



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos

SIRLEI DA ROSA

**ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS UTILIZANDO SAL
QUATERNÁRIO DE QUITOSANA COMO ADSORVENTE**

Florianópolis
2009

SIRLEI DA ROSA

**ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS UTILIZANDO SAL
QUATERNÁRIO DE QUITOSANA COMO ADSORVENTE**

Tese de Doutorado apresentada
ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Centro
Tecnológico da Universidade
Federal de Santa Catarina,
Departamento de Engenharia
Química e Engenharia de
Alimentos, como requisito
parcial à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Co-orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

Florianópolis
2009

R788a

Rosa, Sirlei da

Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente/Sirlei da Rosa._ 2009.

xxi, 131 p. : il.; 30cm

“Orientação: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella”.

“Co-orientação : Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Favere”.

Tese (doutorado) – UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química 2. Corantes reativos 3. Adsorção 4. Quitosana 5. Efluentes I. Riella, Humberto Gracher II. Favere, Valfredo Tadeu de III. Universidade Federal de Santa Catarina IV. Autor V. Título

CDD 22. : 660.2

ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS UTILIZANDO SAL QUATERNÁRIO DE QUITOSANA COMO ADSORVENTE

Por

SIRLEI DA ROSA

Esta tese foi apresentada às 9:30h do dia 06 de abril de 2009 como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia química, linha de pesquisa tecnologia e desenvolvimento, programa de pós-graduação em engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores, abaixo, assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Favere
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, CPGEA

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza, CPGEA

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (UNESC)

Profa. Dra. Solange Terezinha Carpes (UTFPR)

Profa. Dra. Elita Urano de Carvalho Franjdlich (IPEN)

AGRADECIMENTOS

Certamente, preciso agradecer a muitas pessoas: aos pais, aos mestres, aos colegas de profissão, aos colegas de trabalho e aos amigos. Estas pessoas contribuíram para a formação do meu caráter, minha formação acadêmica, deram-me esperança e mostraram-me a importância da amizade. Gostaria de registrar a participação de algumas pessoas e instituições. Primeiramente, aos meus pais, João e Norma, pela educação, incentivo e pelos irmãos que me deram. Ao meu marido Roberto, pelo carinho, dedicação e, principalmente, pela paciência. Aos meus filhos, pedir desculpas pela ausência e dizer que eu sempre vejo Deus em vocês!

Gostaria de agradecer à UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - UTFPR e UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC, DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA e ao DEPARTAMENTO DE QUÍMICA pela oportunidade de fazer o doutorado.

Agradeço também ao meu orientador Humberto Gracher Riella e ao meu co-orientador Valfredo Tadeu de Fávère, pelos conhecimentos transmitidos nessa trajetória; e ao QUITTECH, por viabilizar a realização da parte experimental do meu trabalho.

Ao secretário da pós-graduação, senhor Edevilson, e aos técnicos da central de análise do departamento de química, eu agradeço a gentileza e a competência com que me atenderam.

E, por último, agradecer a Deus, pelas pegadas na areia!

RESUMO

Adsorção dos corantes reativos laranja 16 (RO16), vermelho 120 (RR120) e azul 4 (RB4) pelo sal quaternário de quitosana (SQQ) ou cloreto de trimetil amônio N-2 hidroxipropil quitosana foi usada como modelo para demonstrar a remoção dos corantes reativos de efluentes têxteis. O polímero foi caracterizado por análises de IV, ATG, EDX e quantidade de grupos de amônios quaternários. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em diferentes valores de pH e a adsorção mostrou ser ligeiramente dependente do pH da solução. Dois modelos de cinética de adsorção foram testados: pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. Os dados experimentais de cinética se ajustaram melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem. Os efluentes têxteis raramente envolvem apenas um componente, consequentemente, os modelos de adsorção devem ser capazes de tratar dados de equilíbrio de multicomponentes. Então, experimentos de equilíbrio dos corantes reativos RO16, RR120 e RB4 foram testados individualmente e em soluções ternárias. As isotermas de adsorção dos corantes individuais foram conduzidas nas temperaturas de 25°C e 50°C e a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou com o aumento da temperatura. O modelo de isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados de equilíbrio na faixa de concentração investigada, exceto o corante reativo RB4 a 50°C, para o qual a isoterma linear mostrou o melhor ajuste. Foi observado o comportamento de adsorção dos corantes reativos em soluções ternárias. Para determinar a concentração de cada corante na solução foram utilizadas equações lineares expandidas para três termos. Foram utilizadas soluções multicomponentes dos corantes na faixa de 40 – 340 mg L⁻¹ em pH 4 e pH 12,4 para simular um efluente têxtil industrial. Os dados foram mais bem ajustados empregando a isoterma de Langmuir. Com objetivo de estudar a possibilidade de reciclagem do adsorvente, foram realizados estudos de dessorção dos corantes RO16 e RR120 com vários eluentes. Os experimentos foram divididos em três etapas: adsorção, lixiviação e dessorção, e a solução NaNO₃ 3,0 mol L⁻¹ foi o melhor eluente para a dessorção dos corantes. A partir dos estudos de pH e dessorção, foi concluído que a interação iônica é o principal mecanismo de adsorção dos corantes pelo sal quaternário de quitosana. Os resultados mostraram que o sal quaternário de quitosana pode ser usado como alternativa de tratamento de efluentes da indústria têxtil independente do pH do meio aquoso.

Palavras chave: efluentes têxteis, adsorção, sal quaternário de quitosana, corantes reativos.

ABSTRACT

Adsorption of reactive dyes orange 16, red 120 and blue 4 by quaternary chitosan salt (QCS) or chitosan-N-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride was used as model to demonstrate the removal of reactive dyes from textile effluents. The polymer was characterized by IV, ATG, EDX analysis and amount of quaternary ammonium groups. The adsorption experiments were conducted at different pH values and the adsorption showed slightly dependence of the solution pH. Two kinetic adsorption models were tested: pseudo first-order and pseudo second-order. The experimental data best fit at the pseudo second-order model. Textile effluents rarely involve only one component. Consequently, the adsorption projects must be able to deal with multi component equilibrium data. So, the equilibrium experiments of the reactive dyes were tested both individually and in ternary solutions. The isothermic adsorption analysis of each individual dye was conducted at temperatures of 25 °C and 50 °C and the temperature increased the adsorbent capacity adsorption. The Langmuir isotherm model provided the best fit for the equilibrium data in the concentration range investigated. Excepting the reactive dye RB4, at 50 °C temperature, for which the linear isotherm showed the best fit. The adsorption behavior of the dyes in ternary solutions was then observed. To determine the concentration of each dye in solution, linear equations expanded for three terms were utilized. Multicomponent solution dyes in the range of 40 – 340 mgL⁻¹ were investigated in pH 4 and pH 12.4 to simulate industrial textiles effluent. The experimental data were best fit by the Langmuir isotherm. To investigate the possibility of recycling adsorbent was studied the desorption of the reactive dyes RO 16 and RR 120 with several eluents. The experiments were divided into three parts: adsorption, washing and desorption, and the solution NaNO₃ 3 mol L⁻¹ was the best eluent for dyes desorption. From studies of pH and the desorption was concluded that the ionic interaction is the main mechanism of adsorption for dyes by quaternary chitosan salt (QCS). The results showed that quaternary chitosan salt (QCS) can be used as an alternative for the treatment of effluent from the textile industry independent of the pH of the aqueous environment.

Keywords: textile effluents, adsorption, quaternary chitosan salt, reactive dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das unidades que compõem a estrutura de um corante reativo.....	29
Figura 2 - Tipos de grupos reativos para celulose.....	30
Figura 3 - Exemplo de mecanismo por substituição nucleofílica: fibra de celulose – RB4.....	31
Figura 4 - Exemplo de mecanismo por adição nucleofílica entre a fibra de celulose - RO16.....	32
Figura 5 - Exemplo de mecanismo por substituição e adição nucleofílica entre a lã - RO16.....	33
Figura 6 - Estrutura da quitosana.....	34
Figura 7 - Espectro na região infravermelho da quitosana.....	35
Figura 8 - Espectro de ¹³ C RMN no estado sólido da quitosana.....	37
Figura 9 - Isotermas de adsorção Langmuir, Freundlich e linear.....	55
Figura 10 - Estrutura do corante reativo Laranja 16, monoazo, vinyl sulfona.....	69
Figura 11 - Estrutura do corante reativo Vermelho 120, diazo, monoclorotriazina.....	69
Figura 12 - Estrutura do corante reativo Azul 4, antraquinona, diclorotriazina.....	70
Figura 13 - Estrutura do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado.....	73
Figura 14 - Espectro de infravermelho do SQQR.....	78
Figura 15 - Curvas de análise termogravimétrica da quitosana (SPINELLI et al., 2004).....	79
Figura 16 - Curvas de análise termogravimétrica do SQQ e do SQQR.....	80
Figura 17 - Titulação condutimétrica do SQQ pelo AgNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	81
Figura 18 - Titulação condutimétrica do SQQR pelo AgNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	82
Figura 19 - Análise de energia dispersiva de energia de raio x: (A) do sal de amônio quaternário de quitosana (SQQ) e (B) do sal de amônio quaternário reticulado (SQQR). ...	83
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do SQQ.....	84
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) SQQR.....	84
Figura 22 - Espectro dos corantes RO16, RR120 e RB4, Co = 50 mg/L, pH = 4; 5,4 e 10.....	85

Figura 23 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{\max} 495.....	86
Figura 24 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{\max} 512.....	87
Figura 25 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{\max} 602.....	87
Figura 26 - Quantidade de corante RO16, RR120 e RB4 adsorvido a diferentes valores de pH.....	89
Figura 27 - Interação entre SQQR/ RO16 nas condições experimentais.....	90
Figura 28 - Interação entre SQQR/ RR120 nas condições experimentais.....	90
Figura 29 - Interações entre SQQR/RB4 nas condições experimentais.....	91
Figura 30 - Variação da concentração da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	92
Figura 31 - Quantidade de corantes adsorvida da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	93
Figura 32 - Modelo de cinética de primeira ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	94
Figura 33 - Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	95
Figura 34 - Variação da concentração da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	97
Figura 35 - Quantidade de corantes adsorvida da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$	97
Figura 36 - Modelo de cinética de primeira ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} =$	

	100 mg, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	98
Figura 37 - Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$		99
Figura 38 - Isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4 ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		102
Figura 39 - Isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4,0 ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 50°C		103
Figura 40 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		104
Figura 41 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16 e RR120: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 50°C		105
Figura 42 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		108
Figura 43 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		109
Figura 44 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		110
Figura 45 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em uma solução simulando um efluente têxtil, pH 12,4; $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$		111
Figura 46 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas : pH 12,4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C		112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Diferenças entre adsorção física e quimissorção	46
Tabela 2 -	Características e propriedades dos corantes: RO16, RR120 e RB4.....	70
Tabela 3 -	Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo SQQR empregando os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem	96
Tabela 4 -	Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo SQQR empregando os modelos de pseudoprimeira-ordem e pseudo segunda-ordem	100
Tabela 5 -	Parâmetros de adsorção determinados pela equação, de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25 °C.....	105
Tabela 6 -	Parâmetros de adsorção determinados pela equação, de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 50°C.....	106
Tabela 7 -	Parâmetros de adsorção, equação de Langmuir, pH 4 ($\mu=0,1\text{mol L}^{-1}$), 25°C	111
Tabela 8 -	Parâmetros de adsorção, equação Langmuir: pH 12,4 ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C	113
Tabela 9 -	Dessorção física e química do corante RO16	114
Tabela 10 -	Dessorção física e química do corante RR120	115

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abs = Absorbância;
ATG = Análise termogravimétrica;
b = Constante relacionada à afinidade dos sítios ligantes ($L\text{ mg}^{-1}$);
BET = Brunauer-Emmett-Teller;
C = Concentração de corante (mg L^{-1});
 C_e = Concentração de corante na solução em equilíbrio (mg L^{-1});
CI = Colour Index;
CONAMA = Conselho Nacional de Meio Ambiente;
 C_o = Concentração inicial de corante (mg L^{-1});
CR = Corante reativo;
DBS = Dodecil benzeno sulfato de sódio;
 D_F = Coeficiente de difusão de filme ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$);
 D_p = Coeficiente de difusão do poro ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$);
D-R = Dubinin-Radushkevick;
 D_t = Coeficiente de difusão (ou difusividade efetiva) do soluto dentro da partícula;
 E_{at} = Energia de ativação (kJ mol^{-1});
EDX = Energia dispersiva de raio x;
FS400 = Filtrasorb (carvão ativado);
GD = Grau de desacetilação (%);
 h_0 = Velocidade inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}$);
FATMA = Fundação do Meio Ambiente;
IBAMA = Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;
IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
IV = Infravermelho;
IV-TF = Infravermelho por transformada de Fourier;
 k_1 = Constante de velocidade de adsorção de Pseudo 1ª ordem (min^{-1});
 k_2 = Constante de velocidade de adsorção de Pseudo 2ª ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$);
 K_F = Constante da isoterma de Freundlich ($L\text{ g}^{-1}$);
 K_L = Constante da isoterma de Langmuir ($L\text{ g}^{-1}$);
 K_{D-R} = Constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2\text{Kj}^{-2}$);
 K_D = Coeficiente de distribuição ($L\text{ g}^{-1}$);
m = Massa do adsorvente (g);
MY = Corante metanil amarelo;
MEV = Microscopia eletrônica de varredura;
MHR = Casca de arroz modificada por etilenodiamina;

q_e = Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

$q_{e,\text{calc}}$ = quantidade de adsorbato adsorvida calculada na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{e,\text{exp}}$ = quantidade de adsorbato adsorvida experimental na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_m = Quantidade máxima de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

q_t = Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

QTS = Quitosana;

