosina adsorvido sobre a quitosana a $(25,0 \pm 0,5)$ °C.

O corante eosina cuja estrutura está ilustrada na Figura 13, pág. 33, é um corante aniônico, com estrutura planar e apresenta um grupo carboxilato na sua cadeia. Este corante pode interagir com a quitosana de várias formas. Uma das formas de interação seria através do grupo carboxilato do corante com os grupos aminos protonados da quitosana, conforme evidenciado pelo estudo da dependência de pH mostrado anteriormente, onde a quitosana está aproximadamente 50% protonada em pH 7.

Em pH mais alcalino observa-se no entanto, uma diminuição da capacidade de adsorção da quitosana pelo corante eosina, uma vez que nestes pHs, os grupos amino estariam desprotonados, desfavorecendo assim o processo de adsorção.

Podemos representar o mecanismo desta interação iônica, através do equilíbrio no meio aquoso:



Onde: $\text{R}_2\text{-COO}^-$ representa o corante eosina e $\text{R}_1\text{-NH}_3^+$ a quitosana protonada.

A exata posição do deslocamento deste equilíbrio depende do pKa do grupo amino e do pH do meio reacional.

Em pH mais ácido, a capacidade de adsorção também diminui. Este fato pode estar associado a protonação do grupo carboxilato do corante, portanto o mecanismo de interação de troca iônica é desfavorecido.

Mecanismos similares foram propostos na literatura por Yamamoto³⁵, para a interação de quitina com corantes do tipo azo. Burkinshaw e Jarvis³¹ estudaram a interação de quitosana com corantes reativos e um idêntico mecanismo foi discutido pelos autores. Muzzarelli⁴ também observou as interações de troca iônica de corantes e quitosana.

Outras possibilidades de interação entre a quitosana e o corante eosina são: a) formação de ligações de hidrogênio entre os grupos acetamido e/ou amino do polímero com diferentes grupos funcionais do corante; b) forças de atração Van der Waals entre núcleos aromáticos e os resíduos glicosídicos da cadeia de quitosana, interação esta que parece ser relativamente fraca; e c) interação através da molécula planar do corante orientada ao longo da cadeia do polímero, resultando numa atração física do sistema de elétrons π do corante com a quitosana.

Estas possibilidades de interação foram estudadas por Giles e Hassan³⁷ entre quitina e vários substratos contendo anéis aromáticos incluindo corantes do tipo azo.

Um mesmo comportamento da curva de adsorção em função do pH também foi observado para o corante fotossensível croconato amarelo adsorvido pela quitina, Figura 23.

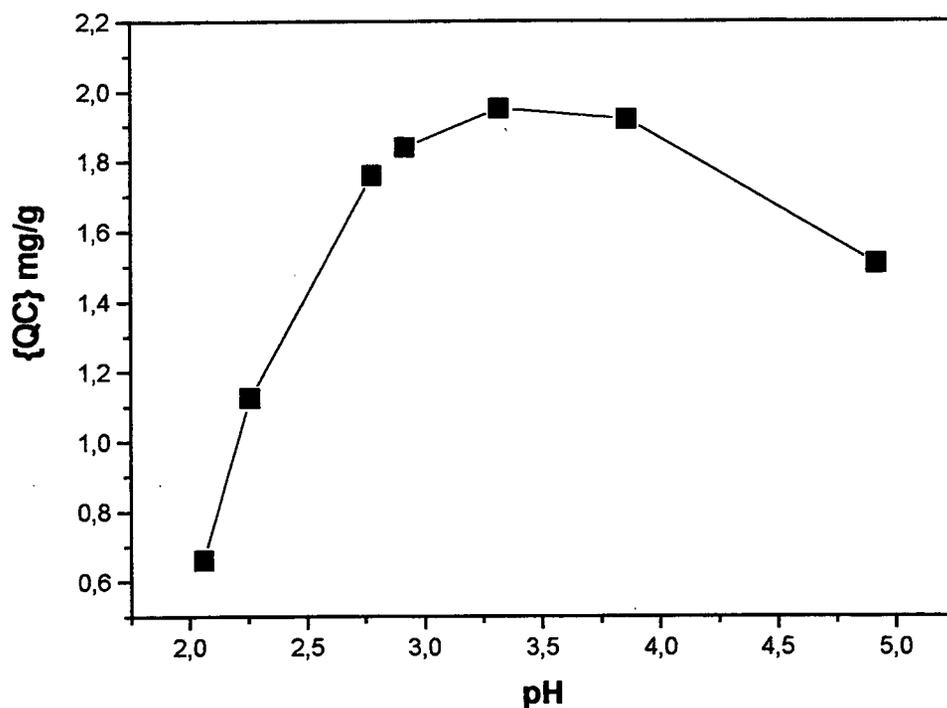


Figura 23. Efeito do pH na adsorção do corante Croconato Amarelo sobre a quitina a $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Como se trata de um corante aniônico, verifica-se que a adsorção é favorecida em meios mais ácidos, uma vez que a quitina nestas condições apresenta sua cadeia polimérica carregada

positivamente, confirmando então que os sítios prováveis de adsorção são os grupos amino. Já os grupos hidroxilas não são sítios ativos para a adsorção por se encontrarem altamente hidratados, bem como os grupos N-acetila.

4.1.2. CORANTES REATIVOS

A Figura 24 ilustra o efeito do pH na adsorção dos corantes reativos Azul Marinho Levafix EBNA, Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H- E4BD e Procion Azul HB sobre a quitosana

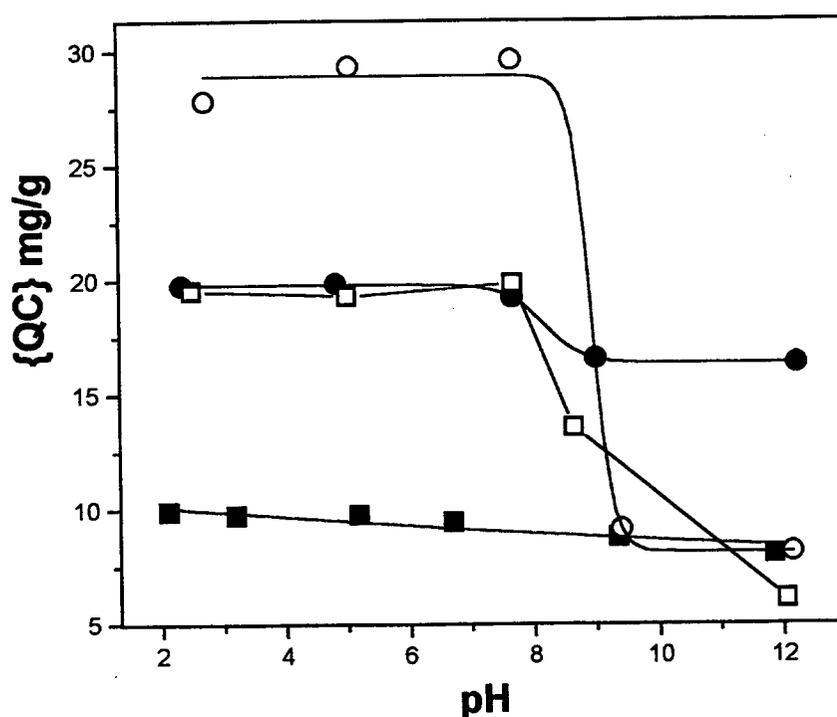


Figura 24. Efeito do pH para os corantes: (■) Levafix, (○) Procion Amarelo, (●) Procion Verde e (□) Procion Azul.

Neste caso, foi verificado que a adsorção é maior em pH mais ácido, quando comparado com pH alcalino.

Este fato está correlacionado com o tipo de interação envolvida no processo de adsorção. Uma vez que os corantes reativos Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H- E4BD e Procion Azul HB apresentam grupos sulfonatos em suas estruturas: Estes grupos podem interagir com os grupos amino protonados da quitosana pelo mesmo mecanismo de troca iônica, descrito anteriormente para a eosina. No entanto, a valores de pHs tendendo para uma faixa mais ácida, não houve uma mudança significativa da adsorção. Isto poderia ser atribuído à presença de grupos sulfonatos no corante, os quais são considerados ácidos fortes e portanto tornam-se parcialmente protonados a medida que o pH vai se deslocando para a faixa mais ácida.

Para o corante Azul Marinho Levafix EBNA praticamente o mesmo comportamento de adsorção com relação a a variação do pH do meio, ácido ou básico foi encontrado, muito embora uma menor magnitude com relação aos outros corantes foi encontrada para a faixa ácida , não apresentando portanto uma curva com um perfil nítido.

Analisando ainda a Figura 24, podemos observar um pKa aparente em torno de 9,0 para os corantes adsorvidos sobre o polímero . Quando comparamos o polímero de quitosana com o seu

monômero, glicosamina, verificamos que este último apresenta um pK_a em torno de 9,0- 10,0, que é na verdade o pK_a de uma amina primária, livre. No entanto, na forma polimérica este pK_a é deslocado para um valor em torno de 6,0, devido a possibilidade de interação por pontes de hidrogênio entre o grupo NH_2 do Carbono C_2 com o grupo OH pertencente ao C_4 na cadeia de quitosana. Em meio básico, contudo, não ocorre interações iônicas entre o corante e o polímero, prevalecendo outros tipos de interação como: Van der Waals, ligações por pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas, planaridade, contribuindo então para diminuir a extensão das ligações de NH_2 e OH na cadeia polimérica.

4.2. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A Figura 25, a seguir, mostra a curva de decaimento da concentração do corante Levafix em função do tempo. Uma rápida diminuição da concentração do corante foi observada, atingindo as condições de equilíbrio em aproximadamente 120 minutos.

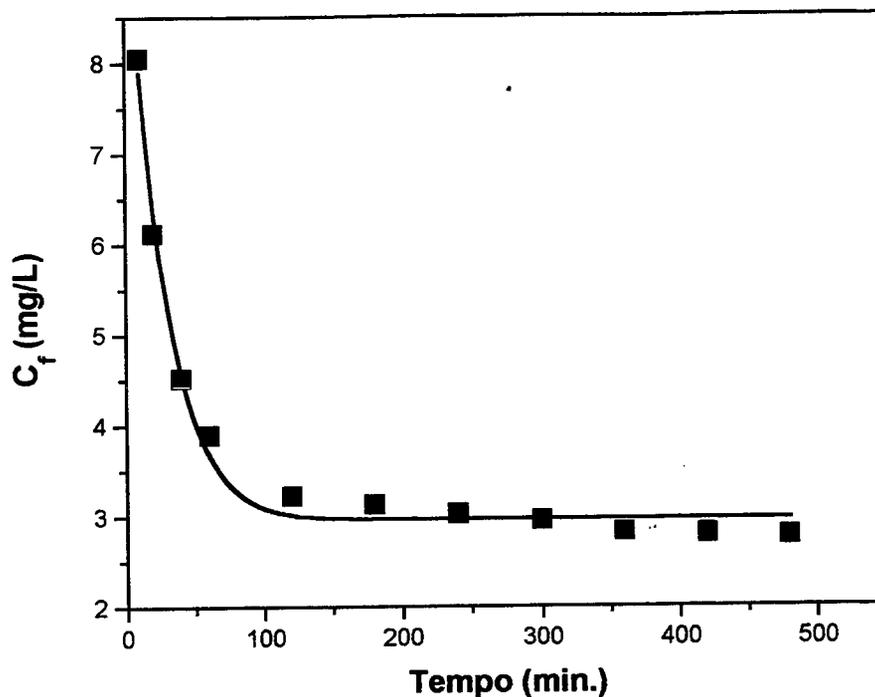


Figura 25. Efeito do tempo na adsorção do corante Levafix sobre a quitosana a $(25,0 \pm 0,5)^\circ \text{C}$.

Um comportamento similar foi observado para os demais corantes, sendo que o equilíbrio de adsorção foi atingido em praticamente 150 minutos para o corante Eosina, 100 minutos para o Croconato Amarelo e Procion Amarelo H-E6G, 60 minutos para o Procion Verde H- E4BD e 110 minutos para o corante Procion Azul .

Existe essencialmente três etapas consecutivas associadas com a adsorção do corante em solução sobre a superfície da quitosana. A primeira etapa é o transporte do corante até a superfície externa do adsorvente; a segunda é a difusão do corante nos poros do

adsorvente; e a terceira etapa é adsorção deste pela superfície interna do adsorvente polimérico. A velocidade de adsorção total deve ser determinada com base na etapa mais lenta do processo de adsorção. Em geral, a adsorção do soluto sobre a superfície do adsorvente é relativamente mais rápida quando comparada com os outros dois processos. Weber e Morris ⁸² propõem que a quantidade adsorvida varia proporcionalmente à raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para a maioria dos tratamentos envolvendo difusão intrapartícula. O processo difusional é a etapa determinante do mecanismo para alcançar o equilíbrio de adsorção.

4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - REGRESSÃO NÃO LINEAR (RNL)

4.3.1. ADSORÇÃO DOS CORANTES EOSINA, AZUL MARINHO LEVAFIX EBNA , PROCION AMARELO H-E6G, PROCION VERDE H-4EBD E PROCION AZUL HB PELA QUITOSANA

O estudo do equilíbrio de adsorção é um passo importante para investigar as possibilidades da aplicação de um determinado adsorvente nos processos de remoção da cor de efluentes líquidos.

A Figura 26 apresenta os dados experimentais de adsorção dos corantes sobre a superfície da quitosana.

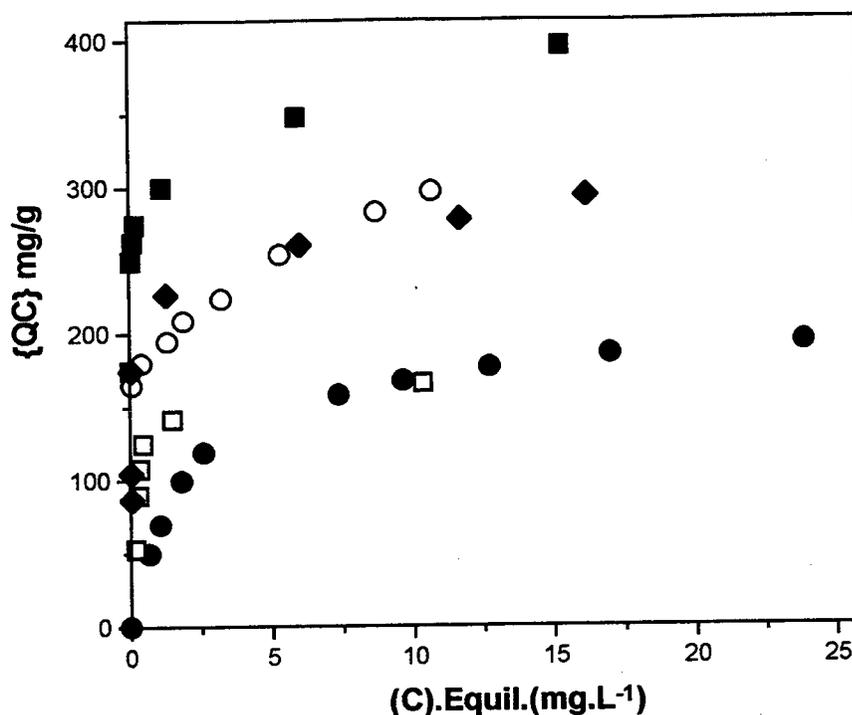


Figura 26. Isothermas de adsorção dos corantes: (■) Levafix, (○) Procion Azul, (●) Eosina, (◆) Procion Verde e (□) Procion Amarelo à 20 °C em meio aquoso. (Tempo de contato: 120 min; Eosina (pH ≈ 7,0); Corante reativo (quitosana condicionada com H₂SO₄ 0,1M)).

A escolha do modelo de isoterma para ajustar os dados experimentais, foi realizado em função da equação que melhor reproduziu os mesmos, isto é, que apresentou um menor desvio médio relativo (dmr). Estes foram calculados segundo a equação:

$$dmr = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{qi_{exp.} - qi_{cal.}}{qi_{exp.}} \right| \quad (11)$$

A Figura 27 ilustra os resultados dos dmr obtidos para os corantes:

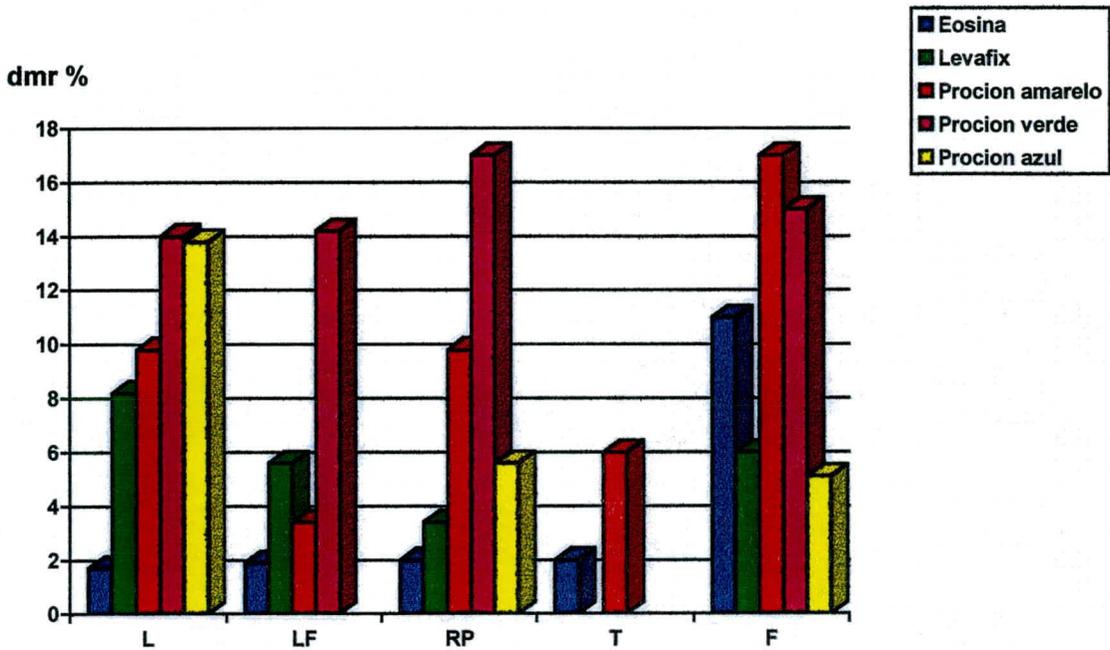


Figura 27. Desvio médio relativo para os corantes Eosina, Levafix, Procion Amarelo, Procion Verde, Procion Azul segundo os ajustes de Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir-Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP) e Toth (T) à $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Segundo os ajustes acima realizados para cada corante, os menores valores obtidos para os dmr foram: 1,7% para o corante Eosina, 14,0 % para o corante Procion Verde, ambos utilizando a

equação de Langmuir, 3,4% para o corante Levafix, empregando-se a equação de Redlich-Peterson, 3,4% para o corante Procion Amarelo empregando-se a equação de Langmuir-Freundlich e 5,2% para o corante Procion Azul empregando-se a equação de Freundlich.

Portanto estas equações foram utilizadas para calcular os parâmetros de adsorção. A Tabela 7 fornece os parâmetros de adsorção dos corantes estimados pelo método RNL.

Tabela 7. Parâmetros de adsorção para os corantes reativos e corante Eosina à $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

EQUAÇÃO	K ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Cm (mg/g)	K_L ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	β
LF (Procion Amarelo)	24,6	157	3862	2,41
L (Eosina)	0,48	207	100	—
L (Procion Verde)	20,0	269	5380	—
RP (Levafix)	94,0	316	29704	0,93
F (Procion Azul)	202	—	—	0,14

Os valores de K_L foram obtidos através do produto da capacidade máxima de adsorção (Cm) e a constante de adsorção, conforme a equação:

$$K_L = K \cdot C_m \quad (12)$$

A Figura 28 ilustra os ajustes obtidos pelas equações relacionadas.

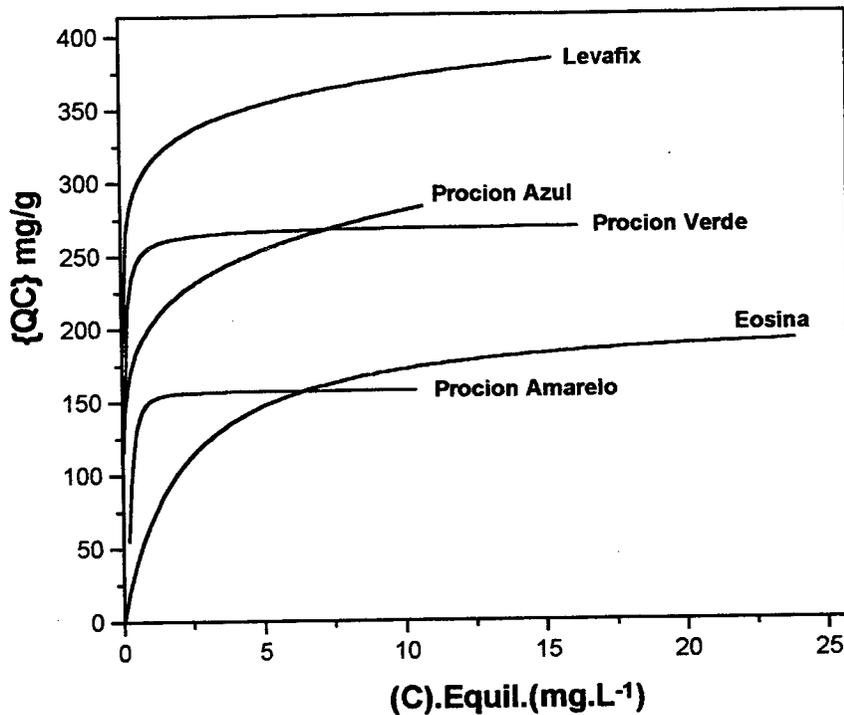


Figura 28. Isotermas de adsorção com os melhores ajustes.

A Tabela 7 e a Figura 28 apresentam os melhores ajustes dos dados experimentais da isoterma com base no menor desvio médio relativo. No entanto, estes não fornecem uma indicação do erro associado na determinação dos parâmetros individuais.

Normalmente estes erros poderão ser maiores, mesmo tendo um desvio médio pequeno. Por exemplo, o parâmetro de adsorção (K) é melhor determinado a partir do coeficiente angular da isoterma de adsorção em concentrações relativamente baixas.

No entanto, este coeficiente fornece como produto KC_m , e não apenas K . Para separar estes dois parâmetros, é necessário conhecer a capacidade máxima de adsorção (C_m), e este pode ser determinado com precisão em altas concentrações, onde o coeficiente angular se aproxima de zero. Se os dados experimentais estão numa faixa intermediária de concentração, é difícil separar K e C_m , portanto teremos um erro maior na determinação dos dois parâmetros. Resultados similares a estes também foram encontrados por Fávere e colaboradores⁷⁵ na adsorção de metais de transição pela quitosana.

A análise da Tabela 7 e Figura 28 revelam que a capacidade máxima de adsorção variou de 157mg/g (Procion Amarelo) para 316mg/g (Levafix).

4.3.2. CORANTE PROCION AZUL HB

A Figura 29 ilustra as isotermas de adsorção para o corante Procion Azul HB pela quitosana em condições ácidas (H_2SO_4 à 20 °C), em meio alcalino (NaOH 2 M à 80 °C), com o objetivo de estudar o tipo de interação polímero- corante.