R = Raio da partícula;

R^2 = Coeficiente de correlação linear;

NMR = Ressonância magnética nuclear;

SQQ = Sal de amônio quaternário de quitosana;

SQQR = Sal de amônio quaternário de quitosana reticulada;

$[S_t]$ = Concentração total de sítios;

$[S]$ = Concentração de sítios vazios;

$[SA]$ = Concentração de sítios ocupados com a espécie A;

$[A]$ = Concentração da espécie A;

t = Tempo de adsorção (min);

T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$);(K);

V = Volume da solução (L);

ΔG = Variação de energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1});

ΔG^0 = Variação da energia livre de Gibbs padrão (kJ mol^{-1});

ΔH = Variação da entalpia (kJ mol^{-1});

ΔH^0 = Variação da entalpia padrão (kJ mol^{-1});

ΔS = Variação da entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

ΔS^0 = Variação da entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

SÍMBOLOS GREGOS:

θ = Fração de sítios ocupados na superfície do adsorvente (%);

ε = Potencial Polanyi;

μ = Força iônica (Mol L^{-1});

$\lambda_{\text{máx}}$ = Comprimento de onda de máxima absorção;

NOMECLATURA DOS CORANTES:

BB3 = Corante básico azul 3;

BR22 = Corante básico vermelho 22;

BY21 = Corante amarelo 21;
RB2 = Corante reativo azul 2;
RB4 = Corante reativo azul 4;
RB5 = Corante reativo preto 5;
RB15 = Corante reativo azul 15;
RB222 = Corante reativo azul 222;
RO16 = Corante reativo laranja 16;
RR2 = Corante reativo vermelho 2;
RR120 = Corante reativo vermelho 120;
RR141 = Corante reativo vermelho 141;
RR189 = Corante reativo vermelho 189;
RR222 = Corante reativo vermelho 222;
RY2 = Corante reativo amarelo 2;
RY86 = Corante reativo amarelo 86;
RY145 = Corante reativo amarelo 145.

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVAS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO ...	23
2	FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	Corantes.....	27
2.1.1	<i>Corantes reativos.....</i>	28
2.2	Quitosana.....	33
2.2.1	<i>Biopolímero quitosana (QTS).....</i>	33
2.2.2	<i>Caracterização da quitosana.....</i>	35
2.2.3	<i>Modificações químicas da quitosana.....</i>	38
2.2.4	<i>Efluente na indústria têxtil</i>	41
2.2.5	<i>Sistemas de tratamentos</i>	42
2.2.6	<i>Legislação ambiental.....</i>	44
2.3	Adsorção.....	45
2.3.1	<i>Troca iônica.....</i>	47
2.3.2	<i>Etapas de adsorção</i>	48
2.3.3	<i>Cinética de adsorção.....</i>	50
2.3.4	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	55
2.4	Adsorção de corantes reativos pela quitosana e quitosanas modificadas	60
2.5	Adsorção competitiva	65
3	OBJETIVOS.....	68
3.1	Objetivo geral.....	68
3.2	Objetivos específicos.....	68
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	69
4.1	Reagentes.....	69
4.2	Instrumentação	71
4.3	Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado.....	72
4.4	Experimentos de adsorção	73
4.4.1	<i>Dependência do pH na adsorção</i>	73
4.4.2	<i>Cinética de adsorção.....</i>	74
4.4.3	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	74
4.4.4	<i>Dessorção dos corantes reativos.....</i>	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1	Caracterização do adsorvente reticulado	77
5.1.1	<i>Análise de infravermelho.....</i>	77

5.1.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	78
5.1.3	<i>Titulação condutimétrica</i>	80
5.1.4	<i>Análise de energia dispersiva de raio x do sal quaternário de quitosana antes e após a reticulação</i>	82
5.1.5	<i>Análises de microscopia eletrônica de varredura</i>	84
5.2	Determinação do λ_{\max} dos corantes	85
5.2.1	<i>Construção das curvas analíticas das soluções ternárias</i>	85
5.3	Estudos de adsorção	88
5.3.1	<i>Dependência do pH na adsorção</i>	88
5.3.2	<i>Cinética de adsorção</i>	91
5.3.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	100
5.3.4	<i>Dessorção dos corantes reativos</i>	113
6	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS	118

1 JUSTIFICATIVAS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A água é um recurso natural essencial aos processos bioquímicos dos seres vivos e representa um fator importante nas atividades industriais de vários bens de consumo. O seu uso de forma racional, evitando o desperdício e a poluição, não deveria ser motivo de preocupação somente para os ambientalistas, mas, também, das instituições governamentais e do processo produtivo, pois um sexto da população mundial não tem acesso à água potável (disponível em: <<http://www.brasildasaguas.com.br>>. Acesso em: 02 mar.2009).

As indústrias têxteis consomem um volume significativo de água no processo de tingimentos das fibras. Estas águas são altamente coloridas devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et al., 2002) e pode afetar o processo de fotossíntese devido à ocorrência da diminuição da transparência da água, o que dificulta a entrada dos raios solares (KAO et al., 2001; BASTOS, 2002).

Embora muitas moléculas orgânicas sejam degradadas, muitas outras são estáveis e, em função da sua estrutura química complexa e origem orgânica sintética, não são totalmente degradadas (CRINI, 2005).

Os corantes sintéticos são, em sua maioria, xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de micro-organismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbias (presença de ar); e sob condições anaeróbias, a degradação do corante se processa muito lentamente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002). Portanto, os corantes reativos azo podem causar toxicidade aos organismos aquáticos (SANTOS, 2005; KUMAR et al., 2006).

O tratamento convencional envolve processos físico-químicos de coagulação/floculação. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Trata-se de um processo versátil e pode ser utilizado isoladamente ou combinado com o tratamento biológico, de forma a remover sólidos em suspensão e matéria orgânica, assim como promover uma elevada remoção da cor de efluentes de indústrias têxteis (TUNAY, 1996; MERIÇ et al., 2005).

No entanto, este processo apresenta como desvantagem o grande volume de lodo gerado (ROBINSON et al., 2001; KUNZ et al., 2002), uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, além das demais substâncias utilizadas no processo têxtil. Portanto, torna-se um problema, devendo ser descartado de maneira adequada para evitar contaminação ambiental (BASTIAN et al., 2001). Outro aspecto importante é que, nos processos de coagulação, utilizam-se como coagulantes sais de ferro e alumínio em excesso e estes eletrólitos somados a outros compostos prejudicam o processo de tingimento, assim, impossibilitando a reutilização destas águas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Além do aspecto ambiental de escurecimento das águas naturais, os resíduos de corantes têxteis são um grande obstáculo à reutilização da água em tinturarias têxteis, que já estão sendo afetadas pela escassez de água (TUNUSSI, 2003; ALÉM SOBRINHO; FERREIRA FILHO, 2004).

Outras técnicas que têm sido usadas na remoção de corantes de efluentes industriais têxteis são: oxidação avançada, filtração por membrana, osmose reversa (TUNAY, 1996; ROBINSON et al., 2001; FORGACS et al., 2004, ANJANEYULU et al., 2005). Entretanto, estes métodos são limitados com respeito ao custo operacional (ANJANEYULU et al., 2005; CRINI, 2005).

O processo de adsorção é um dos mais eficientes para remover corantes dos efluentes (NIGAM et al., 1996; QIN et al., 2009). A grande vantagem desta técnica em relação às outras é que não gera resíduos e existe a possibilidade de reutilização do adsorvente (NGAH et al. 2002; BASSO et al., 2002).

Muitos pesquisadores têm realizado o desenvolvimento de novos materiais adsorventes mais efetivos, seletivos e baratos (REDDAD et al., 2002; NG; CHEUNG, 2003). Porém, o uso de alguns adsorventes a base de resíduos sem processamento, utilizados no tratamento de efluentes, muitas vezes, torna-se um problema complicado contribuindo para um novo contaminante no efluente (BOUSHEW et al., 1997).

É importante destacar que o aumento na capacidade de adsorção deve compensar os custos adicionais no processo (BAILEY et al., 1999; BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Os Biopolímeros são uma classe promissora de bioadsorventes usados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de ambientes aquáticos, dentre eles, pode-se destacar a quitosana, um polímero derivado da quitina, o qual é um dos biopolímeros mais abundante da

natureza, obtida da casca de camarão, siri e lagostas, que são subprodutos da indústria de pescados (LONGHINOTTI et al., 1998; VARMA et al., 2004).

A quitosana possui excelentes propriedades de adsorção de corantes aniônicos, principalmente, devido ao grupo amino protonado ($-NH_3^+$) na matriz do polímero, a qual pode interagir com o corante na solução por troca iônica.

No entanto, esta interação depende do pH da solução, o qual deve ser ajustado em torno de 3 para protonação dos grupos amino (KIMURA et al., 1999, 2001; JUANG et al., 2001; KIMURA et al., 2002; CHIOU et al., 2002, 2003, 2004; CESTARI et al., 2004, 2008; SAKKAYAWONG et al., 2005; UZUN, 2006).

Os grupos amino livres possibilitam muitas modificações químicas na quitosana, viabilizando a introdução de novos grupos funcionais na matriz polimérica e, conseqüentemente, melhorando suas características adsorventes (INOUE et al., 1999; CHASSARRY et al., 2004; CESTARI et al., 2004, 2005).

Visto que soluções ácidas provocam a dissolução da quitosana, esta pode ser modificada com agentes reticulantes que irão tornar o polímero insolúvel em meio ácido (NGAH et al., 2002), além de aumentar a resistência à dissolução, a reticulação aumenta a resistência mecânica do material para utilização em colunas (microesferas) (WU et al., 2001; CHANG; JUANG, 2005).

Entretanto, a reação de reticulação normalmente diminui a capacidade de adsorção do polímero, sendo este efeito dependente da extensão da reticulação (NGAH et al., 2002). Esta diminuição na habilidade de adsorção é resultado da redução da flexibilidade da cadeia polimérica e, principalmente, do comprometimento dos sítios aminos pela reação com o agente reticulante (VARMA et al., 2004).

Os grupos da quitosana podem ser quaternizados transformando o polímero quitosana num trocador iônico fortemente básico, ou seja, um sal quaternário de quitosana. A grande vantagem do sal quaternário em relação à quitosana é a capacidade de adsorção independente do pH da solução. O pH da solução é um dos mais importantes parâmetros que afetam o processo de adsorção (QIN et al., 2009). A independência do pH diminui os custos operacionais e de consumo de reagentes químicos nos tanques de equalização, desse modo, facilitando o reciclo destas águas e diminuindo os custos de captação e tratamento. O uso de técnicas que diminuam a carga de compostos químicos no efluente será muito importante se considerada a escassez da água no futuro, não somente se limitando no desenvolvimento de metodologias a fim de

atender a uma legislação cada vez mais restritiva na emissão de poluentes no meio ambiente.

Nesse sentido, a presente tese propõe preparar o sal quaternário de quitosana, reticulá-lo com glutaraldeído e avaliar suas propriedades adsorptivas em relação aos corantes reativos RO16, RR120 e RB4.

O trabalho, assim, está estruturado: inicialmente, apresentam-se as justificativas e relevância do trabalho; o capítulo 2 ressalta a fundamentação teórica e a revisão da literatura; no capítulo seguinte, são elencados os objetivos gerais e específicos; na sequência, indicam-se o material e métodos; no capítulo 5, são demonstrados os resultados e desenvolvidas as discussões. Por fim, apresentam-se as conclusões deste estudo; bem como a lista de referências utilizadas no trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORANTES

Corantes e pigmentos são substâncias coloridas que diferem entre si por sua solubilidade. Os pigmentos são compostos insolúveis no veículo de tintura ou estampagem e fixam-se no substrato têxtil por meio de uma resina que estabelece sua ligação com as suas fibras (LACASSE; BAUMANN, 2004). Os corantes são compostos coloridos, solúveis no veículo de tingimento ou estampagem. Estes são caracterizados por sua capacidade de absorver luz no espectro visível (400 a 700nm), por essa razão, parecem coloridos (TROTMAN, 1984; ZOLLINGER, 1991). Os corantes são moléculas pequenas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e os grupos funcionais, que se ligam às fibras do tecido.

A retenção do corante na fibra pode ser química, física ou ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de retenção é função de vários fatores, tais como temperatura, pH, auxiliares químicos e tempo (PERES; ABRAHÃO, 1998).

O emprego de um tipo de corante é determinado por sua estrutura, bem como pela sua solubilidade que, por sua vez, interfere diretamente no processo de tingimento e na qualidade do mesmo (TROTMAN, 1984; ZOLLINGER, 1991; ASPLAND, 1992; GUARATINI; ZANONI, 2000; BASTIAN et al., 2001; KIMURA et al., 2001).

Os corantes azos são extensivamente utilizados em processos de tingimento de fibras têxteis, sendo caracterizados pela elevada resistência frente a processos aeróbios de biodegradação e, por consequência, persistência nos processos convencionais de tratamento de resíduos (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006).