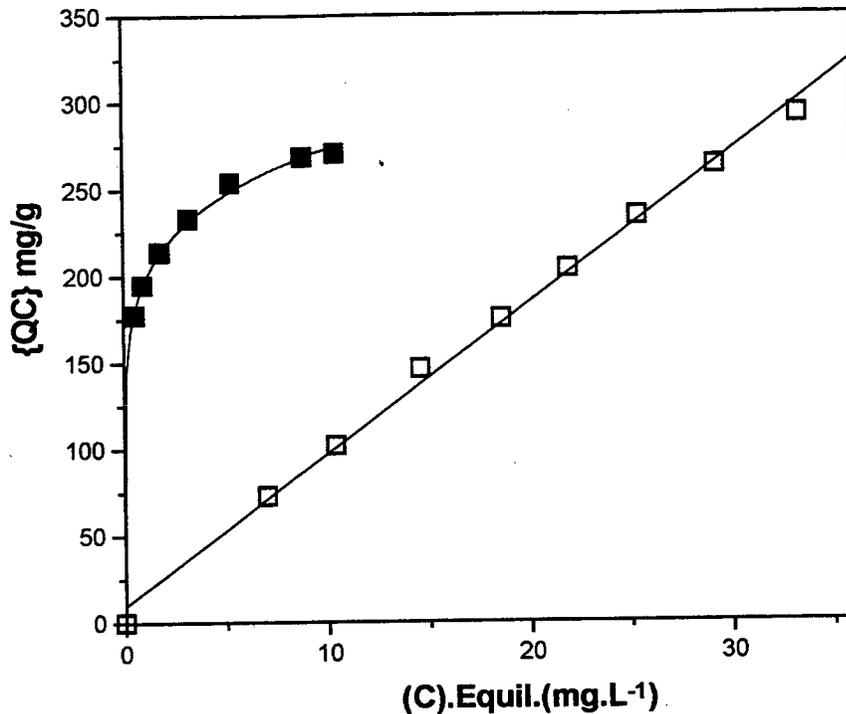


Figura 29. Isotermas para o corante Procion Azul HB: (■) em meio ácido; (□) em NaOH 2 M à 80 °C.

Podemos observar que a isoterma em pH alcalino é linear.

Este tipo de isoterma também é encontrado na literatura no estudo da adsorção de corantes com substratos de celulose e é mencionada como uma Isoterma do tipo Nernst. O valor de K representa o coeficiente de partição. Este parâmetro foi de 8,73 em NaOH 2 M à 80 °C.

Muitos pesquisadores tem estudado a interação que ocorre entre celulose e corantes reativos em meio básico. White e colaboradores⁸³, propuseram uma estrutura no qual preferencialmente ocorreria a

formação de uma ligação covalente entre o grupo triazina do corante reativo e o grupo hidroxila das unidades de β -D-glicopiranosose do anel da celulose, conforme ilustrado na Figura 30.

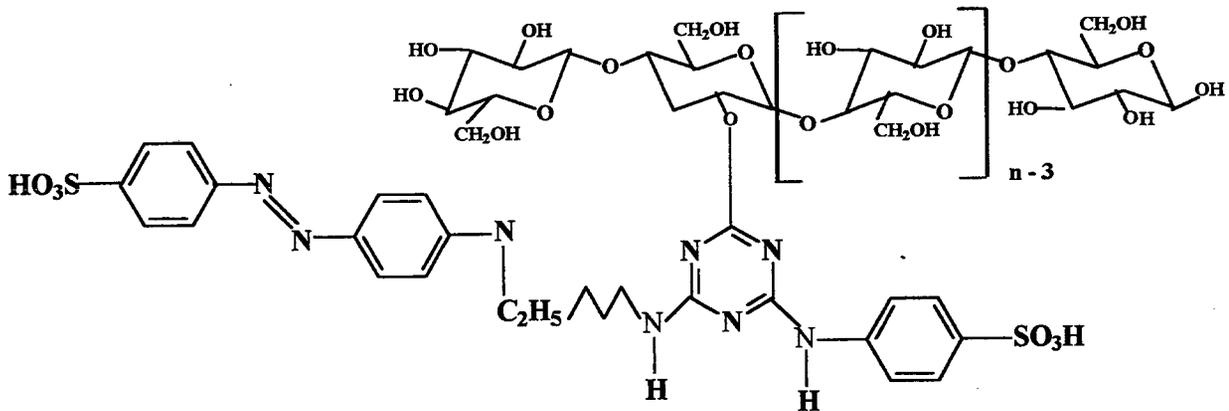


Figura 30. Proposta de uma estrutura evidenciando a formação de uma ligação covalente entre o corante reativo e a celulose.

O corante Procion Azul HB, utilizado para o presente estudo apresenta um átomo de cloro ligado aos grupo triazina de sua molécula, portanto um mecanismo similar ao da celulose seria possível de ocorrer, no qual dar-se-ia a formação de uma ligação covalente com os grupos hidroxila e/ou amino da cadeia de quitosana. A linearidade da isoterma em pH alcalino sugere que vários sítios estão envolvidos na ligação covalente.

Em pH ácido o comportamento da isoterma foi diferente do observado em meio alcalino. Este comportamento é similar às

isotermas dos demais corantes em pH ácido, confirmando um mecanismo semelhante de interação.

4.3.3. EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

A Figura 31 mostra a adsorção do Procion Amarelo em função da temperatura empregando os melhores ajustes pela equação de LF para estimar os parâmetros de adsorção.

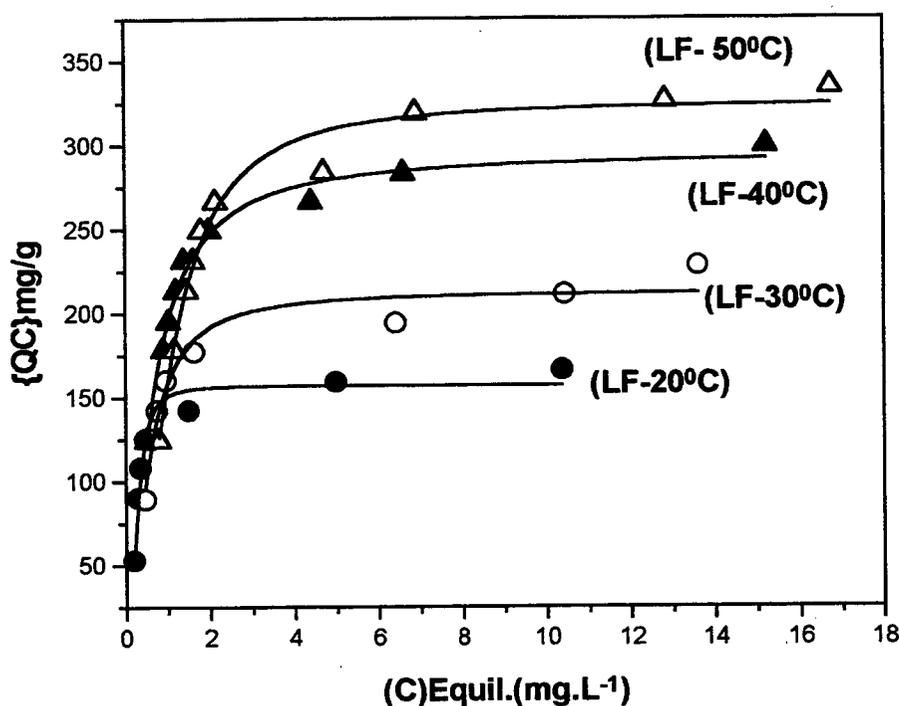


Figura 31. Isotermas de adsorção para o corante Procion Amarelo H-E6G nas temperaturas : (●) 20 °C, (○) 30 °C, (◐) 40 °C e : (△) 50 °C, em meio aquoso.

A Tabela 8 fornece os parâmetros de adsorção para o corante Procion Amarelo.

Tabela 8. Parâmetros de adsorção para o corante Procion Amarelo H-E6G.

EQUAÇÃO	K (L.mg ⁻¹)	Cm (mg/g)	K _L (L.g ⁻¹)	β
20 °C (LF)	24,6	157	3870	2,41
30 °C (LF)	2,89	213	615	1,66
40 °C (LF)	1,93	294	569	1,44
50 °C (LF)	0,94	326	310	1,89

Pela análise da Tabela 8 podemos verificar que a capacidade de adsorção aumenta com a temperatura, sendo esta diferença mais marcante quando comparamos os dois extremos de temperatura 20 °C e 50 °C, onde uma capacidade máxima de adsorção de 157 mg/g e 326 mg/g, respectivamente, foi encontrada.

Este resultado é também esperado num processo de adsorção tendo em vista que a temperaturas mais elevadas há uma maior mobilidade do íon do corante, além disso, este aumento pode acarretar um efeito de entumescimento dentro da estrutura interna do polímero, favorecendo então uma maior penetração de moléculas grandes de corante, dentro da estrutura da quitosana.

Resultados muito similares foram encontrados por Mckay e colaboradores ¹² na adsorção de corantes sobre a quitina, onde a capacidade máxima de adsorção para o corante direto Ácido Azul 25 aumentou de 40 mg/g a 20 °C para 135 mg/g a 60 °C.

O valor de ΔH de $(-63,6 \pm 19,0)$ KJ.mol⁻¹ foi determinado a partir do coeficiente angular no gráfico da Figura 32.

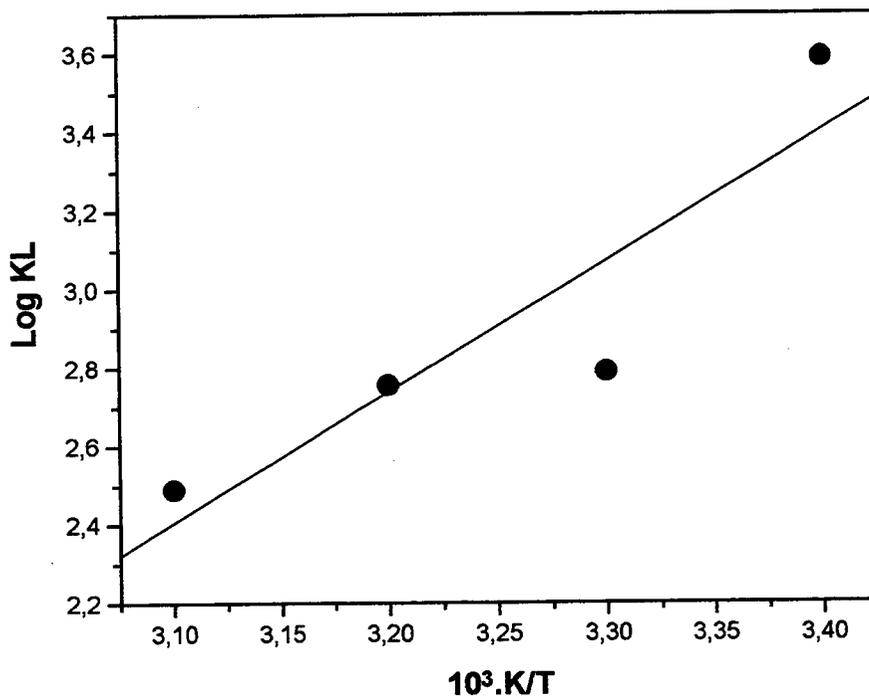


Figura 32. Entalpia de adsorção para o corante Procion Amarelo.

O valor negativo indica que calor é liberado no processo de adsorção e sua magnitude revela que interações fracas ocorrem entre o corante e o polímero. Este valor encontrado para a entalpia de adsorção do Corante Procion Amarelo H-E6G também está de

acordo, em termos de ordem de magnitude, para aqueles descritos por Delben e colaboradores ³⁶ na adsorção do corante Alizarina S com os derivados N-carboxibutílica e 5-hidroximetil-2-furaldeído quitosana, onde os calores de adsorção encontrados foram de $-61,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $-64,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Outros valores também encontrados por esses autores para a adsorção do corante Alaranjado II com os mesmos derivados foram na ordem de magnitude de $-40,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

4.4.4. ADSORÇÃO DO CORANTE CROCONATO AMARELO SOBRE A QUITINA. COMPARAÇÃO DO MÉTODO DA REGRESSÃO NÃO LINEAR (RNL) E REGRESSÃO LINEAR (RL).