Infelizmente, a quantidade exata de corantes produzidas no mundo é desconhecida. É estimado que mais de 10.000 toneladas por ano, todavia a exata quantidade de corante descarregada no meio ambiente não é disponível. Assume-se que de 1-2% é perdido na própria produção e 1-10% de perda na utilização. Corantes reativos figuram em 4% (FORGACS et al., 2004).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura cromófora e/ou pela sua aplicação, mas nenhum sistema de classificação é satisfatório por si só. O mesmo sistema cromóforo pode estar presente nos corantes diferindo bastante no seu uso e na sua aplicação, visto que a presença ou a falta de grupos solubilizantes,

longas cadeias de grupos alquil etc. são fatores que determinam características do tingimento (CARLIELL 1993 apud ABRAHART, 1977).

Resumidamente, é possível classificar os corantes em três classes principais: corantes reativos são corantes que reagem com o grupo funcional da fibra (corantes ácidos, básicos, reativos, direto e mordente), corantes que necessitam reação química antes da aplicação (corantes Vat, corantes a base de enxofre) e corantes especiais (disperso, solvente, pigmentos e corantes naturais) (HENDRICKX; BOARDMAN, 1995). Os corantes têxteis são usualmente classificados de acordo com a aplicação (CARLIELL, 1993).

A classificação dada a seguir segue o padrão adotado pelo Colour Index, publicado pela The Society of Dyers and Colourists, em conjunto com a Association of Textile Chemists and Colorists (COLOUR INDEX, 1971).

2.1.1 Corantes reativos

Os corantes reativos exibem uma larga faixa de estruturas químicas, baseadas na substituição dos anéis aromáticos e grupos heterocíclicos (CHO; ZOH,2007). Eles contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os grupos reativos mais comuns são os clorotriazina e vinilsulfona. Também, há disponibilidades de corantes, os quais apresentam dois ou mais grupos reativos iguais ou diferentes na mesma molécula (bi, tri e polifuncionais). Os parâmetros físico-químicos dos corantes bifuncionais são ajustados segundo a aplicabilidade, entretanto o mecanismo de reação de fixação dos grupos reativos se processa igualmente aos monofuncionais (ASPLAND, 1992).

A Figura 1 mostra a estrutura de um corante reativo com suas unidades ou grupos.

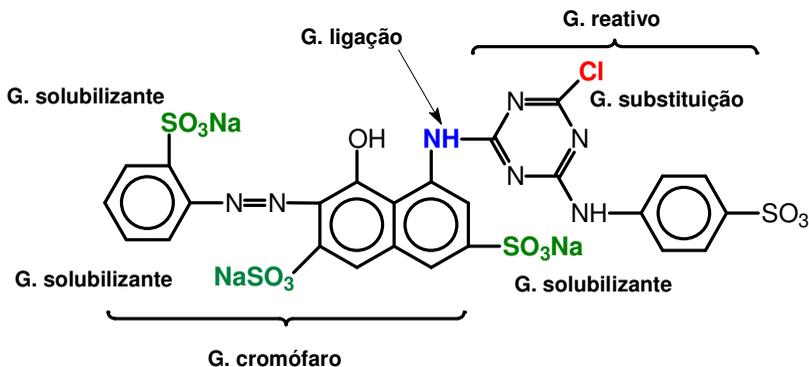
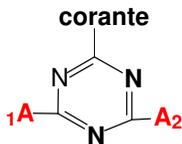


Figura 1 - Representação das unidades que compõem a estrutura de um corante reativo.

Fonte: KIMURA (2001).

Cada unidade desempenha uma função importante no corante: o grupo cromóforo (azo, trifenodioxazina, ftalocianina e antraquinona e seus derivados) confere a cor. Para auxiliar na solubilização em meio aquoso, as unidades de solubilização, $-\text{SO}_3\text{Na}$, dissociam-se em íon sulfonato colorido e liberam o sódio na forma de cátion. Os grupos de ligação, imino ($-\text{NH}-$), imino substituído [$-\text{N}(\text{CH}_3)-$], amida ($-\text{NHCO}$), sulfona ($-\text{SO}_2$) e ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), geralmente, são utilizados como grupo de ligação entre a unidade reativa e a unidade cromófora. Incluem-se, ainda, os grupos de saída (íons Cl^- , F^- , Br^- , CH_3SO_2^-) (ZOLLINGER, 1991). Estes são eliminados da molécula do corante quando esta reage com um reagente nucleofílico. Existem várias características estruturais no grupo reativo do corante, e as duas mais importantes são tipo estrutural de anel heterocíclico e outro tipo mascarado, vinilsulfona ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) (ZOLLINGER, 1991).

A Figura 2 indica as classes de corantes reativos que são utilizados para tingimento com a celulose.

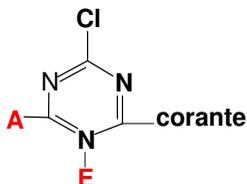


Classe da Triazina:

Corante Procion M (1C1): $1A, A_2 = Cl$

Corante Procion H (1C1): $1A = aril, A_2 = Cl$

Corante Cibracon (CIBA): $1A = aril, A_2 = Cl$



Classe Pirimidina:

Corante Reactone (Geigy): $A = Cl, E = H$ ou Cl

Corante Drimarene (Sandoz): $A = Cl, E = H$ ou Cl

Corante $XCH_2CH_2OSO_3H$

Classe derivado Vinil

Corante Remazol (Hoechst), $X = -SO_3^-$

Corante Primazin (BASF), $X = -NHCO^-$

Corante Levafix (Bayer), $X = -SO_3NH-$

Figura 2 - Tipos de grupos reativos para celulose.

Fonte: <http://www2.passosuemg.br>

Segundo Zollinger (1991), os grupos reativos podem ser classificados de acordo com seus mecanismos de reações e reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica e reação baseada em ambos mecanismos: substituição e adição nucleofílica.

2.1.1.1 Reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular

Entrada do grupo nucleofílico (celulose) no centro eletrofílico do grupo reativo. Posteriormente, eliminação do grupo de saída (Cl^-) pela substituição nucleofílica ($CeIO^-$). A Figura 3 representa um exemplo de substituição nucleofílica com a celulose e o corante reativo RB4.

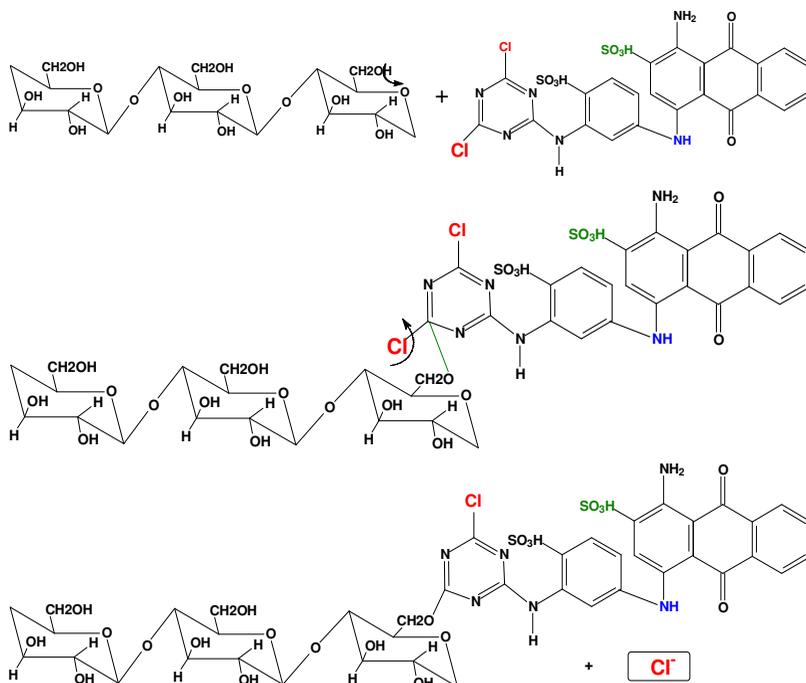


Figura 3 - Exemplo de mecanismo por substituição nucleofílica: fibra de celulose – RB4.

Fonte: adaptado de <http://www.pburch.net>

2.1.1.2 Reação pelo mecanismo de adição nucleofílica

Neste tipo de mecanismo, frequentemente, ocorre uma etapa de eliminação antes da etapa de adição. O corante reativo é catalisado por uma base, então, originando uma dupla ligação com eliminação do grupo de saída. Posteriormente, é adicionado o grupo nucleofílico (CeOH) à dupla, através do mecanismo de adição nucleofílica. A Figura 4 assinala uma adição nucleofílica com a celulose e o corante reativo RO16.

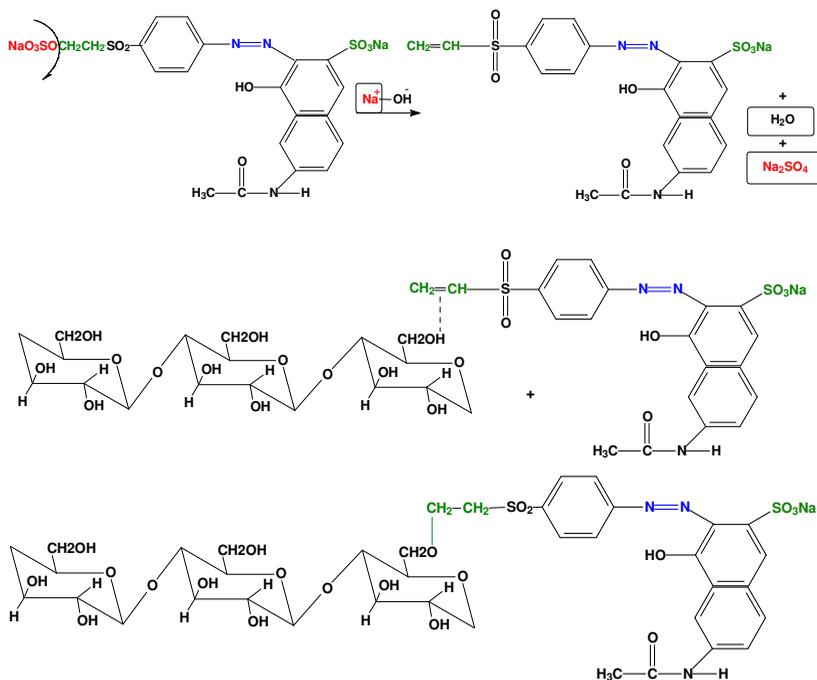


Figura 4 - Exemplo de mecanismo por adição nucleofílica entre a fibra de celulose - RO16.

Fonte: adaptado de Kimura (2001) e <http://www.pburch.net>

2.1.1.3 Reação baseada em ambos mecanismos de substituição e adição nucleofílica

Ataque do grupo nucleofílico do carbono da dupla ligação do grupo reativo, com eliminação do grupo de saída, por meio do mecanismo de substituição nucleofílica, posteriormente, é adicionado outro grupo nucleofílico (Lã-NH₂) na dupla ligação, através do mecanismo de adição nucleofílica. A Figura 5 ilustra um exemplo de substituição e adição nucleofílica com a lã e o corante reativo genérico.

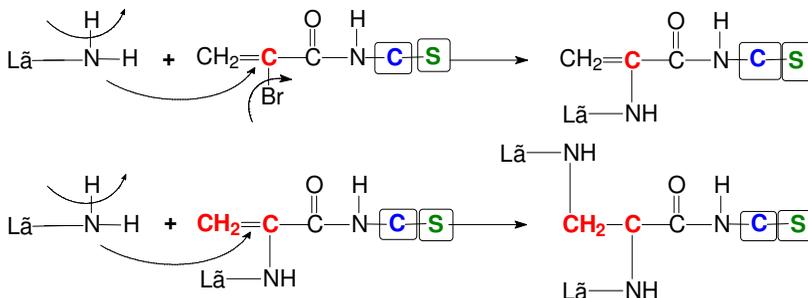


Figura 5 - Exemplo de mecanismo por substituição e adição nucleofílica entre a lã - RO16.

Fonte: Kimura (2001).

Onde C e S representam grupos cromóforo e grupo de substituição, respectivamente.

2.2 QUITOSANA

2.2.1 Biopolímero quitosana (QTS)

A quitosana é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza (JUANG et al., 2001). A quitina é um polímero natural e muito semelhante à celulose, encontrada em muitas espécies de animais marinhos e plantas inferiores; pode ser encontrada em toda a parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, caranguejos e insetos. Sua obtenção comercial é principalmente advinda de cascas de camarão e siri, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira (RAVI KUMAR, 2000; GUIBAL, 2004).

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamida (-NHCOCH₃) são transformados parcialmente em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica. O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica, geralmente, é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (FURLAN et al., 1996). O processo de desacetilação (GD) depende de parâmetros controláveis

do mesmo (McKAY, 1996). A quitosana pode ser definida como um copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose (KLUG et al., 1998). A Figura 6 apresenta a estrutura da quitosana.

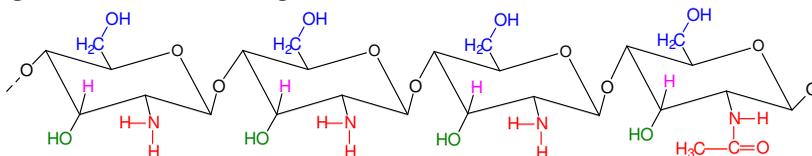


Figura 6 - Estrutura da quitosana.

Fonte: www.drugdeliverytech.com

A presença das unidades amino e acetamida na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (JUANG et al., 2001; GUIBAL, 2004).

Além da utilização em remoção de corantes e metais em meio aquoso, a quitosana também serve de suporte para imobilização de enzima porque reúne propriedades, como biocompatibilidade, hidrofiliabilidade e biodegradabilidade (JUANG et al., 2001). Propriedades tais como atividade antimicrobiana, atoxicidade e biodegradabilidade atraem interesses científico e industrial nos ramos da biotecnologia, farmacêutica, tratamento de água, cosméticos, agricultura, alimentos e têxteis (LI et al., 1997). Entretanto, estas aplicações são limitadas a condições de pH devido à sua pobre solubilidade em pH acima de 6, onde a quitosana começa a perder a sua natureza catiônica (LIU et al., 2001).

A quitosana pode facilmente ser modificada por processos químicos ou físicos, podendo-se obter diversas formas como pós, nanopartículas, microesferas, fibras, membranas, géis etc. Estas modificações podem ser usadas para controlar a reatividade do polímero ou melhorar suas propriedades adsorptivas (GUIBAL, 2004).

Os principais parâmetros usados para a caracterização da quitosana e que podem afetar as propriedades de adsorção são o grau de

desacetilação (GD), a massa molar do polímero, tamanho de partícula, porosidade e a diminuição de sua cristalinidade (GUITAL, 2004).

2.2.2 Caracterização da quitosana

2.2.2.1 Análise na região do espectro infravermelho (IV)

Os principais grupos característicos da quitosana são o C-NH₂ de amina primária, C-OH de álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina. No espectro de infravermelho da quitosana, as bandas se situam entre 3800 - 2800cm⁻¹, com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento OH, água adsorvida e estiramento C-H. As absorções mais significativas ocorrem entre 1700-1300cm⁻¹; e as bandas da amida originária da quitina situam-se em 1655, 1550 e 1310cm⁻¹ (GUPTA; JABRAIL, 2006). Em 1590cm⁻¹, esta banda é atribuída ao grupo amino que poderá predominar sobre a banda 1655cm⁻¹, atribuída ao estiramento C=O de amida secundária, pois a quitosana não é 100% desacetilada. A Figura 7 ilustra o espectro infravermelho da quitosana.

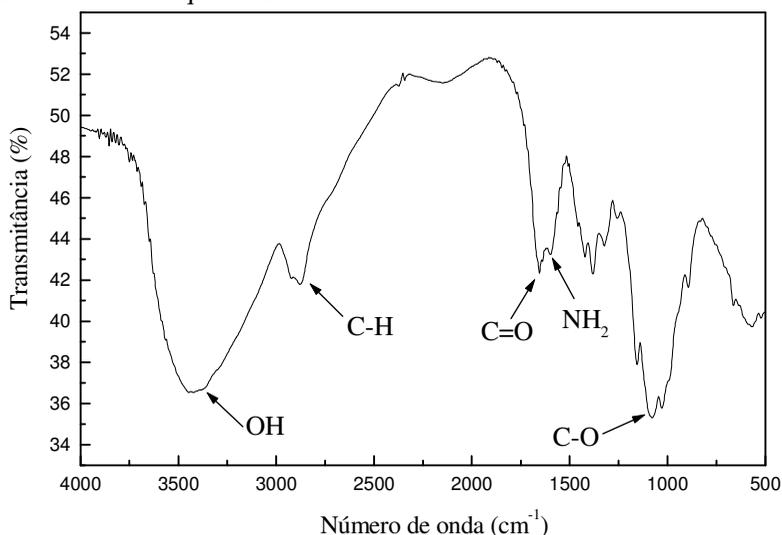


Figura 7 - Espectro na região infravermelho da quitosana.

Fonte: Spinelli (2005)

2.2.2.2 Análise de ressonância magnética nuclear (NMR)

A análise de NMR é uma das técnicas analíticas mais importantes em química orgânica e é uma análise não destrutiva. Um espectro de NMR é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades, que, sob condições apropriadas (campo magnético), uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região correspondente às características estruturais da amostra. Existem dois tipos de análise de NMR: o de próton (^1H) e de carbono (^{13}C), ambos fornecem informação sobre o número de átomos de hidrogênio e carbono presentes na molécula, respectivamente (WILLIAMS; FLEMING, 1987).

Os deslocamentos químicos observados no espectro de ^1H compreendem uma faixa aproximada de 0 a 12ppm; já no espectro de ^{13}C vão até cerca de 240ppm (SILVERNSTEIN et al., 1979).

O espectro de ^{13}C de polissacarídeos apresenta deslocamento químico de carbono anomérico (C_1) na região de 95-110ppm e está bem separado de outros sinais. O sinal de C_6 é distinto devido ao carbono primário do álcool e se encontra na região de 60-65ppm. Os dois sinais próximos de 80ppm estão relacionados ao C_4 . Os carbonos secundários C_3 e C_5 têm deslocamentos normalmente em torno de 75ppm. O sinal do C_2 aparece próximo de 56ppm.

A Figura 8 evidencia o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para a quitosana com um grau de desacetilação de 96,5% (TABOADA et al., 2004).

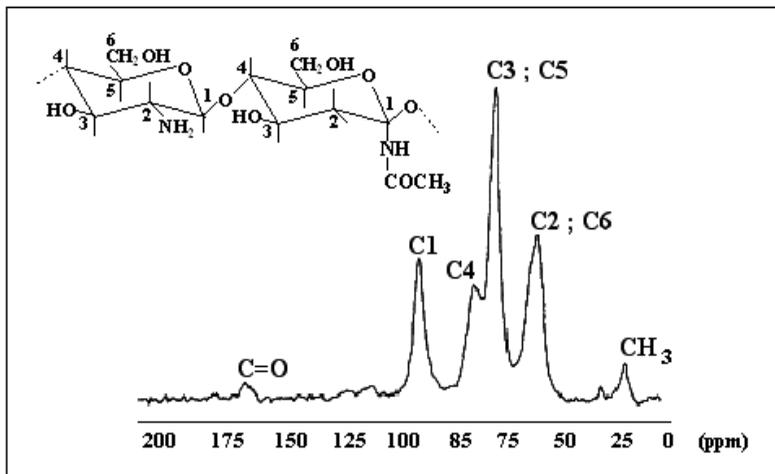


Figura 8 - Espectro de ^{13}C RMN no estado sólido da quitosana.
Fonte: Taboada et al. (2004).

O espectro apresenta o deslocamento químico do carbono anomérico C_1 em 105ppm e está bem separado dos outros sinais. O sinal em 83,7ppm é relacionado ao C_4 . Os carbonos C_3 e C_5 apresentaram deslocamento em 75,7ppm. Os sinais em 58,0ppm são atribuídos ao carbono primário do álcool (C_6) e ao C_2 . Em virtude do polímero não estar 100% desacetilado, ainda, aparecem as linhas correspondentes a $\text{C}=\text{O}$ e CH_3 , com deslocamento em torno de 173,6 e 24,7ppm, respectivamente (KIMURA et al., 2000; TABOADA et al., 2004).

A diferença marcante entre o espectro da quitina e o da quitosana está em 180ppm, que corresponde ao deslocamento da carbonila (C_7), a qual desaparece na quitosana, juntamente com o desaparecimento do deslocamento do CH_3 (C_8).

2.2.2.3 Grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação (GD) é uma das propriedades que determina se o biopolímero é quitina ou quitosana e seu conhecimento é essencial quando se estuda a relação entre estrutura-propriedade com seu possível uso industrial. O grau de desacetilação é a razão entre as unidades estruturais 2-acetamido-desoxi-D-glicose e 2-amino-desoxi-D-glicose (MATHUR; NARANG, 1990).

Um conteúdo maior que 50% de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica define o polímero como quitosana, enquanto o grau de desacetilação para a quitosana comercial não é maior que 95%, pois

produtos altamente desacetilados são usados para aplicações biomédicas (GUIBAL, 2004). Outra definição da quitosana pode ser atribuída à sua solubilidade em solução de ácido acético.

O método adequado para determinar o grau de desacetilação (GD) da quitosana deverá ser simples, rápido, seguro e que necessite de pouca quantidade de amostra. Nos trabalhos científicos, os métodos aplicados para determinação dos grupos amino são vários, dentre eles, destacam-se a espectroscopia no infravermelho (BAXTER et al., 1992), a ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RAYMOND et al., 1993), a ressonância magnética nuclear de hidrogênio em solução, a titulação potenciométrica linear, a titulação condutimétrica, a espectroscopia UV-Vis e o teste espectrofotométrico com ninidrina (TAN et al., 1998). Os mais usados, levando em consideração os métodos supracitados, são a espectroscopia no infravermelho e a análise de ressonância magnética nuclear (GUIBAL, 2004).

O método condutimétrico, pela sua simplicidade e precisão, é empregado em vários trabalhos por ser adequado para quantificar o percentual de grupos amino distribuídos na cadeia da quitosana. A titulação condutimétrica é uma técnica reconhecida na quantificação de grupos funcionais ácidos. Durante a titulação, os valores relativos de condutância são suficientes para permitir a localização do ponto de equivalência. A condutância produzida por qualquer íon é proporcional à sua concentração, além disso, a condutividade depende da temperatura, portanto, a titulação deve ser conduzida em um recipiente termostatizado.

2.2.3 Modificações químicas da quitosana

Poucos solventes dissolvem a quitina, enquanto que quase todos os ácidos dissolvem a quitosana, sendo, os mais comumente usados, o ácido acético e ácido fórmico. A grande quantidade de sítios catiônicos formados devido à protonação dos grupos amino pelo ácido, ao longo da cadeia da quitosana, aumenta a solubilidade pelo aumento da polaridade e o grau de repulsão eletrostática (MOURYA; INAMDAR, 2008).

Portanto, a modificação química da quitosana pode ser justificada por três motivos básicos: (a) prevenir a dissolução da quitosana quando é empregada como adsorvente em meio ácido ou quando a adsorção somente é possível em meio ácido, (b) melhorar as propriedades de adsorção, aumentando a capacidade de adsorção ou melhorando a seletividade de adsorção (GUIBAL, 2004), (c) melhorar as propriedades mecânicas, a resistência e a degradação química,

aumentar a porosidade e a área superficial, melhorar as propriedades de difusão e a acessibilidade para os sítios internos (RORRER; HSIEN, 1993; JUANG et al., 2001).

Muitos agentes químicos têm sido sugeridos para a reação de reticulação da quitosana, tais como epícloridrina, éter diglicidiletilenoglicol e, em especial, o glutaraldeído. Este último reage com os grupos amino primário da quitosana para a formação de duas bases de Schiff (ligações imina, C=N), ou seja, uma molécula de glutaraldeído e duas unidades amino da quitosana (HSIEN; RORRER, 1997; NGAH et al., 2002). A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas, nas quais o polímero é dissolvido em ácido acético (GUPTA; JABRAIL, 2006) e reage com o glutaraldeído na forma de gel, ou heterogênea, que normalmente envolve quitosana na forma sólida (HSIEN; RORRER, 1997; NGAH et al., 2002). A reticulação homogênea pode produzir um aumento na capacidade de adsorção como resultado do aumento da hidrofiliidade (GUPTA; JABRAIL, 2006), que é causado pela destruição parcial da cristalinidade do polímero em comparação com a reticulação heterogênea (VARMA et al., 2004).

Kim e Cho (2005) prepararam microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído (2,5%) e testaram o efeito do tempo de reticulação (10, 30 e 60 minutos) em pH 6, a 25°C, com o corante reativo preto 5 (RB5). Eles observaram que quanto maior o tempo de reticulação a capacidade de adsorção diminui, porque a reticulação com glutaraldeído ocorre via grupo NH₂ da quitosana, consumindo os sítios de adsorção.

A quaternização da quitosana pode ser obtida usando dois métodos diferentes: por adição de um substituinte que contenha um grupo de amônio quaternário ou pela quaternização dos grupos amino da quitosana (LANG, 1997). A primeira possibilidade usa um epóxido ligado a um grupo amônio quaternário (cloreto de glicidil trimetil amônio). A segunda, uma quaternização da própria quitosana, utilizando alquilcloros ou dialquilsulfatos, assim como dimetil ou dietil sulfato. A segunda rota sintética envolve várias etapas, produz intermediários e seu rendimento é baixo; enquanto, na primeira rota, os rendimentos são maiores e somente uma etapa é necessária para a obtenção do produto final (LANG, 1997).

Conforme Mourya e Inamdhar (2008), a alta massa molar e a alta viscosidade da quitosana impedem o seu uso em várias aplicações biológicas. Entretanto, a despolimerização (chitólise) produz uma quitosana de baixa molar e agregada à excelente solubilidade dos

oligômeros de quitosana, as aplicações deste biopolímero são numerosas e variadas. As características catiônicas da quitosana são essenciais para muitas aplicações de biadesão, aumento da absorção, bem como para atividades biológicas de antitumor, antimicrobiana e anti-inflamatória

Sais de amônio quaternário constituem um vasto número de compostos orgânicos e são aplicados como matéria-prima na indústria de cosméticos, agentes antimicrobianos e antissépticos, sensores de umidade e como trocadores iônicos.

Na área de cosméticos, são usados polímeros que tenham um grupo de amônio quaternário como um grupo ativo para o tratamento de cabelos. O uso se dá devido à interação entre os grupos de amônio e os grupos aniônicos do cabelo, já que o cátion ativo do polímero tem uma grande afinidade com a queratina da fibra (LANG, 1997). A baixa toxicidade da quitosana e boa solubilidade em água têm promissoras aplicações em usos cosméticos (QIN et al., 2004).

A atividade antimicrobiana da quitosana quaternizada também foi investigada. Qin et al. (2004) concluíram que a atividade inibitória foi maior em condições básicas do que em condições ácidas, e que o tamanho da molécula pode influenciar na atividade antimicrobiana.