A Figura 33 mostra os dados experimentais de adsorção do Croconato Amarelo a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com o seu melhor ajuste pela isoterma de Langmuir.

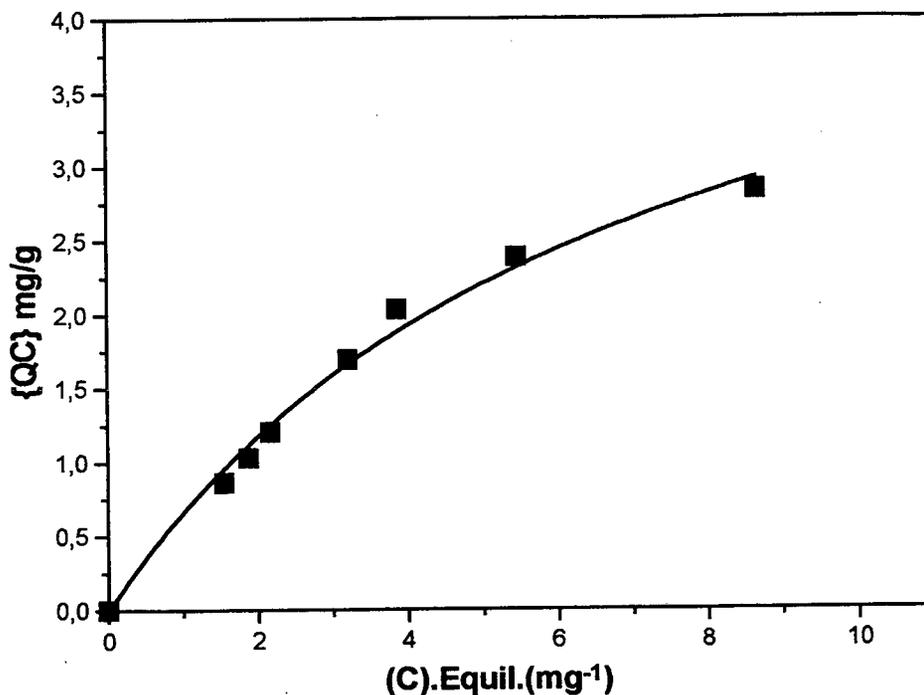


Figura 33. Isotherma de adsorção do corante Croconato Amarelo pela quitina à $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ em meio aquoso.

A linearização da isoterma de adsorção do Croconato foi obtida com a seguinte expressão (Figura 34):

$$\frac{1}{\{QC\}} = \frac{1}{\{C_m\}} + \frac{1}{K \{C_m\}[C]} \quad (13)$$

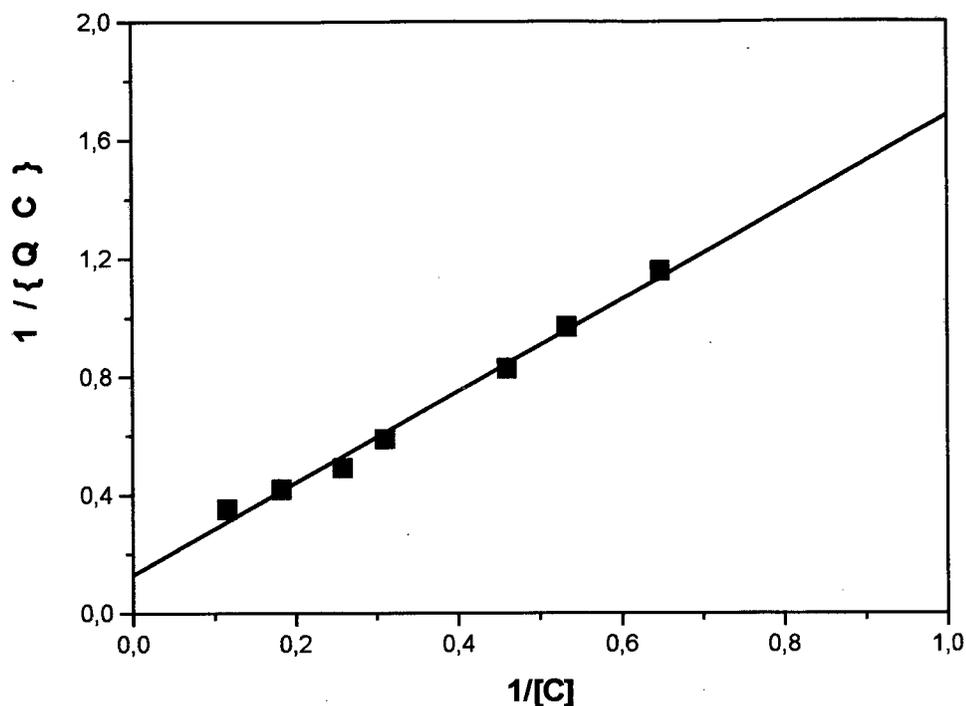


Figura 34. Linearização da isoterma para o corante Croconato Amarelo adsorvido sobre a quitina a $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Os parâmetros de adsorção encontrados através dos dois métodos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 . Parâmetros de adsorção calculados pela isoterma de Langmuir.

Métodos	K (L.mg ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	{Cm} (mg.g ⁻¹)
RNL	0,15	0,76	5,1
RL	0,08	0,62	7,7

Os valores estimados pelos métodos RNL e RL foram significativamente diferentes, apesar dos dados experimentais se ajustarem bem às duas equações. O método não linear é uma forma simplificada e não considera que na análise dos dados muitas vezes se revelam desvios sistemáticos da isoterma ajustada. Neste sentido, o método RNL, onde muitos algoritmos estão bastante disponíveis através da facilidade de programas computacionais torna o ajuste dos dados experimentais mais adequados para todas as equações de isotermas de adsorção.

4.4.5. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO

O parâmetro mais significativo para avaliar o emprego de um material como adsorvente é a sua capacidade de adsorção.

Para os corantes estudados Eosina, Azul Marinho Levafix EBNA, Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H-4BD, Procion Azul HB, foi observado uma capacidade relativamente grande, variando de 157mg/g para o Corante Procion Amarelo à 316 para o corante Levafix por Kilograma de quitosana. Isto justificaria o emprego destes materiais de baixo custo para a remoção da cor de efluentes líquidos industriais têxteis.

4.4. INTERAÇÕES CORANTE-POLÍMERO

Os estudos de adsorção realizados para os corantes Eosina, Croconato Amarelo, Azul Marinho Levafix EBNA, Procion Amarelo H-E6G, Procion Verde H-4BD, Procion Azul HB, permitem fazer algumas considerações sobre as interações sobre os corantes estudados e os adsorventes quitosana e quitina. Os biopolímeros possuem grupos funcionais OH, NHCOCH_3 e NH_2 . A razão entre os grupos amino e acetamido caracterizam as propriedades químicas de cada polímero. Um teor de mais de 50% m/m de grupos amino na cadeia polimérica definem o biopolímero como quitosana.

A quitina nativa tem aproximadamente 10% m/m de grupos amino. Em solução aquosa os grupos hidroxila estão fortemente hidratados e são incapazes de formar ligações de hidrogênio com os corantes, contudo eles podem adsorver por atração de Van der Waals e por troca iônica.

Em pH aproximadamente 3,0 os grupos amino dos biopolímeros estão protonados ($-\text{NH}_3^+$) e para manter a neutralidade em meio aquoso, contra íons negativos são adsorvidos. Os biopolímeros foram condicionados com solução de H_2SO_4 0,1 M para manter sua insolubilidade em meio aquoso, com um pH final no processo de adsorção em torno de 2,5 tendo como contra-íons sulfatos.

Os corantes orgânicos empregados neste trabalho são de natureza aniônica, contendo grupos sulfonatos (corantes reativos), carboxilatos (Eosina) e íons oxocarbonos (Croconato Amarelo). Os contra-íons sulfatos são móveis e podem ser trocados pelo ânion do corante num pH apropriado, além disso o sistema de elétrons π dos corantes, sua planaridade e orientação ao longo da cadeia polimérica e atrações do tipo Van der Waals são também prováveis interações envolvidas na adsorção.

Analisando as isotermas de adsorção do corante Procion Azul em pH 2,5 e em NaOH 2,0 mol.L⁻¹ à 80 °C, foram observado dois comportamentos completamente distintos na isoterma de adsorção, sendo uma linear (em pH alcalino) e uma não linear (pH ácido), sugerindo mecanismos de interações diferentes.

Em pH alcalino e temperatura elevada o processo de troca iônica é incapaz de ocorrer, pois o polímero está desprotonado e ao contrário, favorece a formação de uma ligação forte, como a covalente entre as hidroxilas e grupo amino da quitosana com o grupo triazina do corante. Estes vários sítios de ligação na cadeia polimérica provavelmente justificam o comportamento linear da isoterma. Isto vem a corroborar que um dos principais sítios de adsorção em meio ácido dos biopolímeros são os grupos amino.

Os estudos de adsorção do croconato amarelo com a quitina, apresentaram uma baixa capacidade de adsorção, isto vem a

confirmar a importância dos grupos amino no mecanismo de interação corante-polímero, pois a quitina apresenta um baixo conteúdo de grupo NH_2 .

4.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VÍSEL

Os estudos de espectroscopia de uv-visível foram realizados com o objetivo de confirmar a natureza das interações polímero-corante.

A Figura 35 representa os espectros UV-Vis, do corante Procion Azul HB e do sistema quitosana-corante em meio ácido.

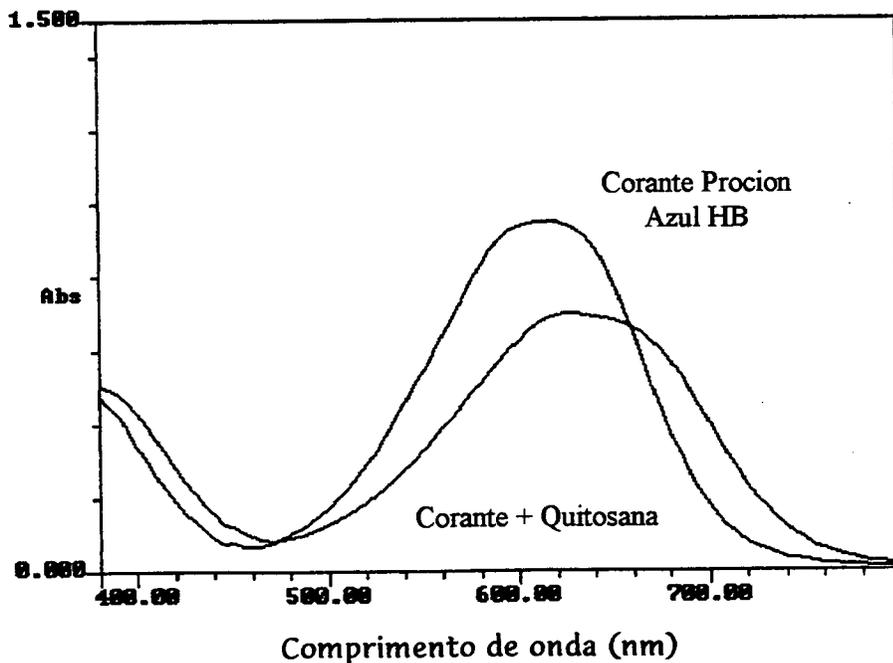


Figura 35. Espectros na região do visível do corante Procion Azul HB em ácido acético 1% e na presença do polímero de quitosana.