Hoon e Hudson (2004) testaram o uso da quitosana como agente antimicrobiano para produtos têxteis. Contudo, pela falta de ligação forte com as fibras têxteis, a atividade antimicrobiana decai com as repetidas lavagens do tecido. Os autores mostram a atividade antimicrobiana de um novo derivado de quitosana solúvel em água (cloreto de N-2-hidroxi-3-timetilamônio-propil-quitosana), o qual foi preparado pela reação com cloreto de trimetil glicidil amônio.

Os sais quaternários obtidos a partir da reação da quitosana com iodeto de metila (CH_3I) têm forte atividade antibactericida, porém o custo é muito elevado devido ao uso extensivo de reagentes como NaBH_4 e CH_3I (QIN et al., 2004).

Além das aplicações anteriormente citadas, os sais de quitosana são extensivamente usados como agentes extratores e como componentes de membranas para eletrodos de íon seletivo (ERGOROV et al., 2004).

Xing et al. (2008) estudaram o potencial antioxidante do sal de amônio quaternário de quitosana de alta/baixa massa molar para aplicar em vários sistemas estabelecidos *in vitro* e concluíram que a atividade antioxidante do sal de amônio quaternário de quitosana foi mais pronunciada com derivados de quitosana de menor massa molar.

Spinelli (2005) realizou experimentos de adsorção com íons metálicos usando o sal de amônio quaternário de quitosana reticulada

(2,09mmol sítios.g⁻¹ de SQQR) como adsorvente. Os íons Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) melhor se ajustaram à equação pseudo segunda-ordem e o sistema encontrou o equilíbrio a 300, 200 e 200 min, respectivamente. O modelo de isoterma que representou o equilíbrio SQQR/Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) foi o modelo de isoterma de Langmuir. Estudos de dependência de pH revelaram que o Cr(VI) e Se(VI) adsorvem melhor em pH 6 e a quantidade Mo(VI) adsorvida na faixa experimentada, de 6 a 11,5, manteve-se constante.

2.2.4 Efluente na indústria têxtil

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2000), as indústrias têxteis de vestuário e de artefatos de tecidos desenvolvem atividades potencialmente poluidoras (emissão de gases e efluentes sólidos e líquidos) e/ou utilizam-se de recursos ambientais (uso de água) em seus processos produtivos.

O volume e as características dos efluentes são determinados pelo tipo de processo de tingimento e classe de corante usada (CARLIELL, 1993), ressaltando-se que tanto a classe de corante como a tonalidade dependem da demanda do tecido colorido (SANDHYA; SWAMINATHAN, 2006). Diferentes classes de corantes requerem processos específicos de tingimento, entretanto um fator comum é que água é requerida para todas as formas de tingimento, seja como solvente ou como meio de transporte, portanto efluente é gerado por todos processos de tingimento (CARLIELL, 1993).

O efluente têxtil apresenta características de biodegradabilidade, podendo, assim ser tratado por via biológica. Para não afetar a biota no reator com choques de carga é importante que o sistema de tratamento projetado disponha de um tanque de equalização, para homogenização do efluente, ou seja, tornar o efluente o mais uniforme possível em carga, cor, pH e vazão de alimentação (ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL, 2001).

No processo de tingimento do tecido com corante reativo, grandes quantidades de sais são geralmente aplicadas (LOW; LEE, 1997) e sua biodegradabilidade é limitada em meio aeróbico. Muitos corantes azo, sob condições anaeróbicas, decompõem-se em aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas (WONG, 1999; CHANG; JUANG, 2004).

Considerando o grande volume gerado e a composição variada, o efluente da indústria têxtil é considerado como um dos setores mais poluentes (SANDHYA; SWAMINATHAN, 2006).

2.2.5 Sistemas de tratamentos

Existe uma grande quantidade de sistemas para tratamentos de efluentes que podem ser utilizados com sucesso. Os processos de tratamento podem ser divididos em tratamentos primário, secundário, terciário e avançado. Qualquer que seja o sistema empregado, e dependendo das características do efluente, ele deve ser composto por algumas operações unitárias que integram o tratamento primário ou pré-tratamento, tendo a função de adequar o efluente bruto antes de ser encaminhado ao reator biológico (ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL, 2001). O tratamento primário (peneiramento, equalização, neutralização, flotação e sedimentação primária) não remove a cor dos efluentes, exceto a coagulação química, que, dependendo dos produtos químicos e dosagens utilizadas, pode remover até 70% da cor (ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL, 2001).

O tratamento secundário (lodo ativado, lagoa aerada, filtros biológicos etc.) é o tratamento biológico propriamente dito. É, nessa etapa, que a matéria orgânica contida no efluente sofre a oxidação (processo aeróbico) ou fermentação biológica (processo anaeróbico), transformando-se em substâncias simples, por exemplo, mineralização de compostos orgânicos dos corantes para compostos inorgânicos (CARLIELL, 1993). Entretanto, a degradação de um simples corante azo por micro-organismo aeróbico é mais difícil em relação a micro-organismos anaeróbicos, considerando-se um processo industrial em grande escala (CARLIELL, 1993; ZEYNEP; FILIZ, 2006). Porém, a remoção da cor através do sistema de lodos ativados, dependendo dos corantes utilizados, pode variar de 15 a 95%, sendo mais frequente a remoção da ordem de 70%. Esse sistema, apesar do seu alto custo de implantação, operação e manutenção, tem a grande vantagem de apresentar elevada taxa de remoção de matéria orgânica (ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL, 2001). No Brasil, a indústria têxtil utiliza 20 ton/ano de corante, sendo que próximo de 20% são perdidos no efluente, no qual são, primeiramente, tratados por lodo ativado e, depois, descarregados no corpo receptor (PERALTA-ZAMORA et al., 1999).

O tratamento terciário ou de polimento (coagulação química, filtração em meio misto, adsorção em carvão ativado, cloração, ozonização), no caso das indústrias têxteis, é uma etapa complementar no tratamento, destinada a retirar a cor do efluente final (CRINI, 2003).

Entre os tratamentos efetivos, mas de elevado custo, são exemplos o carvão ativado e a cloração. A cloração, necessariamente, deve ser seguida de decloração, cujo custo é muito elevado (CRINI, 2005).

Para o tratamento de efluente têxtil o ozônio se mostra muito atrativo. Geralmente, os cromóforos encontrados neste efluente são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser rompidas por ozônio (direta ou indiretamente) formando moléculas menores e descolorindo, assim, o efluente (DELVAL et al., 2002). A ozonização tem a vantagem de apresentar um custo operacional reduzido, elevada eficiência e não gerar lodo. Em contrapartida, tem um custo inicial elevado, que é o gerador de ozônio (ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL, 2001).

Esses processos podem ser utilizados em conjunto (sequencialmente) ou apenas em uma das fases do tratamento e, dependendo da sequência do tratamento, o aumento da eficiência deve ser comparado com a geração de uma maior quantidade de lodo, o que acarretaria um problema de disposição final (ROBINSON et al., 2001; FORGACS et al., 2004). A coagulação química, além de onerosa, também, gera uma grande quantidade de lodo.

Alguns corantes são tóxicos e carcinogênicos, por isso requerem separação e tratamento avançado antes de serem descarregados nos sistemas convencionais de tratamento (BROWN; VITO, 1993).

O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa), também, tem sido proposto, propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes, com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Dentre as inúmeras técnicas de remoção de corantes, a adsorção é uma opção de procedimento para remoção de compostos orgânicos dos efluentes industriais, sendo, assim, uma ferramenta útil para proteger o meio ambiente (DABROWSKI, 2001).

2.2.6 Legislação ambiental

A legislação governamental está se tornando mais e mais severa, especialmente em países desenvolvidos, em relação à remoção dos corantes de efluentes industriais. Por exemplo, a política ambiental no Reino Unido, desde setembro de 1997, tem estabelecido que os produtos a serem despejados no meio ambiente marinho devam ser zero. A execução dessa lei asseguraria que as indústrias têxteis tratariam seus efluentes para o padrão requerido (ROBINSON et al., 2001).

As indústrias têxteis de vestuário e de artefatos de tecidos exercem atividades potencialmente poluidoras (emissão de gases e efluentes sólidos e líquidos) e/ou fazem uso de recursos ambientais (uso de água) em seu processo produtivo, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2000).

Também, podem ser potencialmente contaminadoras do solo e das águas subterrâneas (IBGE, 1999). Isso se deve ao fato de que os efluentes das indústrias têxteis apresentam características físico-químicas próprias, tratando-se de misturas complexas de corantes, surfactantes, detergentes, oxidantes, sais etc.

Em Santa Catarina, a Portaria Intersecretorial nº 01, de 1992, da Secretaria de Estado da Tecnologia, Energia e Meio Ambiente e da Fundação do Meio Ambiente (FATMA), aprovou a listagem das atividades consideradas potencialmente causadoras de degradação ambiental. Esta Portaria definiu que as atividades de fabricação de artefatos têxteis (estamparias e/ou tinturarias) apresentam um potencial poluidor/degradador de nível médio para o ar; de nível alto para a água; e de nível médio para o solo (FATMA, 1992; KNUTH, 2001).

A Resolução nº 237, de 1997, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 1997), além de definir as atividades potencialmente poluidoras, estabeleceu os critérios para o exercício da competência do Licenciamento Ambiental Municipal. Para determinar os níveis de potencial poluidor/degradador adotou-se uma avaliação geral englobando ar, água e solo, e uma avaliação específica para cada compartimento. Nesta Resolução, foram apresentadas as atividades que são associadas às indústrias têxteis, de vestuário e de artefatos têxteis e seu potencial poluidor.

No entanto, para o efetivo controle da poluição não basta apenas o licenciamento. Deve haver um monitoramento dos efluentes gerados ao longo do processo industrial. Este importante aspecto está contemplado na Portaria nº 17, de 2002 (FATMA, 2002), onde foi estabelecida que a toxicidade aguda do efluente deve ser determinada

em laboratório, mediante a condução de testes ecotoxicológicos padronizados, utilizando microcrustáceos e bactérias bioluminescentes.

Em nível federal, na Resolução nº 237, de 1997 (CONAMA, 1997), foi estabelecida a obrigatoriedade do licenciamento ambiental para as atividades ou empreendimentos da indústria têxtil, de vestuário e artefatos de tecidos representados por empresas que atuam no beneficiamento de fibras têxteis vegetais, de origem animal e sintéticas; na fabricação e acabamento de fios e tecidos; no tingimento, estamparia e outros acabamentos em peças do vestuário e em artigos diversos de tecidos. Tais empresas foram consideradas como apresentando um grau médio de degradação ambiental. Esta Portaria visou disciplinar a localização, instalação, ampliação e operação de empreendimentos e atividades utilizadores de recursos ambientais considerados efetiva ou potencialmente poluidores ou daqueles que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental (CONAMA, 1997).

A Resolução CONAMA nº 20, de 1986 (CONAMA, 1986), foi revogada e atualmente está em vigor a Resolução CONAMA nº 357, de 2005, que determina os padrões e limites máximos para lançamentos de efluentes em corpos de água receptores (CONAMA, 2005).

2.3 ADSORÇÃO

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na camada entre duas fases e outras são iniciadas na interface. A mudança de concentração de uma dada substância na interface em comparação com as fases vizinhas é conhecida como adsorção (DABROWSKI, 2001). Portanto, a adsorção é a transferência física de um soluto para uma superfície sólida, onde ele fica retido em razão das interações microscópicas com as partículas que constituem o sólido (RUTHVEN, 1997). O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, permanecendo na superfície ou nos poros do sólido. Esse processo geralmente é reversível, dependendo das alterações na pressão, na temperatura, pH e força iônica da solução e presença de agentes complexantes, quando envolver íons metálicos (FOUST et al., 1982).

Dependendo da natureza das forças superficiais, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou quimissorção. Na adsorção física, as forças são relativamente fracas, envolvendo principalmente forças de van der Waals, enquanto que, na quimissorção, ocorre transferência de elétron envolvendo uma alta quantidade de calor de adsorção. A Tabela 1 representa as diferenças que distinguem a adsorção física da adsorção química.

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e quimissorção

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Monocamada apenas
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante apenas em temperaturas muito baixas	É possível sobre uma faixa ampla de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não ocorre transferência de elétrons embora haja polarização do adsorbato	Transferência de elétrons levando a ligação do adsorbato e o adsorvente

Fonte: Ruthven (1984).

Quimicamente, a adsorção é um fenômeno que consiste na condensação de partículas, quer sejam íons, moléculas ou partículas coloidais, na superfície de separação entre alguns sólidos e uma fase gasosa ou líquida com que estão em contato. Normalmente, acompanhado de uma orientação das moléculas adsorvidas. Trata-se, portanto, de um processo espontâneo, que tende reduzir o estado de desordem molecular. Para cada temperatura existe uma relação empiricamente definível entre quantidades de moléculas adsorvidas e pressão do gás ou concentração da solução (FOUST et al., 1982).

A troca iônica é um caso especial de adsorção, em que uma resina trocadora de íons, especialmente preparada, serve de adsorvente. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por dessorção simultânea de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado troca iônica (DABROWSKI, 2001). As resinas trocadoras catiônicas podem conter, como grupos iônicos fixos, os íons fenólicos, carboxílicos, sulfônicos e

fosfônicos. As resinas trocadoras aniônicas mais comuns têm como grupos iônicos fixos os das aminas primárias, secundárias ou terciárias (FOUST et al., 1982).

2.3.1 Troca iônica

A troca iônica pode ser considerada como um caso especial de adsorção, no qual uma resina trocadora de íons, especialmente preparada, serve de adsorvente (FOUST et al., 1982). No processo de troca iônica, a fase sólida contém grupos ligados a uma carga positiva ou negativa, além de íons livres de cargas opostas que podem ser deslocados.

Os trocadores iônicos, de natureza orgânica ou inorgânica, são constituídos de uma matriz e de um grupo iônico trocável. Os trocadores iônicos podem ser classificados em trocadores aniônicos e catiônicos. Alguns exemplos de grupos funcionais são apresentados a seguir:

Trocadores catiônicos: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$

Trocadores aniônicos: $-\text{R}_3\text{N}^+\text{OH}^-$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$

Além da matriz polimérica, o grupo iônico de um trocador pode ser dividido em duas partes: a primeira, fixada a matriz da resina por ligações covalentes e os íons de cargas opostas estão ligados por forças eletrostáticas. Estes íons de cargas opostas são chamados de contra-íons, podendo ser trocados por uma quantidade equivalente de outros íons da solução (MARHOL, 1982; FOUST et al., 1982).

Trocadores contendo grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (fortemente ácido) podem ser transformados nos sais correspondentes. O grau de ionização destes grupos corresponde ao grau de ionização dos ácidos minerais fortes, sendo que a capacidade de troca iônica da resina não depende do pH da solução. As resinas contendo grupo funcional $-\text{COOH}$ são classificadas como trocadores fracamente ácidos e o grau de ionização corresponde ao do ácido acético. A capacidade de troca depende fortemente do pH da solução e o pH efetivo situa na faixa de 6 a 4.

Os trocadores contendo como grupo funcional o grupo $-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$ (fortemente básico) têm seu grau de ionização correspondente aos hidróxidos alcalinos e estes trocadores operam na faixa de pH 1 – 13. Resinas contendo grupos $^-\text{NH}_2$ (fracamente básicos) têm seu grau de ionização análogo ao da amônia. A capacidade da resina depende fortemente do pH da solução (pH < 6,0).

Os processos de troca iônica podem ser realizados pelos métodos estático ou dinâmico. No método estático, o trocador iônico é colocado em contato com uma solução, sob agitação. A reação de troca ocorre até o sistema atingir o equilíbrio entre o trocador e os íons da solução. Após ter sido alcançado o equilíbrio de troca, o trocador é separado da solução por filtração ou centrifugação. Ambas as fases podem ser analisadas para determinar o conteúdo de troca. No método dinâmico, a resina é empacotada em tubo vertical e as soluções atravessam o leito da coluna num fluxo constante, possibilitando trocar quantitativamente com a solução.

A troca de íons pode ser seletiva, podendo levar à separação dos íons na solução. A troca seletiva é baseada na escolha das condições adequadas para um elemento ou um pequeno grupo de elementos presentes na mistura a ser separada; e as condições de troca são escolhidas para os elementos de interesse que são retidos e os elementos indesejáveis devem ser convertidos numa forma não-trocável, por exemplo, pela adição de agentes complexantes.

Para converter a troca seletiva em uma eluição seletiva, um dos íons retidos é desorvido do trocador iônico sob condições tais, que os outros íons ligados ao trocador não movam ao longo do leito do trocador. Processos de separação empregando o método de eluição seletiva são baseados nas diferenças das constantes de seletividade dos vários íons a serem separados.

O projeto de leitos fixos para a adsorção pode ser um procedimento complicado em virtude da interação de diversos mecanismos físicos envolvidos na adsorção, ou na troca iônica, bem como em virtude de os cálculos serem feitos para uma quantidade finita de adsorvente que opera ciclicamente (FOUST et al., 1982).

2.3.2 Etapas de adsorção

O processo de adsorção é um processo cinético que envolve uma série de mecanismos de transferência de massa (RUTHVEN, 1984):

a) Transporte das moléculas do adsorbato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer ou por processos de difusão ou por agitação da solução.

b) Transporte por processo de difusão molecular do adsorbato da camada limite até a superfície externa do adsorvente (mecanismo de transferência externa de massa).

c) Uma vez que o adsorbato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior. Este transporte intrapartícula pode se dar através de difusão molecular, ao longo dos vazios internos da partícula, como também por difusão por meio da superfície interna do adsorvente (mecanismos de transferência interna de massa, ou por difusão superficial ou difusão porosa).

d) Após o encontro de um sítio de adsorção vazio, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorbato. O processo de adsorção física ou química é muito rápido.

O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção, em geral, parte das seguintes hipóteses (SONTHEIMER et al., 1988 apud ALÉM SOBRINHO; FERREIRA FILHO, 2004):

a) O processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível.

b) Os mecanismos de transferência de massa, na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior, podem ser descritos através de processos difusivos.

c) A etapa de adsorção propriamente dita é assumida muito mais rápida quando comparada com os mecanismos de transporte interparticular e intrapartícula.

d) A partícula do adsorvente é esférica e isotrópica.

e) A fase líquida, na vizinhança do adsorvente, é assumida como completamente homogênea.

Desta forma, é de fundamental importância a escolha da formulação matemática mais adequada visando à obtenção do coeficiente de transferência externa de massa em sistemas adsorvedores (ALÉM SOBRINHO; FERREIRA FILHO, 2004).

A otimização das condições experimentais, como, por exemplo, concentração do adsorbato, concentração do adsorvente, pH, agitação ou fluxo, área superficial, massa específica, porosidade, diâmetro da partícula e uma preparação adequada da matriz e da superfície de adsorção, servirá como ponto de referência para projetar e instalar um sistema que opere de forma eficiente e com baixo custo.

2.3.3 Cinética de adsorção

Existem vários modelos de cinética relatados na literatura e todos procuram descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção. Cada modelo tem sua própria limitação e é derivado de acordo com certas condições, baseadas em suposições experimentais e teóricas (SANTHY; SELVAPATHY, 2005; DABROWSKI, 2001).

Várias etapas estão envolvidas na transferência de um adsorbato para o sítio de adsorção, incluindo-se o transporte para a superfície por convecção e/ou difusão molecular e a fixação na superfície. A última pode incluir várias etapas, tais como a formação de uma ligação, hidratação, difusão superficial e processo de associação dos constituintes adsorvidos, sendo que, de maneira similar, ocorre a dessorção (STUMM; MORGANS, 1996).

Diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas. Muitos modelos cinéticos rígidos, como de difusão em superfície homogênea, de difusão em poros e de difusão heterogênea, foram aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorbente, entretanto a complexidade matemática destes modelos limita a sua utilização prática (WU et al., 2001).

Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos mais simples, como nas equações de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. A Equação de Largegren (pseudo primeira-ordem) está representada pela Equação 1,

$$\text{Eq.: 1. } \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde, k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Após a integração e aplicando $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$ da Equação 1, obtém-se a Equação 2. O $\ln(q_e - q_t)$ vs t fornece os valores de k_1 e q_e (WU et al., 2001).

$$\text{Eq.: 2. } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

A equação de pseudo segunda-ordem é baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, podendo ser expressa pela Equação 3, onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem (HO; McKAY, 1999).

$$\text{Eq.: 3. } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando a Equação 3 e aplicando as condições iniciais, tem-se a Equação 4 ou, equivalentemente, a Equação 5.

$$\text{Eq.: 4. } \frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (4)$$

$$\text{Eq.: 5. } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

Comparando-se as Equações 4 e 5, pode-se observar que a última apresenta uma vantagem, pois k_2 e q_e podem ser obtidos a partir do intercepto e da inclinação do gráfico de (t/q_t) vs t , sendo que não existe a necessidade de se conhecer previamente nenhum parâmetro (HO; McKAY, 1999; WU et al., 2001).

Uma vez que as Equações 4 e 5 não possibilitam uma confirmação do mecanismo de adsorção, outro modelo simplificado pode ser testado, ou seja, o modelo de difusão intrapartícula.

O modelo cinético de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963) (apud HO; McKAY, 1999), consiste de um modelo simples na qual a difusão intrapartícula pode ser obtida da Equação 6:

$$\text{Eq.: 6. } q = f. \left(\frac{D_t}{r_p^2} \right)^{1/2} = K \cdot \sqrt{t} \quad (6)$$

onde r é o raio da partícula e D_t é o coeficiente de difusão (ou difusividade efetiva) do soluto dentro da partícula e K a constante de difusão intrapartícula.

A taxa de difusão intrapartícula pode ser obtida da linearização da curva através da Equação 6. A velocidade inicial da difusão

intrapartícula pode ser determinada pela linearização (gráfico de q_t vs $t^{1/2}$) da curva obtida pela Equação 7.

$$\text{Eq.: 7. } q_t = f \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

Estudos têm indicado que a adsorção pode ocorrer em duas ou mais etapas. A primeira etapa é a adsorção na superfície externa (etapa instantânea); a segunda é a adsorção gradual, em que a velocidade da difusão intrapartícula é a etapa controladora; e a terceira etapa é o estágio final do equilíbrio, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido às concentrações extremamente baixas do soluto na solução. Quando a difusão intrapartícula controla o processo cinético de adsorção, o gráfico de q_t vs $t^{0.5}$ fornece uma reta que passa pela origem (WU et al., 2001).

2.3.3.1 Aspectos termodinâmicos na adsorção de corantes

De modo geral, a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, porque temperaturas mais altas promovem uma maior velocidade das moléculas do adsorbato.

As características de adsorção de um material podem ser expressas pelos parâmetros da termodinâmica, como, por exemplo, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG); variação da entalpia (ΔH); variação da entropia (ΔS) e a energia de ativação, E_{at} . Esses parâmetros podem ser calculados usando um coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com diferentes temperaturas e concentrações e a avaliação desses parâmetros dá um discernimento dos possíveis mecanismos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

As Equações 8, 9 e 10 mostram a equação de Arrhenius, na sua forma linear, usada para calcular a energia de ativação, a equação da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) usada para calcular a espontaneidade da adsorção e a equação de van' Hoff para cálculo da entalpia e entropia.

$$\text{Eq.: 8. } \ln K_{ads} = -\frac{E_{ads}}{RT} + \ln K_0 \quad (8)$$

$$\text{Eq.: 9. } \Delta G = -RT \cdot \ln K_L \quad (9)$$

$$\text{Eq.: 10. } \ln K_L = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Utilizando a constante de equilíbrio obtida para cada temperatura no modelo de Langmuir, a variação da energia livre, ΔG , pode ser calculada. O valor de ΔG é estimado dos dados de equilíbrio de adsorção sobre a suposição que a adsorção de uma molécula é reversível e quanto mais negativos de ΔG a altas temperaturas, implicam em uma maior força motriz de adsorção. O sinal do ΔS indica a direção na qual $+\Delta S$ seria para adsorção e $-\Delta S$ para dessorção. O valor de ΔH pode também ser usado como medida de interação de força entre adsorbato e adsorvente, dando uma indicação de força de ligação (CRINI; BADOT, 2008).

O aumento da temperatura aumenta a solubilidade da molécula do corante e também o seu potencial químico, porque um aumento na temperatura é seguido por um aumento na difusividade da molécula do corante e, conseqüentemente, por um aumento na velocidade de adsorção, caso a difusão seja a etapa limitante. A temperatura pode também influenciar na etapa de dessorção e, por conseguinte, na reversibilidade do equilíbrio da adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

Quando o aumento da temperatura é seguido por uma redução na capacidade de adsorção, isso sugere que a adsorção é governada apenas por um fenômeno físico. Ou seja, com o aumento de temperatura, a solubilidade do corante aumenta e as forças de interação entre o soluto e o solvente tornam-se mais fortes que as forças entre o soluto e o adsorvente (CRINI; BADOT, 2008).

Um aumento na temperatura leva a um aumento na velocidade de adsorção do corante pela quitosana, porém diminui a capacidade total de adsorção (HARRY, 1989; RAVI KUMAR, 2000). Todavia, esses efeitos são pequenos e a variação da temperatura dos efluentes não tem efeitos significativos na capacidade total de remoção dos corantes (HARRY, 1989). Há de se ressaltar que o processo de adsorção não é usualmente operado a altas temperaturas devido ao custo.

Uzun e Güzel (2004) relataram que a adsorção do corante reativo RY2 pela quitosana aumenta significativamente com o aumento da temperatura. O aumento na adsorção pode ser atribuído ao fato que, aumentando a temperatura, um grande número de sítios ativos é gerado por causa do acréscimo da relação protonação/deprotonação dos grupos funcionais na microesfera de quitosana.

Cestari et al (2005) demonstraram que as dimensões dos poros da quitosana aumentam com a temperatura. Quanto maior o tamanho do poro menor a resistência da difusão intrapartícula.

Kim e Cho (2005) adsorveram o corante reativo preto 5 (RB5) em microesferas de quitosana e em microesferas de quitosana reticulada

com glutaraldeído. O efeito da temperatura em pH 6 foi medido e a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS foram determinados. Os valores calculados de ΔG° a 298K, 313K, e 328K foram $-2,88\text{kcal mol}^{-1}$; $-313,15\text{kcal mol}^{-1}$ e $-3,21\text{kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Os valores de ΔH° a 298K e 313K foram 374cal mol^{-1} e 400cal mol^{-1} e de ΔS° foi $10,93\text{cal mol}^{-1}$ e $11,01\text{cal mol}^{-1}$, respectivamente. Os resultados indicaram que o processo de adsorção do corante RB5, na microesfera de quitosana, é de natureza espontânea e endotérmica.