O polímero de quitosana puro não apresenta banda na região do visível. Na ausência de polímero, o corante Procion Azul HB apresenta um λ máx em aproximadamente 615 nm. Na presença de quitosana este máximo se desloca para 640 nm. Esse deslocamento sugere a possibilidade de uma forte interação polímero-corante, provavelmente de natureza iônica, apresentando um comportamento similar ao corante Alizarina S na presença de N-carboxibutilquitosana estudado por Stefancich e colaboradores¹⁶

A Tabela 10 apresenta os comprimentos de onda máximo e os deslocamentos observados para os sistemas corante-quitosana.

Tabela 10. Comprimento de onda máximo para os corantes Levafix, Procion Azul, Procion Verde H-4EBD e Eosina e os respectivos deslocamentos na presença de quitosana.

Corantes	λ máx. (nm)	
	Corante	Corante Polímero
Levafix	605	585 e 625
Procion Azul	615	640
Procion Verde	625	630 e 675
Eosina	515	515

Os deslocamentos batocrômicos observados para os corantes reativos podem ser atribuídos as interações entre os grupos cromóforos do corante e os grupos auxocrômicos da quitosana, tais como hidroxila e NH_2 . Para os corantes Procion verde e Levafix foram observados o surgimento de novas banda além do deslocamento batocrômico. Este comportamento também foi verificado para o corante Alaranjado II na presença de N-carboxibutilquitosana¹⁶.

O sistema Eosina-Quitosana não apresentou o deslocamento do λ máx em 515 nm, similar ao verificado para o corante Alizarina GG, que também apresenta grupo carboxilato em sua estrutura¹⁶, isto indica que a interação envolvida neste sistema em meio ácido é relativamente fraca. Para o corante Procion Amarelo foi observado somente o efeito hipocrômico sem o aparecimento de novas bandas.

4.4.2. ESPECTROSCOPIA RMN DE ^{13}C

As interações polímero-corante também foram observadas através da espectroscopia RMN de ^{13}C , onde atualmente está técnica tem sido muito utilizada para avaliar a homogeneidade e as características estruturais dos polissacarídeos. As Figuras 36 à 38 apresentam os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido com Rotação em Ângulo Mágico, (CP/MAS/RMN ^{13}C) da quitosana e dos sistemas Quitosana-Eosina, Quitosana- Procion Verde .

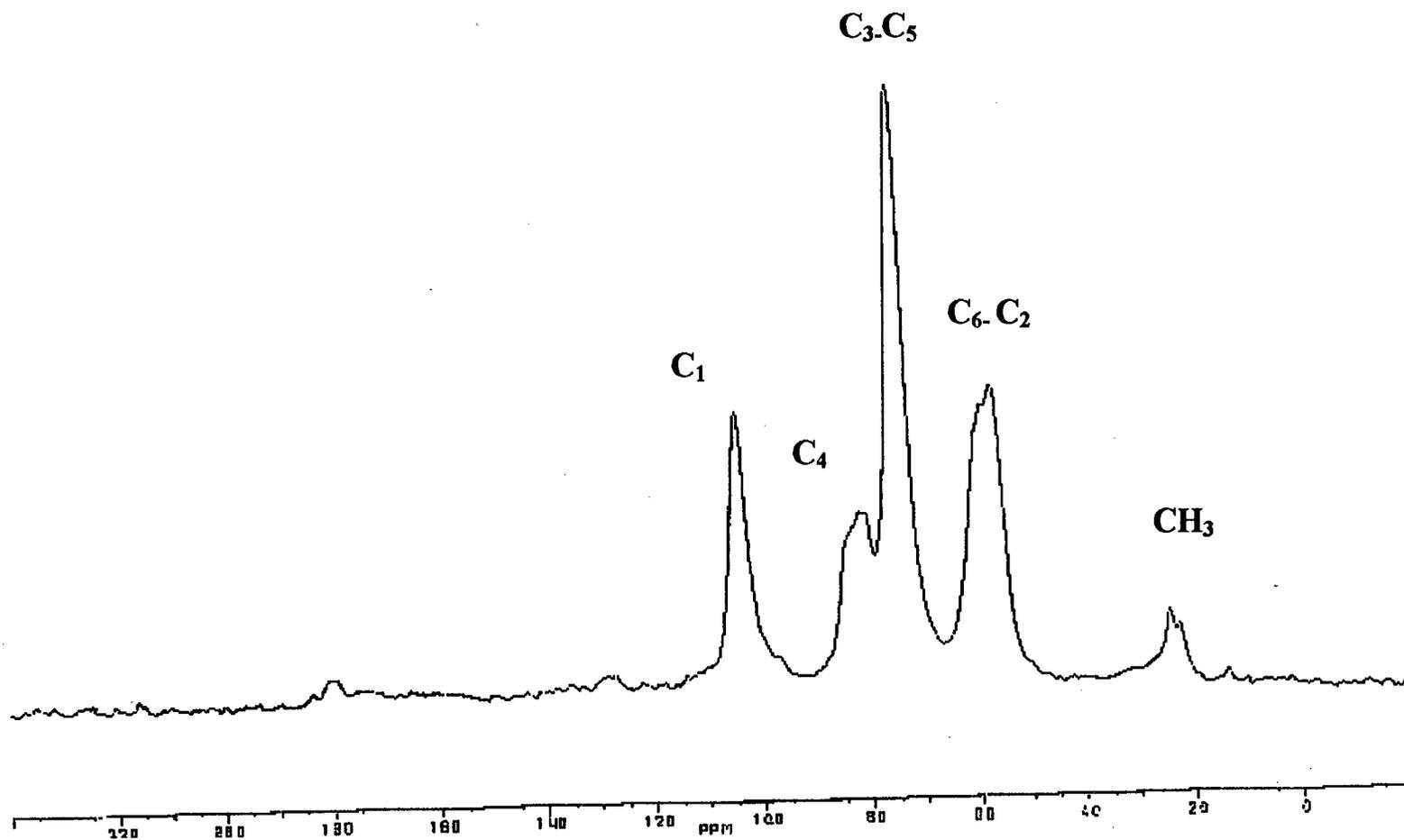


Figura 36. Espectro RMN com rotação em ângulo mágico, (CP/MAS/RMN ^{13}C) no estado sólido da quitosana.

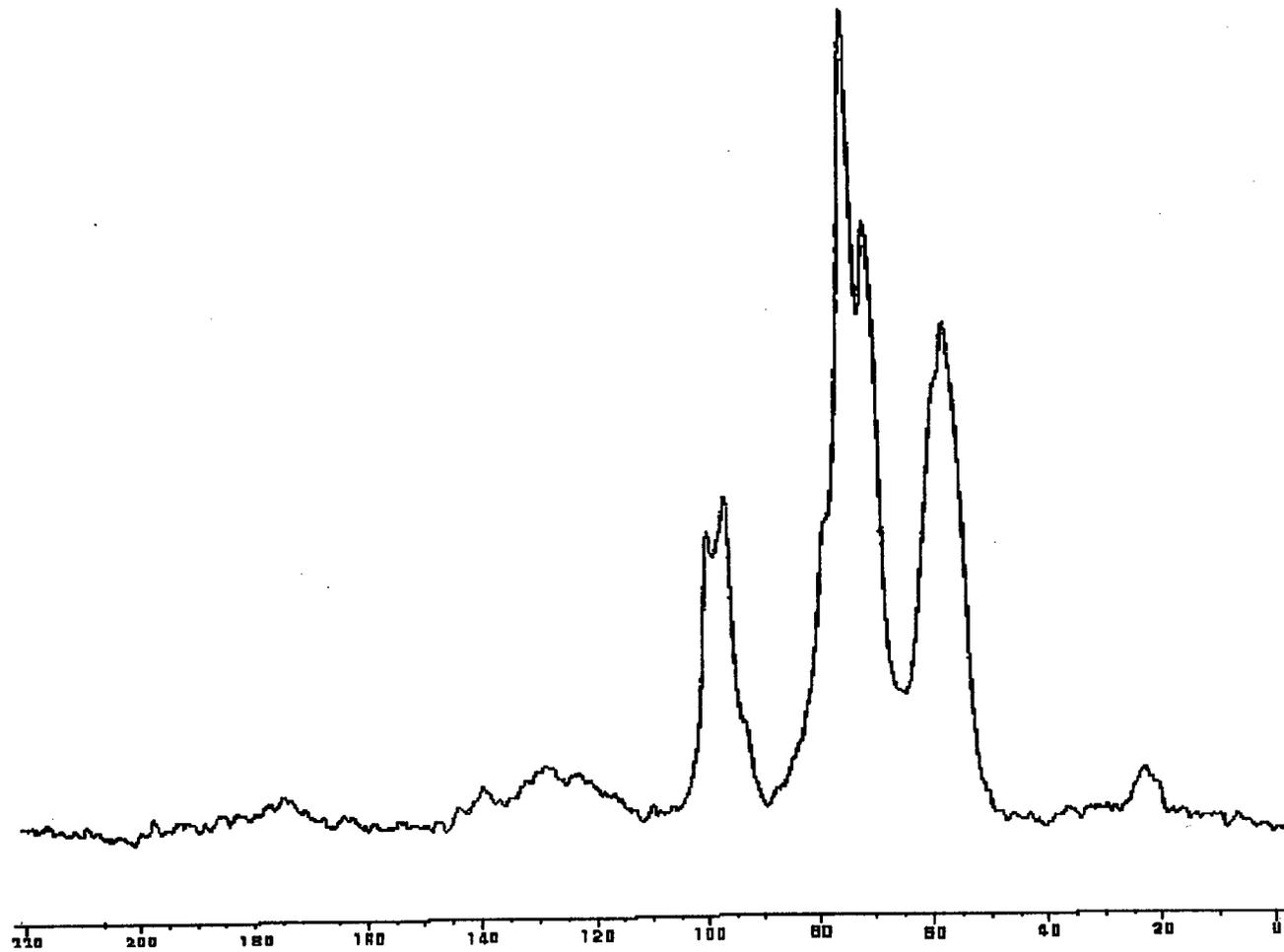


Figura 37. Espectro RMN com rotação em ângulo mágico, (CP/MAS/RMN ^{13}C) no estado sólido da quitosana adsorvida com o Corante Procion Verde.

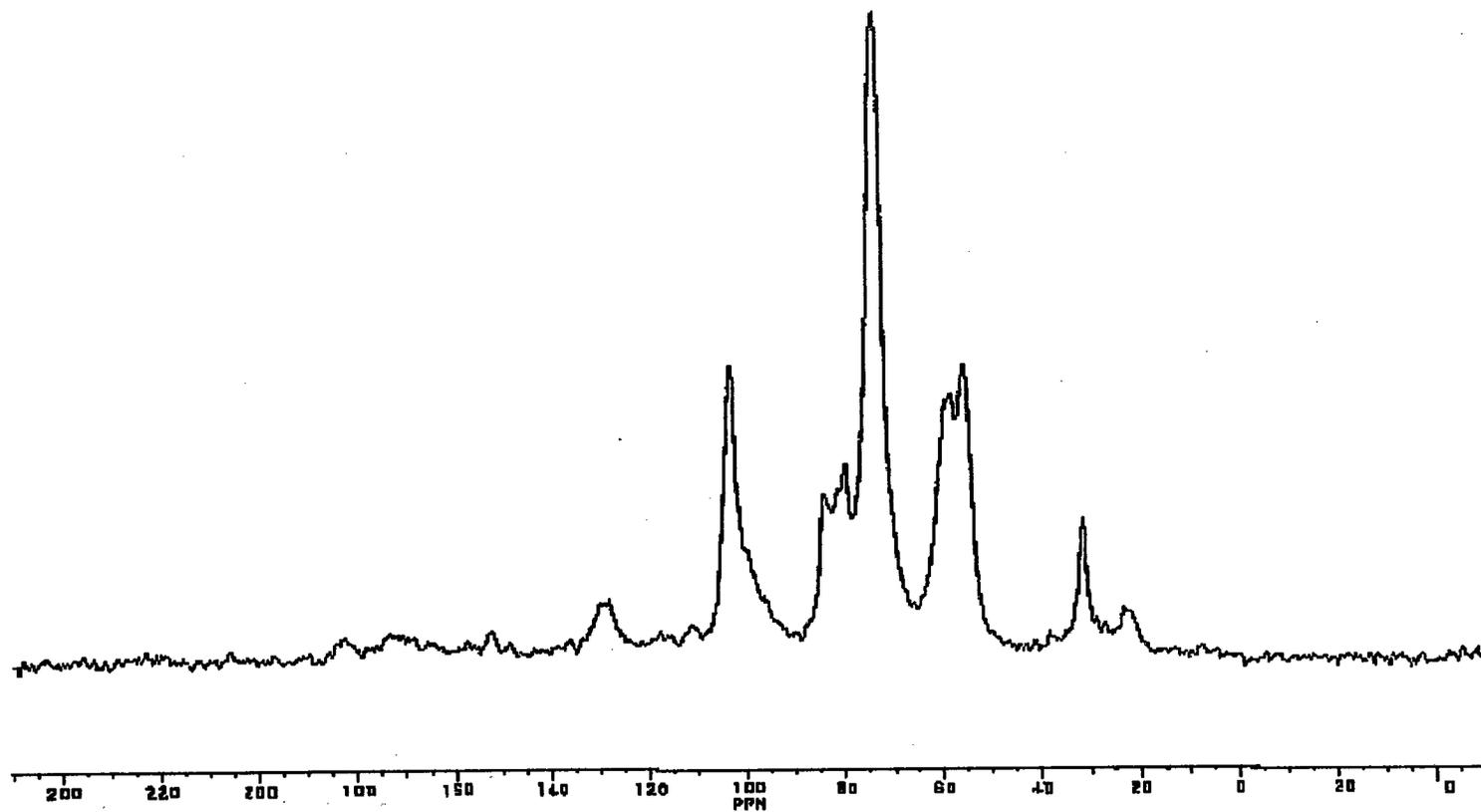


Figura 38. Espectro RMN com rotação em ângulo mágico, (CP/MAS/RMN ^{13}C) no estado sólido da quitosana adsorvida com corante Eosina.

A Tabela 11 apresenta os principais deslocamentos químicos dos carbonos da quitosana quando adsorvidos com os corantes, no estudo de RMN de ^{13}C de sólido.

Tabela 11. Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C de sólido (MAS/RMN ^{13}C) para os sistemas: Quitosana, Quitosana Protonada, Quitosana-Eosina, Quitosana-Procion Verde e Quitosana-Procion Amarelo.

Amostras	Deslocamentos em ppm			
	C_1	$\text{C}_2 - \text{C}_6$	$\text{C}_3 - \text{C}_5$	C_4
Quitosana	104,0	56,8	75,0	82,0
Quitosana Protonada*	99,0	57,0-61,2	71,3-76,0	77,0
Quitosana-Eosina	104,0	56,4	75,5	80,5
Quitosana-Procion Verde	100,0	57,1	73,90	97,0
Quitosana-Procion Amarelo	100,0	57,4	74,6	97,2

* valor obtido em solução

Pela análise da Tabela acima podemos observar que a protonação da quitosana induz pequena variação no deslocamento do C_1 e C_4 quando comparada com a quitosana não protonada. O efeito de mudanças na variação do estado de ionização do grupo amino considerando o monômero de glicosamina também foi observado por Naggi e colaboradores⁸⁴, principalmente no átomo

de carbono $-\beta C_1$ devido a sua maior polarizabilidade, sendo mais afetado.

Para as amostras dos corantes reativos adsorvidos pela quitosana, também pode ser verificado um deslocamento dos carbonos C_1 e C_4 , sendo neste último o deslocamento mais significativo em torno de 20 ppm para campo baixo quando comparada com a amostra de quitosana protonada.

Surpreendentemente nenhuma mudança foi notada no C_2 não sendo afetado pela variação do pH, sendo somente as mudanças mais significativas nos átomos de carbono envolvidos nas ligações glicosídicas. Este resultado também está de acordo com o encontrado por Focher e colaboradores⁸⁵ para a sulfonação da quitosana na presença de íons cobre onde as variações observadas para os deslocamentos químicos também foram nos carbonos C_1 e C_4 . Essas mudanças nos centros glicosídicos podem refletir em um reajustamento dos ângulos torsionais ϕ e Ψ entre os resíduos glicosaminas adjacentes na cadeia do polímero, conforme está demonstrado na Figura a seguir⁸⁴.

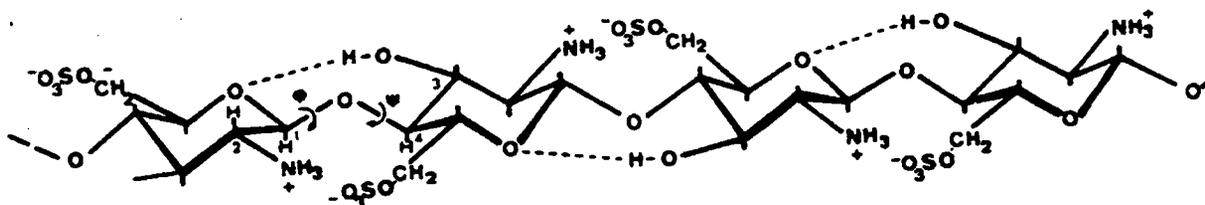


Figura 39. Modelo molecular da quitosana sulfatada mostrando a possibilidade de ligações de hidrogênio intramolecular e as mudanças torsionais.

Uma mudança conformacional na interação da cadeia polimérica da quitosana na presença dos corantes também é esperada juntamente com a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo hemiacetal e o grupo hidroxila do C_3 , sendo portanto esperado um aumento da rigidez molecular, justificando assim a baixa solubilidade do produto final formado quando adsorvido com corante.

Para o corante eosina adsorvido sobre a quitosana praticamente não houve um deslocamento químico significativo nos carbonos C_1 e C_4 quando comparados com a quitosana não protonada, isto deve -se ao fato do pH do sistema Quitosana-Eosina ser mantido próximo ao da quitosana, tendo em vista em que meio muito ácido ocorre a precipitação do corante. Este resultado está de acordo com o estudo de UV-vís realizado onde nenhuma variação foi encontrada para o λ máx.

4.4.3. ESPECTROSCOPIA DICROISMO CIRCULAR

O fenômeno de Dicroísmo Circular (CD) é observado quando uma matéria opticamente ativa absorve luz circularmente polarizada à direita e à esquerda de diferentes intensidades. O espectro CD é uma função do comprimento de onda e os dados são coletados em um espectropolarímetro CD e registrados em termos de suas elipticidades (θ) em miligraus (isto é: 1/1000ths de um grau) ⁸⁶.

A análise dos espectros CD permite investigar o tipo de estrutura presente em polipeptídeos, proteínas e ácidos nucleicos, bem como a estereoquímica das interações entre biopolímeros e compostos de baixo peso molecular.

O polímero quitosana é esperado possuir alguma interação característica de ambos, polissacarídeos e proteínas, uma vez que este polímero contém uma cadeia polimérica de resíduos glicosídicos substituídos, conjuntamente com uma grande porção de resíduos amino. Por essa razão os estudos de CD realizados na presença de corantes podem trazer algum esclarecimento à cerca dos mecanismos de interação na presença de corantes ³⁵.

As Figuras 40 e 41 mostram os espectros CD dos corantes reativos Procion Azul HB e Procion Amarelo H-E6G na presença de quitosana.

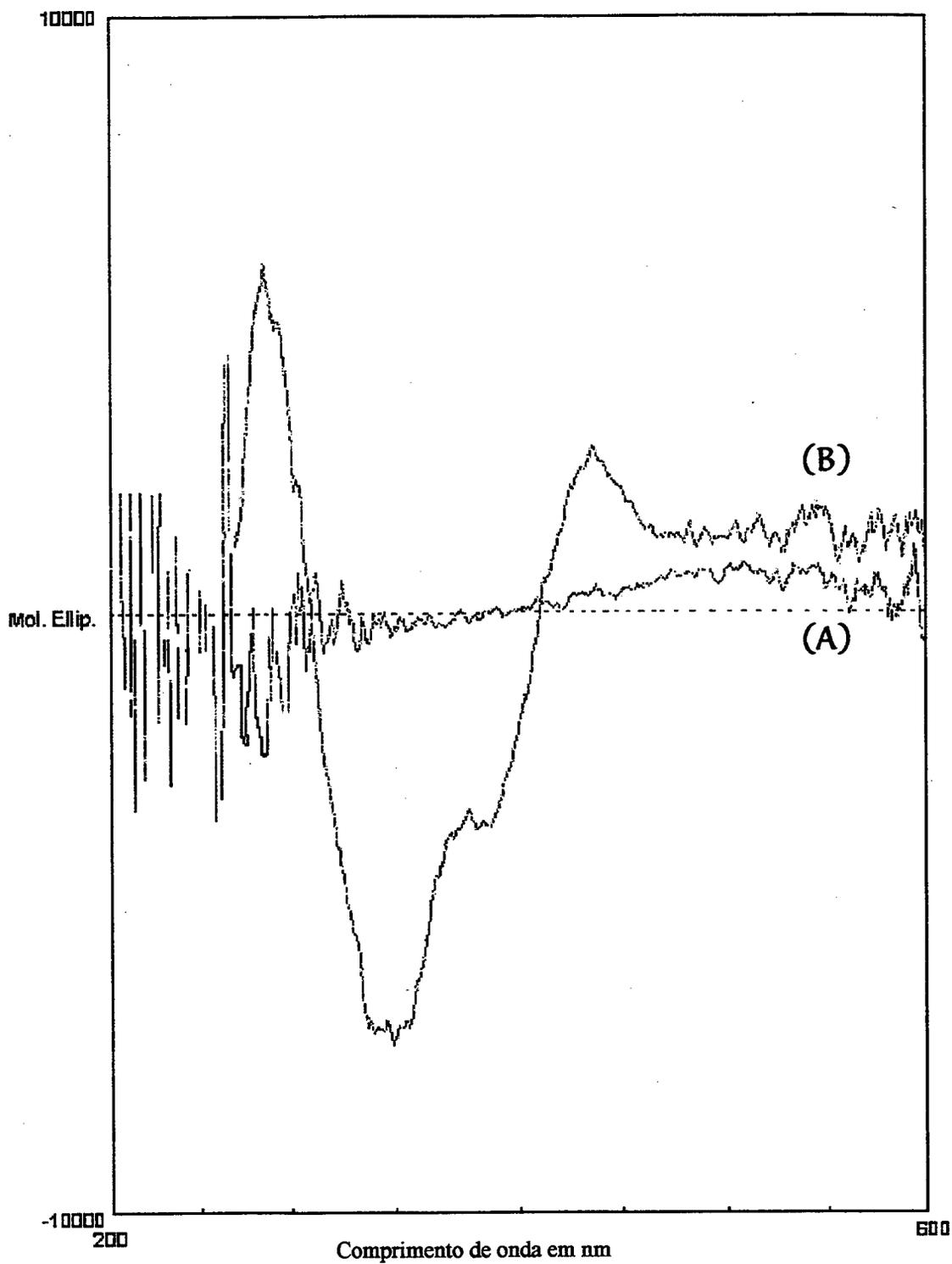


Figura 40. Espectro CD do corante Reativo Azul HB (A) e da quitosana na presença do corante (B) em meio ácido acético 1%.
[corante]_{final}: $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 3,0.

Pela análise da Figura 40, podemos observar que o polímero de quitosana não exibe espectro CD na faixa de comprimento de onda estudada. No entanto, na presença de corante observamos a presença de 3 bandas dicróicas: duas positivas, na região de aproximadamente 275 nm, outra de fraca intensidade em 430 nm, uma banda intensa negativa em aproximadamente 340 nm e também dois crossover em aproximadamente 295 nm e 420 nm.