Kimura et al. (2006) realizaram estudos de adsorção de corantes reativos vinilsulfona (RB5 e RO16) pela quitosana reticulada, em pH 2 e 10, a temperaturas de 25, 45 e 65°C. Os valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção dos corantes foi espontânea. Enquanto os valores de ΔH° negativos mostraram que a adsorção é um processo exotérmico; e os valores de ΔS° positivos indicam que a interface entre o sólido-solução aumentou aleatoriamente durante a adsorção do corante na quitosana reticulada. Os valores da energia de ativação (E_{at}) em pH 2 e 10 indicaram que provavelmente o tipo de interação é uma adsorção química e física, respectivamente.

Perante baixas temperaturas, a adsorção do corante é limitada pelo transporte externo de massa. Com o aumento da temperatura, o transporte externo de massa começa a ter um papel muito importante na adsorção do corante pela quitosana. Uma das razões para a variação positiva da entalpia e da entropia seria a liberação de muitas moléculas de água (CRINI; BADOT, 2008).

A adsorção de polânions hidratados dentro da rede do polímero hidrofílico desorganizaria inevitavelmente as moléculas de água. Em outras palavras, moléculas adsorvidas são atraídas provavelmente devido às interações eletrostáticas de longa distância com grupos de cargas opostas. Durante a formação das ligações iônicas entre o corante e os polímeros, os contra-íons ganhariam maior grau de liberdade e a entropia aumenta (CRINI; BADOT, 2008).

Cestari et al. (2008) adsorveram corante reativo vermelho em quitosana reticulada com epiclorigrina com e sem um surfactante aniônico (sulfato de dodecilbenzeno de sódio, DBS). Eles analisaram estatisticamente seus dados termodinâmicos com planejamento fatorial e os valores de ΔH indicaram processo de adsorção endotérmica ou exotérmica. Os corantes e carboidratos são solvatados em água e para serem adsorvidos eles devem perder parte da sua capa de hidratação. Assim, em alguns casos, o processo de hidratação assume a

exotermicidade; e o processo de dessolvatação assume a endotermicidade. Segundo os pesquisadores, a medida da magnitude da endotermicidade, no processo de dessolvatação, é difícil devido às contribuições de frações de moléculas de água que se liberam do corante e da quitosana (próximas aos grupos NH_2 e OH) a uma dada temperatura.

2.3.4 Isotermas de adsorção

A adsorção é frequentemente descrita em termos de isoterma, a qual mostra a relação entre a concentração na fase aquosa do adsorbato e a quantidade adsorvida numa temperatura constante. A isoterma, então, reflete um equilíbrio e, dentre os principais modelos propostos, encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e linear (Figura 9).

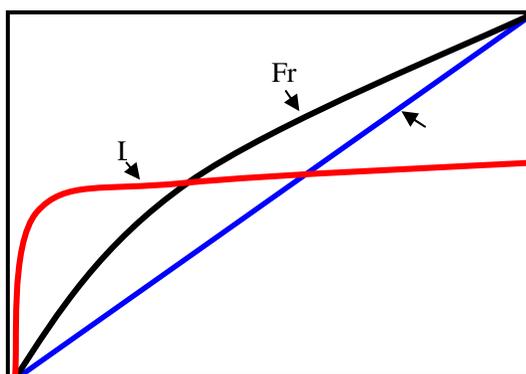


Figura 9 - Isotermas de adsorção Langmuir, Freundlich e linear.

Fonte: adaptado de <http://www.nap.edu>

2.3.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é uniforme, com sítios de adsorção energeticamente idênticos. A equação de Langmuir é derivada da aplicação da lei de ação das massas.



Onde S é o sítio da superfície do adsorvente, A é a espécie (adsorbato) em solução, e SA corresponde ao adsorbato no sítio da superfície.

A concentração de espécies da superfície pode ser expressa em moles por litro de solução, por g (ou kg) por cm² (ou m²) da superfície do sólido ou por mol do sólido.

Aplicando-se a lei de ação das massas, Equação (11), tem-se:

$$\text{Eq.: 12. } \frac{[SA]}{[S] \cdot [A]} = K_{\text{ads}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (12)$$

A concentração máxima de sítio da superfície (S_T) é dada por:

$$\text{Eq.: 13. } [S_T] = [S] + [SA] \quad (13)$$

A partir das Equações 12 e 13 obtém-se a Equação 14:

$$\text{Eq.: 14. } [SA] = [S_T] \cdot \frac{K_{\text{ads}} \cdot [A]}{1 + K_{\text{ads}} [A]} \quad (14)$$

Se definirmos que a concentração na superfície é:

$$\text{Eq.: 15. } q_e = \frac{[SA]}{\text{massa adsorvente (g)}} \quad (15)$$

$$\text{Eq.: 16. } q_m = \frac{[S_T]}{\text{massa adsorvente (g)}} \quad (16)$$

Considerando que:

$$\text{Eq.: 17. } [A] = C_e \quad (17)$$

e rearranjando as equações, é obtida a equação de Langmuir,

$$\text{Eq.: 18. } q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (18)$$

Onde, q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio, q_m é a quantidade máxima adsorvida, C_e é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio, K_{ads} é constante de adsorção.

Quando a concentração $C_e \rightarrow 0$, então $1 + K_L \cdot C_e \rightarrow 1$ e, neste caso, a Equação 18 se torna uma isoterma linear $q_e = k_L \cdot C_e \cdot q_m$, obedecendo a Lei de Henry para soluções diluídas. Por outro lado, quando a concentração C_e é elevada, $1 + K_L \cdot C_e \rightarrow K_L \cdot C_e$, a equação de Langmuir se torna $q_e = q_m$ (MckAY, 1996).

Geralmente, a equação de Langmuir é conhecida na forma da Equação 18, mas pode ser também escrita como:

$$\text{Eq.: 19. } \frac{\theta}{1 - \theta} = K_{\text{ads}} \cdot [A] \quad (19)$$

$$\text{Eq.: 20. } \theta = \frac{[SA]}{[S_T]} \quad (20)$$

onde θ é a fração de sítos ocupados na superfície do adsorvente.

A equação de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever adsorventes químicos individuais e é aplicável para adsorção física com baixa concentração (CESTARI et al., 2004).

2.3.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 21) descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. Esta equação sugere que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta à medida que também aumenta a concentração do adsorbato na solução; K_F e b_F são as constantes de Freundlich.

O valor de K_F (mg g^{-1}) representa a capacidade do adsorvente e b_F (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os valores de b_F variam entre 0 e 1, sendo que quanto mais heterogênea a superfície mais o valor de b_F se aproximará de zero (MckAY, 1996).

$$\text{Eq.: 21. } q_e = K_F \cdot C_e^{b_F} \quad (21)$$

Esta isoterma descreve a adsorção em superfície “amorfa”, onde a quantidade adsorvida é a somatória da adsorção em todos os sítios, cada um possuindo uma energia de ligação. A mesma é largamente recomendada para estudos em superfície heterogênea, entretanto este modelo não converge com a lei de Henry em baixas concentrações do

adsorbato, ou seja, em baixa cobertura da superfície do adsorvente, descrevendo adequadamente o equilíbrio quando $q \rightarrow 0$ (NG; CHEUNG, 2003; MCKAY, 1996; CHANG; JUANG, 2004).

2.3.4.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A aplicação da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) esclarece principalmente o tipo de adsorção e avalia a natureza da interação entre o adsorbato e o sólido. Baseado na teoria do modelo de Dubinin-Radushkevich, o espaço de sorção na vizinhança da superfície do sólido é caracterizado por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção (FU et al., 2008). A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. A isoterma de Dubinin-Radushkevich pode ser representada pela Equação 22:

$$\text{Eq.: 22. } q_e = q_m \cdot \exp(-K\varepsilon^2) \quad (22)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido em (mol g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}), K é a constante de energia de adsorção em $\text{mol}^2 \text{Kj}^{-2}$ e ε é o potencial polanyi. O potencial polanyi (ε) pode ser obtido pela Equação 23:

$$\text{Eq.: 23. } \varepsilon = \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (23)$$

onde R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T a temperatura (K), e C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida mol L^{-1} .

A constante de Dubinin-Radushkevich, K , está relacionada à energia média de sorção (E) através da Equação 24.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (24)$$

A energia média de sorção, kJ mol^{-1} , é a energia livre envolvida na transferência de 1mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de $1 - 8\text{kJ mol}^{-1}$, enquanto que no caso de adsorção química é maior do que 8kJ mol^{-1} (HASANY; CHAUDHARY, 1996; TRIPATHY; RAICHUR, 2007).

2.3.4.4 Razão de distribuição sólido-solução: isoterma linear

Se $b_F = 1$ na equação de Freundlich, pode-se definir a razão de distribuição ou coeficiente de distribuição,

$$\text{Eq.: 24.} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad (25)$$

Esta isoterma linear indica que a afinidade do adsorvente pelo adsorbato permanece para todos os níveis de q_e . Esta isoterma é semelhante à lei de Henry que descreve a absorção de gases.

A maioria das isotermas parece ser linear em baixas concentrações, entretanto a razão de distribuição é frequentemente usada como uma “constante condicional”, por exemplo, válida para uma certa faixa de concentração, em um dado pH.

Normalmente, no processo de adsorção, os modelos de isoterma mais empregados para interpretar os dados experimentais são os de Langmuir e de Freundlich devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e assim estimar os parâmetros de adsorção.

2.3.4.5 Linearização das Isotermas

No modelo de Langmuir, a constante K_L e a quantidade máxima adsorvida (q_m) podem ser obtidas através de linearizações (Equação 26 e 27) da Equação de Langmuir (Equação 18)

$$\text{Eq.: 25.} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_{\text{ads}} \cdot C_e \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (26)$$

$$\text{Eq.: 26.} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{\text{ads}} \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (27)$$

O gráfico de C_e/q_e vs C_e e de $1/q_e$ vs $1/C_e$ fornece os valores de K_L e q_m através dos coeficientes linear e angular das retas obtidas (MckAY, 1996; NG et al., 2003).

A equação de Freundlich (Equação 21) pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos (Equação 28) e, a partir dos coeficientes linear e angular, obter os parâmetros K_F e b_F , respectivamente.

$$\text{Eq.: 27.} \quad \log q_e = \log K_F + b_F \cdot \log C_e \quad (28)$$

A equação de Dubinin-Radushkevich, na sua forma linear, é dada pela Equação 29:

$$\ln q_e = \ln q_m - K \cdot \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (29)$$

O gráfico de $\ln q_e$ vs $[RT \ln(1 + 1/C_e)]^2$ fornece os valores de q_m e K através dos coeficientes linear e angular das retas obtidas (RUTHVEN, 1984).

O conhecimento das variáveis intervenientes no processo de adsorção é de fundamental importância para que meios adsorvedores possam ser dimensionados de forma racional e econômica.

2.4 ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS PELA QUITOSANA E QUITOSANAS MODIFICADAS

Vários fatores podem contribuir para a capacidade de adsorção de um adsorvente na fase líquida: origem, propriedades físicas, químicas e mecânicas, condições das soluções, interações corante-corante, interações entre corante e a solução aquosa etc. O mecanismo de adsorção pode ser bastante influenciado pela estruturas dos corantes devido à complexidade das moléculas. As mudanças nas condições experimentais podem afetar consideravelmente a distribuição das moléculas do corante e, conseqüentemente, sua habilidade de interagir com a quitosana. Diversos estudos de adsorção de corantes reativos utilizando quitosana e quitosanas modificadas como adsorvente têm sido relatados na literatura.

Juang et al. (1997) realizaram estudos de adsorção usando quitosana na forma de flocos (grau de desacetilação de 80, 65, 89%) para remoção dos corantes reativos RR222, RY145 e RB222. Dos modelos de isoterma testados, o modelo que melhor se ajustou foi de Redilich-Peterson. O valor da capacidade máxima, encontrado para quitosana com tamanho de partícula na faixa de 250 - 420 μ m, foi de 380, 179 e 87mg g⁻¹ para os corantes RR222, RY145 e RB222, respectivamente.

Para estudar a dependência de pH e do tempo de contato entre a quitosana reticulada e os corantes reativos RO16, RB2, RB5, Kimura et al., (1999) prepararam microesferas de quitosana reticulada com glutaraldeído. Foi constatado que a difusão intrapartícula é a etapa determinante da velocidade. Para os três corantes, a constante da

velocidade aumenta com a diminuição do pH, e em pH 10 a adsorção praticamente não ocorre. A quantidade de corante adsorvida em pH igual a 2 foi de 34, 70 e 70mg g⁻¹ para os corantes RB2, RB5 e RO16. Com relação à porosidade da microesfera, foi sugerido que o meio ácido induz a uma forte repulsão entre as cadeias de quitosana carregadas positivamente, resultando numa expansão dos poros e favorecendo o processo de adsorção. Em relação ao corante RB5, o sistema não alcançou o equilíbrio após 36h e uma relação linear foi obtida, indicando pouca interação com o adsorvente em toda faixa de pH estudado. Isto pode ser atribuído à geometria do corante RB5, onde os grupos SO₃⁻ do corante estão muito próximos do grupo amino do próprio corante, sugerindo uma interação intramolecular em meio ácido, assim, impedindo a sua interação com o grupo amino da quitosana.