A origem do CD induzido de complexos biopolímeros/corantes tem sido atribuída a interações quirais, conjuntamente com outros efeitos cooperativos, tais como: interações por pontes de hidrogênio e eletrostáticas na qual contribuem para a formação do complexo.¹⁶ A origem do CD induzido sugere também a possibilidade de duas diferentes configurações quirais para o momento de dipolo de transição da molécula do corante. Para determinar a absoluta configuração do complexo quiral, o método da excitação da quiralidade tem sido empregado³⁵. A configuração absoluta da molécula de corante é também dependente tanto das propriedades hidrofóbicas deste como da cadeia polimérica. Um aumento da hidrofobicidade mudará a quiralidade.

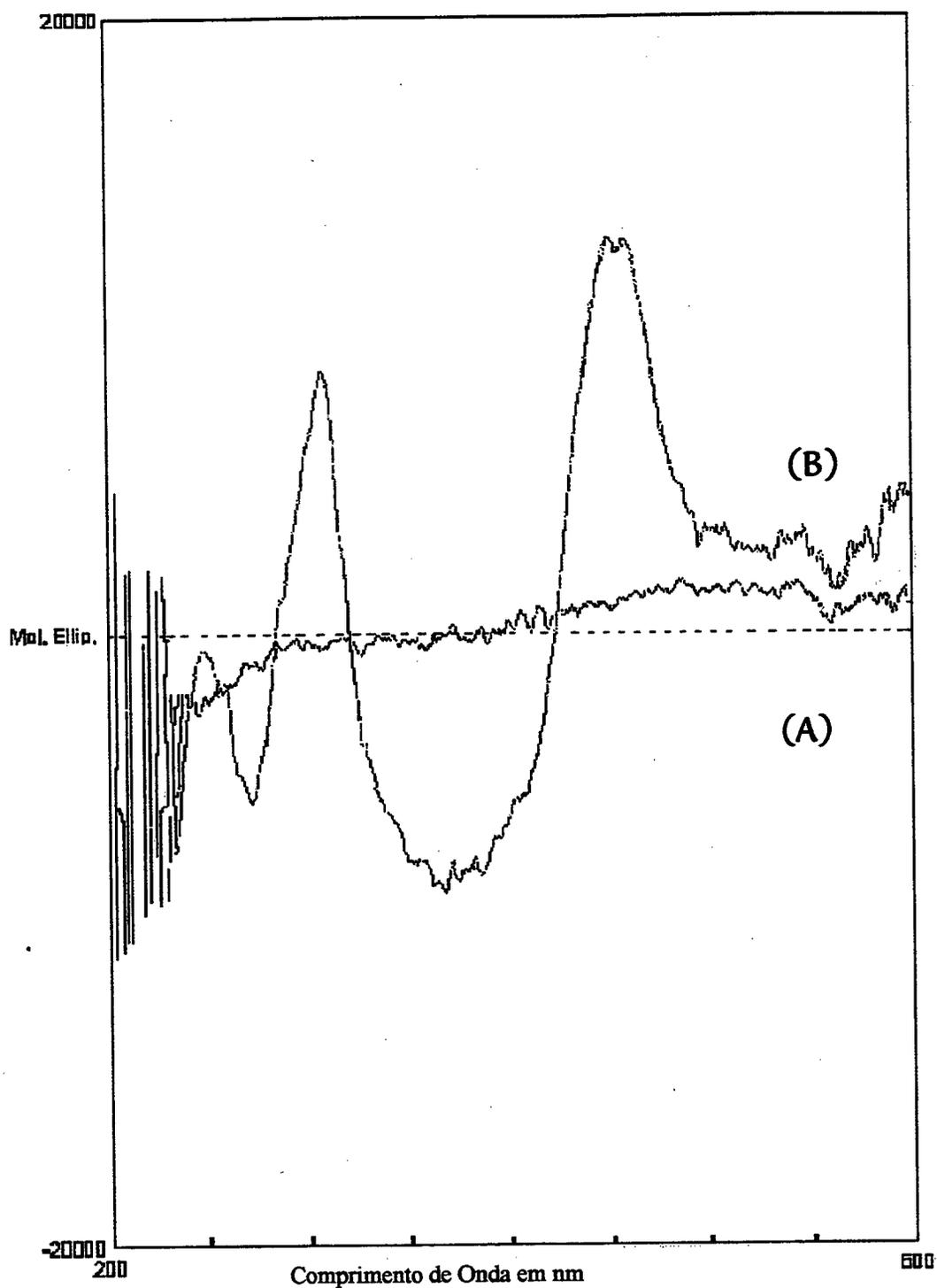


Figura 41. Espectro CD do corante Reativo Procion Amarelo H-E6G (A) e da quitosana na presença do corante (B) em meio ácido acético 1%. [corante]_{final}: $2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, pH 3,0.

Na análise da Figura 41 podemos observar também a presença de uma banda dicróica negativa de maior intensidade em torno de 375 nm, uma de menor intensidade em torno de 270 nm, duas bandas dicróicas positivas em torno de 300 nm e 460 nm e também a presença três crossover em torno de 275 nm, 310 nm e 420nm. A presença dessas novas bandas reflete a ligação do corante monomérico com os sítios remotos NH_3^+ da cadeia de quitosana e são, portanto, um forte indicativo da existência de uma ligação polímero- corante⁸⁷.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A partir dos estudos de adsorção dos corantes fotossensíveis: Eosina, Croconato Amarelo e reativos: Azul Marinho Levafix EBNA, Procion Amarelo H-E6G, Procion verde H-4BD e Procion azul HB com os biopolímeros quitina e quitosana, chegamos as seguintes conclusões:

- ❶ O emprego dos vários modelos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Toth), proporcionaram um bom ajuste dos dados experimentais de adsorção pelo método não-linear.
- ❷ A C_m mostrou ser dependente da temperatura variando de 157 mg/g à 20 °C para 326 mg/g à 60 °C para o corante Procion Amarelo H-E6G.
- ❸ O valor encontrado de -15, 2Kcal/mol para a entalpia de adsorção do corante Procion Amarelo H-E6G confirmam que o mecanismo de adsorção ocorre por adsorção física.

- ④ Os resultados mostraram que para todos os sistemas estudados a adsorção foi dependente do pH sendo que a quantidade adsorvida diminui significativamente em pH mais alcalino.
- ⑤ Para o corante Procion Azul HB dois mecanismos prováveis de interação podem ocorrer: em meio ácido, um mecanismo de troca iônica dos grupos amino com os grupos sulfatos do corante e em meio básico a formação de uma ligação covalente com os grupos NH_2/OH da cadeia de quitosana com os grupos triazina do corante.
- ⑥ Os estudos de adsorção do Croconato Amarelo com a quitina apresentaram uma baixa C_m de 7,7 mg/g (método RL) e 5,1 mg/g (método RNL), isto vem a confirmar a importância dos grupos amino no mecanismo de interação corante-polímero.
- ⑦ Os estudos espectroscópicos de UV-Vis confirmaram uma interação polímero-corante provavelmente de natureza eletrostática onde em meio ácido o principal sítio de adsorção são os grupos amino protonados da quitosana.
- ⑧ Os estudos de RMN de ^{13}C no estado sólido mostraram que em meio ácido as principais mudanças para os corantes reativos foram nos átomos de carbono envolvendo as ligações glicosídicas (C_1 e C_4).

⑨ Os estudos espectroscópicos sugerem um mecanismo por troca iônica em meio ácido para a interação polímero-corante, tendo ainda a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre os grupos amino/acetamido do polímero com o corante, atração por Van der Waals e além disso outra possibilidade seria uma interação através da molécula planar do corante orientada ao longo da cadeia do polímero.

⑩ O valor encontrado para a C_m para o corante Levafix de 316 g por Kilograma de quitosana sugere a utilização desse aminopolissacarídeo como um material alternativo, de baixo custo, para a remoção da cor de efluentes líquidos industriais têxteis.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

1. ZAMORA, P. P., ESPOSITO, E., REYES,, DURÁN , N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria De Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. *Química Nova.*, v. 20, n. 2, 1997.
2. ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 2.ed. VCH. Germany, 1991.
3. *Chemical & Engineering News*, January 15, p.11, 1996.
4. MUZZARELLI R.A.A. *Chitin*. 1.ed. Pergamon Press. New York, 1977.
5. POLLOCK, M. Neutralizing Deyhouse Wastes with Flue Gases and Decolorizing with Fly Ash. *American Dyestuff Reporter.*, v.62, p.21-23, 1973.
6. HITZ, H.R., HUBER, W., REED , R.H. The Adsorption of Dyes on Activated Sludge. *J. Soc. Dyers Colour.*, p. 71-76, February 1978.
7. DELGADO, R. A. G., MINGUEZ, L. M. C., RODRIGUEZ, J. J. Estudio del Equilibrio de Adsorcion de TensioActivos

Anionicos Mediante Resinas Polimericas Amberlite XAD.
Anal. Quim., v. 88, p.479-485, 1992.

8.DIGIANO, F. A., NATTER, A. S. Disprese Dye-Carrier Interactions on Activated Carbon. *J. Wat. Poll. Control Fed.*, v. 49, n. 2, p. 235-244, 1977

9.ALEXANDER, F., POOTS, V. MVKAY, G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Colour Removal From Effluent Using Silica. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 406-410, 1978.

10.ALEXANDER, F., POOTS, V., MCKAY, G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Process During Colour Removal from Effluent using Silica. *Eng. Chem. Process Des. Dev.*, p. 406-410, 1978.

11.SNIDER, E. H., PORTER, j. j. Ozone Treatment of Dye Waste. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, v. 46, n. 5, p.886-894 , 1974.

12.MCKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J.R. Adsorption of Dyes on Chitin. I. Equilibrium Studies. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27 . p. 3043-3057, 1982.

13.MCKAY, G. . Mass Transport Processes for the Adsorption of Dyestuffs onto Chitin. *Chem. Eng. Process.*, v. 21, p. 41-51, 1987.

14. YOSHIDA, H., OKAMOTO, A., KATAOKA, T. Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v. 48, n. 12, p. 2267-2272, 1993.
15. MCKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R. Adsorption of Dyestuffs onto Chitin. I. External Mass Transfer Processes. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 28 . p. 1769-1779, 1983.
16. STEFANCICH, S., DELBEN, F., MUZZARELLI, R.A.A. Interaction of Soluble Chitosans with Dyes in Water. I. Optical Evidence. *Carbohydr. Polym.*, v. 24, p. 17-23 , 1994.
17. KIM, C.Y., CHOI, H., CHO, H.T. Effect of Deacetylation on Sorption of Dyes and Chromium on Chitin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, p. 725-736, 1997.
18. MUZZARELLI R.A.A., JEUNIAUX, C., GOODAY, G .W. . *Chitin In Nature and Technology*. In: : Chitosan as Tool for the Purification of Water. Based on works by : ALMAS, K.A. et all. Plenum Press. New York, p. 551-559, 1986.
19. MUZZARELLI R.A.A.. *Natural Chelating Polymers*. Pergamon Press, New York, 1973.
20. MATHUR, N.K., NARANG, C.K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. *J. Chem. Educ.*, v. 67, n.11, p. 938- 942, 1990.
21. BRAEK, G.S., ANTHONSEN, T., SANDFORD, P. *Chitin and Chitosan*. Elsevier Applied Science, London, 1989.

22. BRINE, C.J., SANDFORD, P.A., ZIKAKIS, J.P. *Advances in Chitin and Chitosan*, Elsevier Applied Science, London, 1992.
23. PETER, M.G. Applications and Environmental Aspects of Chitin and Chitosan. *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, v.A32, n. 4., p. 629-640, 1995.
24. COLWELL, R.R., PARISER, E.R., SINSKEY, A.J. *Biotechnology of Marine Polysaccharides*. Hemisphere Publishing Corporation. Washington, 1985.
25. FURLAN, L. *Copolímeros graftizados de Quitina e Quitosana com Monômeros Acrilílicos. Estudos de Adsorção de Ca (II) e Aplicações na Tecnologia do Papel*. Florianópolis, 1993. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
26. HAN, S. M. *Internet: Homepage:*
<http://han.ees.hokudai.ac.jp/chitin1.GIF>
27. HACKMAN, R.H., GOLDEBERG, M. Light- Scattering and Infrared- Spectrophotometric Studies of Chitin and Chitin Derivatives. *Carbohydr. Res.*, v. 38, p. 35-45, 1974.
28. SANNANT, T., KURITA, K., OGURA, K., IWAKURA, Y. Studies on Chitin 7. I.R. Spectroscopic Determination of Degree of Deacetylation. *Polymer.*, v.19, n. 4, p. 458-459, 1978.

- 29.FÁVERE, V. T. *Adsorção dos íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II), pelo Biopolímero Quitina, Quitosana e Pelas Quitosanas Modificadas*. Florianópolis, 1994. Tese (Doutorado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
- 30.PERLIN, A. S., GORDON, K. H. Characterization of Carbohydrate Polymers by Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Carbon-13 NMR in Polym. Sci.- ACS Sympos.*, p.123-145, 1979.
- 31.BURKINSHAW, S. M., JARVIS, A. N. The use of Chitosan in the Dyeing of Full Chrome Leather with Reactive Dyes. *Dyes and Pigments.*, v. 31, n.01, p. 35-52, 1996.
- 32.VENKATRAO, B., BARADARAJAN, A., SASTRY, C. A. In; MUZZARELLI R.A.A., JEUNIAUX, C., GOODAY, G .W. *Chitin In Nature and Technology*. Plenum Press. New York, p. 554-558, 1986.
- 33.MAGHAMI, G.G., ROBERTS, G. A. F. Studies on the Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan. *Makromol. Chem.*, v. 189 , p. 2239-2243, 1988.
- 34.SEO, T., HAGURA, S., KANBARA, T., IJIMA,T. Interaction of Dyes with Chitosan Derivatives, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 37, p. 3011-3027, 1989.

35. YAMAMOTO, H. Chiral Interaction of Chitosan With Azo Dyes. *Makromol. Chem.*, v. 185, p. 1613-1621, 1984.
36. DELBEN, F., GABRIELLI, P., MUZZARELLI, R. A. A., STEFANCICH, S. Interaction of Soluble Chitosans with Dyes in Water. II. Thermodynamic Data. *Carbohydr. Polym.*, v. 24, p.25-30, 1994.
37. GILES, C.H., HASSAN, A. S. A. Adsorption At Organic Surfaces. V- A Study of the Adsorption of Dyes and Other Organic Solutes by Cellulose and Chitin. *J. Soc. Dyers Colourists.*, v. 74, p. 846-857, 1958.
38. COLOUR INDEX. 3. ed. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, London, 1971.
39. ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press. 5. ed., 1993.
40. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5.ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1994.
41. ASPLAND, J. R. Chapter 5. Reactive Dyes and Their Application. *A Series on Dyeing*. v.24, n.5, p. 31-36, 1992.
42. OTHMER, KIRK. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley- interscience. 3. ed. v. 8, p. 374-392, USA, 1979.

43. ZANONI, M. V. B., FOGG, A. G., BAREK, J., ZIMA, J. Electrochemical Investigations of Reactive Dyes; Polarographic Determination of Anthraquinone-Based Chlorotriazine Dyes. *Anal. Chem. Acta.*, v. 315, p. 41-54, 1995.
44. TAYLOR, J. A., RENFREW, A. H. M., LOVIS, J. N. Reactive Dyes for Cellulose. The Reaction of Alkoxychlorotriazinyl Dyes with Hydroxide Ion. *J. Soc. Dyers Colourists.*, v. 107, p. 455-459, 1991.
45. BANKS, R. E., SMART, B. E., TATLOW, J.C. *Organofluorine Chemistry: principles and Commercial Applications*. Plenum Press, New York, 1994.
46. SUGIMOTO, T. Neutral -Fixing Reactive Dyes for Cotton. Part 2- Commercial Reactive Dyestuffs and Their Classification. *J. Soc. Dyers Colourists.*, v. 108, p. 497-499, 1992.
47. BETRABET, S. M., BAGWE, V. B. DARUWALLA, E.H. Behaviour of Bifunctional and Polyfunctional Reactive Dyes Applied to Cotton Cellulose. *J. Soc. Dyers Colourists.*, p. 338-345, September, 1977.
48. SAVEL, I., Some Novel Azo Reactive Dyes. *J. Soc. Dyers Colourists.*, v. 110, p. 241- 242, 1994.

49. ZHANG, SHUFEN., LI, J., YANG, J. Haloacetyl Reactive Dyes- Synthesis and application to Silk. *J. Soc. Dyers Colourists.*, v. 111, p. 195- 198, 1995.
50. ZHENGHUA, Z., KONGCHANG, C., RONGGENG, Y. Study of Competitive Alcoholysis and Hydrolysis of Vinylsulfonyl Reactive Dyes. *Dyes and Pigments.*, v.14, p. 129-142, 1990.
51. ZHENG-HUA, Z., KONG-CHANG, C., JIAN-XIONG, L., SHU-LING, C., SHOU-LAN, W. Study of Some Chemical properties of Sulfonated Vinylsulfonyl Reactive Dyes. *Dyes and Pigments.*, v.11, p. 277-291, 1989.
52. SALEM, VIDAL. Tingimento de Fibras Celulósicas com Corantes Reativos pelo Processo por Esgotamento à Quente. *Revista Química Têxtil.*, ABQCT, ano XXI, p.7-20, Jul/Agos, 1993.
53. *Catálogo: Reactive Dyestuffs.* Technical Information., Apollo., Taiheung Corporation. p.11-21.
54. Corantes Bifuncionias. *Revista Química Têxtil*, ABQCT, ano XVIII, p. 48-50, Jun, 1995.
55. *Catálogo de Informações.* CETEX- Treinamento, Centro Têxtil do IPT. Cremer - Blumenau- SC.
56. BRAYBROOK, D. R., MOLONEY, M., OSBORN, H. M. I., The Preparation and Reactivity of Some Phtoactivable Reactive

- Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 70, p. 171-178, 1993.
57. AKELAH, A., MOET, A., *Functionalized Polymers and their Applications*. 1. ed., Champaman and Hall. Capítulo 9, 1990.
58. KAMAT, P. V., FOX, M. A., FATIADI, A. J. Dye-Loaded Polymer Electrodes. 2. Photoelectrochemical Sensitization of Croconate Violet in Polymer Films. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p.1191-1197, 1984.
59. KAMAT, P. V., FOX, M. A. Enhanced Fluorescence Emission of Croconate Violet in Ethanol Containing Poly (4-Vinyl-Pyridine). *Chem. Phys. Lett.*, v.92, n.6, p.595-599, 1982.
60. FOX, M. A., JONES JR., W. E., WALKINS, D. M. Light-Harvesting Polymer Systems. *C& EN., Special Report*, p.15-48. March 15, 1993.
61. FOX, M. A., BRITT, P. F. Photosensitization of Semiconductor Electrodes by Adsorbed Polymeric Thin Films. *New J. Chem.*, v. 16, p.113-120, 1992.
62. FATIADI, A. J., Affinity Chromatography and Metal Chelate Affinity Chromatography. *Issue 1*, v.18, p. 1- 44, 1987.
63. LONGHINOTTI, E., FURLAN, L., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., GONÇALVES, NORBERTO S. Adsorção de

Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina. *Química Nova.*, v. 19 , n.3, p. 221-223, 1996.

64. NODA, L. K., GONÇALVES, N. S., SANTOS, P. S., SALA, O. The Interaction Between Titanium (IV) and the Croconate Ion in Aqueous Solution Studied by Resonance Raman Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 7, n. 6, p. 385-390, 1996.
65. HUHES, P., LOWE, C. R., SHERWOOD, R. F. Metal Ion-Promoted Binding of Proteins to Immobilized Triazine Dye Affinity Adsorbents. *Biochim. Biophys. Acta.*, v. 700, p. 90-100, 1992.
66. DEAN, P. D. G., WATSON, D. H. , *J. Chromatogr.*, v.165, p.301, 1979
67. STEVENS, A. C., FRUTOS, R. P., HARVEY, D. F., BRIAN, A. A. Synthesis of Protein-Reactive (Aminostyryl)pyridinium Dyes. *Bioconjugate Chem*, v. 4, p. 19-24, 1993.
68. FATIADI, A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, v.100, p. 2586, 1978.
69. FATIADI, A.J., ALEXANDER, L., *unpublished result.*
70. CONNOLLY, J. S. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy.* Academic Press, New York, 1981.
71. FURLAN, G., RODRIGUEZ, H., VIOLINI, G. Proceedings of the First Latin American School and Third International

Symposium on: *Non- Convencional Energy Sources*. ACIF
Séries . V.3., World Scientific, 1983.

72. BALZANI, V., SCANDOLA, F. *Chemistry and Light. Part 1: Photochemistry, a New Dimension of Chemistry. Química Nova.*, v. 19, n. 5, 1996.
73. ADAMSON, W.A., *Physical Chemistry of Surfaces*, 3.ed., John Willey & Sons, New York, 1976.
74. LONGHINOTTI, E., *Adsorção dos corantes Azul de Metileno, Alaranjado G, Alaranjado IV e Alaranjado de Xilenol pelo Biopolímero Quitina*. Florianópolis, 1996. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
75. KLUG, M., SANCHES, M. N. M., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., RODRIGUES, C. A. *Análise das Isotermas de Adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Zn (II) pela N-(3,4- Dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o Método da Regressão não Linear.*, no prelo.
76. KINNIBURGH, D. G., *General Purpose Adsorption Isotherms. Environ. Sci. Technol.* v.20, p. 895-904, 1986.
77. LONGHINOTTI, E., FURLAN, L., POZZA, F., SANCHEZ, M. N. M., KLUG, M., LARANJEIRA, M.C. M., FÁVERE, V. T. *Adsorption*

of Anionic Dyes on Biopolymer Chitin, Aceito para a publicação em Abril de 1997.

- 78.FURLAN, L., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M. Adsorption of Calcium Ions by Graft Copolymer of Acrylic Acid on Biopolymer Chitin. *Polymer.*, v. 37, n. 5, 1996.
- 79.BROUSSIGNAC, J., Un Haut Polymère Naturel Peu Connu Dans l'industrie le Chitosan. *Chim. Ind. Gén. Chim.*, v.99, n.9, p.1241-1247, 1970.
- 80.MORITA, T., *Manual de Soluções , Reagentes & Solventes*. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1983.
81. ERBA, C., *Tampões*.
82. WEBER, W. J. JR.; MORRIS, J. C. J. *San. Eng. Div., ASCE* 1963, v. 89, SA2, p.31.
- 83.WHITE, P.C., MUNRO, C.H., SMITH, W.E. In Situ Surface Enhanced Resonance Raman Scattering Analysis of a Reactive Dye Covalently Bound of Cotton. *Analyst.*, v.121, p. 835, 1996.
- 84.NAGGI, A.M., TORRI, G.T., COMPAGNONI, T., CASU, B. Synthesis and Physico- Chemical Properties of the Polyampholyte Chitosan 6_sulfate. In: MUZZARELLI R.A.A., JEUNIAUX, C., GOODAY, G .W. *Chitin In Nature and Technology*. Plenum Press. New York, p. 371-377, 1986.

85. FOCHER, B., MASSOLI, A., TORRI, G., GERVASINI, A., MORAZZONI, F. In: MUZZARELLI R.A.A., JEUNIAUX, C., GOODAY, G. W. *Chitin In Nature and Technology*. Plenum Press. New York, p. 306-308, 1986.
86. HARADA, N.; NAKANISHI, K. *Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling In Organic Stereochemistry*. University Science Books, USA, 1983.
87. PAL, M.; PAL, P. K. Induction of CD in Some Anionic Dyes by Cationic Chitosan. *Biopolymers.*, v. 29, p. 751-755, 1990.