Para comparar a capacidade de adsorção da quitosana na forma de flocos e na forma de microesfera, Wu et al. (2000) desenvolveram experimentos de adsorção a 30°C, sem ajuste de pH para adsorver o corante reativo RR222. O modelo de difusão intrapartícula mostrou que a adsorção na superfície externa se completa dentro de 5 min. no caso das microesferas, e estendido para 1h, no caso da quitosana na forma de flocos. O modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o modelo de isoterma de Langmuir e o valor da capacidade máxima obtida para quitosana na forma de flocos foi 400mg g⁻¹, enquanto que, na forma de microesfera, foi de 1106mg g⁻¹.

Kimura et al. (2000) usaram quitosana (87,2% NH₂) como adsorvente do corante reativo laranja 16 em meio aquoso. As isotermas de adsorção foram determinadas variando o pH e a concentração inicial do corante. Os experimentos de adsorção foram analisados empregando a isoterma de Langmuir e os resultados indicaram um aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Este efeito é atribuído ao aumento dos grupos -NH₃⁺ da quitosana em meio ácido, resultando em uma maior interação por ligação iônica com o grupo -SO₃⁻ do corante. Os valores de q_m foram 1613mg g⁻¹ (pH 2,0) e 310mg g⁻¹ (pH 10,0).

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa e reação química, Wu et al. (2001) testaram vários modelos cinéticos para dados coletados de experimentos de adsorção com quitosana na remoção dos corantes reativos RR222, RR145 e RB222, a 30°C, sem ajuste de pH e velocidade de agitação de 500rpm. A cinética adsorção teve o melhor ajuste empregando o modelo de difusão intrapartícula e a constante de velocidade diminui com o aumento de tamanho da partícula.

Para experimentos de adsorção com o corante reativo RB5, Kimura et al. (2001) testaram os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Nersnt. O modelo que forneceu o melhor ajuste foi o de Langmuir e o valor da capacidade máxima de adsorção foi 29mg g^{-1} em pH menor que 3.

O grau de reticulação em microesfera de quitosana reticulada com glutaraldeído foi medido através de experimentos de adsorção com o corante RR222 (JUANG et al., 2001, 2002). Foi demonstrado que a quantidade de corante adsorvida diminuiu, inicialmente, com o aumento da concentração do agente reticulante, mas com um maior grau de reticulação, a adsorção aumenta. Foi sugerido que o corante reativo pode interagir com os grupos NH_2 da quitosana e com os grupos CHO remanescentes do glutaraldeído, quando a concentração do agente reticulante foi mais alta. O modelo de difusão intrapartícula foi usado para definir o mecanismo cinético.

Kimura et al. (2002) prepararam quitosana reticulada com glutaraldeído (microesfera) para estudar a dependência de pH e o tempo de contato entre a quitosana e o corante reativo RO16. Eles aplicaram o modelo de isoterma de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção forneceu valores de 30 e $5,6\text{mg g}^{-1}$ em pH 2 e 10, respectivamente.

Chiou et al. (2003) realizaram experimentos de adsorção para remoção do corante RR189 com microesfera de quitosana reticulada com tripolifosfato de sódio, epiclorigrina, glutaraldeído, etileno glicol glicidil éter. Com este estudo, foi observado que: a quantidade de corante adsorvida aumenta com a diminuição do pH e com aumento da concentração inicial do corante, a razão agente reticulante/quitosana (pH= 3,0) afeta muito pouco a capacidade de adsorção. A adsorção é muito maior quando se utiliza epiclorigrina como agente reticulante do que com glutaraldeído, etilenoglicolglicidil éter. A massa molar e o grau de desacetilação da quitosana não tiveram influência sobre a quantidade de corante adsorvida (1750mg g^{-1}), nenhuma diferença significativa foi observada em relação ao tamanho da partícula e o efeito do aumento da temperatura não foi significativo. O melhor ajuste da isoterma foi obtido empregando o modelo de Langmuir e os valores da capacidade máxima para quitosana reticulada empregando partículas de tamanho (2.3–2.5, 2.5–2.7, 3.5–3.8mm) foram 1834, 1840 e 1802mg g^{-1} em pH 3, e para microesfera de quitosana não reticulada (2.3–2.5mm) foi de 950mg g^{-1} , pH igual a 6. O modelo de cinética de pseudo segunda-ordem teve o melhor ajuste. Uma comparação foi também realizada com quitosana não-reticulada na forma de microesfera e quitina na forma de pó em soluções ácidas (pH = 3). A quitosana tem uma capacidade de adsorção

11 vezes maior em relação a quitina devido à protonação dos grupos NH_3^+ em meio ácido.

Microesferas de quitosana foram fisicamente modificadas e partículas de argila ativada foram revestidas com quitosana para avaliar a capacidade de adsorção do corante reativo RR222. Chang e Juang (2004) encontraram que os valores da capacidade máxima de adsorção para argila, microesferas de quitosana e microesferas do compósito QTS/argila foram 36,4, 1965 e 1912 mg g^{-1} , mas menor o desvio padrão foi obtido através do modelo de isoterma de Freundlich. Eles testaram os modelos de cinética e o modelo de melhor ajuste é o de pseudo primeira-ordem para microesferas de quitosana e compósito de quitosana. O modelo de difusão intrapartícula forneceu o melhor ajuste para argila ativada e/ou quitosana na forma de pó, porque eles são sólidos densos e têm uma transferência de massa obstruída mais evidente.

Chiou et al. (2004) avaliaram a capacidade de adsorção da quitosana na forma de microesfera reticulada ionicamente com tripolifosfato e epicloridrina para remoção dos corantes reativos RB2, RR2, RY2, RY86 em meio ácido (pH 3 e 4). Os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir foram testados e o modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste. O valor da capacidade máxima foi de 2498, 2422, 2171 e 1911 mg g^{-1} para os corantes reativos RB2, RR2, RY2 e RY86, respectivamente.

A adsorção dos corantes aniônicos RY(GR), RR(RB), RB(RN) foi investigada usando como adsorvente a quitosana reticulada com glutaraldeído na forma de microesferas e na forma de pó (CESTARI et al., 2004). O equilíbrio ocorreu após diferentes tempos de contato, de 60 a 120 min, sendo que o equilíbrio foi mais lento para temperatura mais alta. O aumento da capacidade de adsorção do corante RY aumenta com a temperatura, e este aumento foi atribuído ao pequeno tamanho da molécula do corante e por este apresentar uma cadeia linear. Com o RB, ocorre uma interação intramolecular entre o SO_3^- e o NH_2 , ambos posicionados na mesma cadeia benzênica, e, dessa maneira, este SO_3^- tem baixa eficiência na interação iônica com NH_3^+ da quitosana. A difusão do corante azul nos poros da microesfera é mais difícil devido às ramificações, e a adsorção ocorre apenas na superfície, diminuindo a quantidade adsorvida quando a temperatura aumenta. Para o corante vermelho a estrutura é mais ramificada, porém tem maior número de grupos SO_3^- e o comportamento de adsorção é mais complexo em relação ao aumento da temperatura. Em temperaturas mais baixas, predomina adsorção na superfície; e, com o aumento da temperatura, a

adsorção aumenta e a difusão deste corante ocorre com uma abertura gradual do poro do adsorvente.

Sakkayawong et al. (2005) simularam um efluente têxtil com corante reativo RR141, sulfato de sódio, carbonato de sódio e quitosana e submeteram a experimentos de adsorção em meio ácido, 30°C, 150rpm, 24h. Os experimentos em meio ácido indicaram interação eletrostática entre os grupos funcionais NH_3^+ da quitosana e os grupos aniônicos do corante. O mecanismo de adsorção pela quitosana foi considerado quimiossorção numa ampla faixa de pH. O modelo de isoterma com melhor ajuste foi de Langmuir e o valor da capacidade máxima de adsorção foi de 68, 110 e 156mg g⁻¹ para temperaturas de 20, 40 e 60°C, respectivamente.

Chang e Juang (2005) prepararam, a partir da quitosana e uma espécie de esponja (*Iffae fructus retinervus*), um compósito na forma de microesferas e avaliaram a capacidade para remoção do corante RR222, 30°C, pH de 6,1 a 6,4, seca e úmida. Os valores de capacidade máxima de adsorção foram 1215mg g⁻¹ para microesfera de quitosana seca; e 1498mg g⁻¹ em microesfera de quitosana úmida.

Kim e Cho (2005) adsorveram o corante reativo preto 5 (RB5) em microesferas de quitosana e de quitosana reticulada. O adsorvente reticulado foi preparado com quitosana na forma de flocos (GD = 85%) e reticuladas com glutaraldeído (2,5%). As microesferas foram caracterizadas e os valores determinados foram: diâmetro 2,0mm, densidade 105kg m⁻³, porosidade 0.94, área superficial (BET) 350m² g⁻¹ e diâmetro médio do poro 560Å. Experimentos realizados em pH 3, 6, 9 e 12, a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição do pH. A quantidade de corante reativo preto adsorvido foi maior nas microesferas não reticuladas que nas microesferas reticuladas para os mesmos valores de pH. Os pesquisadores atribuíram ao processo de reticulação com glutaraldeído que consome os grupos NH_2 da quitosana. Dos três modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich e Sips) testados, a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste na faixa de pH investigada.

Akkaya et al. (2007) estudaram a adsorção do reativo amarelo 2 (RY2) e reativo preto RB5 pela quitina e concluíram que a concentração inicial e a velocidade de agitação têm pouco efeito na adsorção, mas que o corante reativo RY2 deve ser estudado a baixas temperaturas; enquanto que o corante RB5 deve ser estudado a temperaturas mais altas. A cinética foi controlada pela difusão superficial e em função da área superficial da quitina. A adsorção é física e química quitina-RY2 e química entre quitina-RB5.

Cestari et al. (2008) testaram microesferas de quitosana reticulada com epícloridrina e peneiradas (60 – 100 mesh) com e sem surfactante aniônico dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS) para remoção de corante aniônico reativo vermelho RB (Dye Star Co). Experimentos de adsorção em banho, agitação 200 rpm, pH 4,0 (ajustado com HCl 0,1 mol L⁻¹). Os resultados indicaram que aumentando a concentração de 25 para 600mg L⁻¹, diminui a adsorção do corante. A capacidade de adsorção das microesferas de quitosana diminui na presença de DBS, como resultado da adsorção competitiva entre as moléculas do corante e do surfactante pelos mesmos sítios.

WU et al. (2008) usaram três modelos de equação cinética (equação de Elovick, equação de primeira ordem de Lagergren e difusão intrapartícula) para descreverem curvas de cinética de adsorção de corantes reativos RR222 na quitosana. A quitosana foi preparada a partir de três tipos de materiais (casca de camarão, de lagosta e de siri), assim como casca de lagosta com três diferentes tamanhos de partícula. Os resultados revelaram que a curva característica de Elovick está entre a equação de primeira-ordem de Lagergren e o modelo de difusão intrapartícula. Os desvios médios obtidos de três modelos cinéticos mostraram que a equação de Elovick foi conveniente e a adsorção é química.

2.5 ADSORÇÃO COMPETITIVA

Muitos experimentos de adsorção se concentram na capacidade de adsorção de componentes orgânicos de uma solução sintética simples e poucos trabalhos têm relatado a eficiência dos adsorventes quando se comportam como efluentes coloridos de uma planta industrial. Estes efluentes, muitas vezes, são misturas de produtos químicos e alguns são coloridos. As propriedades químicas de cada constituinte, portanto, a eficiência do adsorvente, dependerão de como os constituintes serão removidos e se esses constituintes têm uma contribuição na adsorção.

Al-Duri e McKay (1992) estudaram isotermas de equilíbrio de três corantes básicos (BB3, BR22 e BY21) usando como adsorventes turfa em sistemas simples e multissolutos. A equação estendida de Freundlich para misturas apresentou um bom resultado com uma boa correlação entre a teoria e a prática.

Choy et al. (1999) usaram a equação estendida de Langmuir como modelo para prever a capacidade de adsorção no carvão ativado da mistura dos corantes ácidos amarelo e azul. A correlação entre os

dados teóricos e os experimentais tem um sucesso limitado devido ao efeito competitivo e interativo entre o corante e em virtude das interações superfície-corantes.

O modelo estendido de Langmuir tem sido usado para prever os dados de isotermas para sistemas binários de componentes simples (ALLEN et al., 2004).

Chiou e Chuang (2006) estudaram a mistura de dois corantes aniônicos, metanil amarelo (MY) e reativo azul 15 (RB15), em microesferas de quitosana reticulada com epicloridrina. Para a concentração inicial, MY=1,34 e RB15=1,36mM, a adsorção do corante MY é bastante afetada pelo RB15 nesta proporção e a adsorção do RB15 não é afetada pelo corante MY. Em outra proporção, MY=3,00mM e RB15=1,34mM, estudos de adsorção mostraram que um corante afeta o outro onde o corante MY é favorecido

Al-Degs et al. (2007) investigaram adsorção de corantes reativos no carvão ativado filtrisorb (FS400) e determinaram isotermas de equilíbrio. Eles analisaram o efeito no sistema multissoluto usando corantes reativos na forma não-hidrolizada. Modelos de isoterma de equilíbrio foram usados para descrever a capacidade de adsorção de sistemas simples, binários e ternários. Os resultados mostraram que sistema simples e multissoluto pode ser descrito pelo modelo de Langmuir e de Redlich-Peterson. Dados experimentais indicaram que adsorção competitiva dos sítios na superfície do carvão ativado resultaria numa redução na capacidade total dos corantes reativos investigados.

Ong et al. (2007) analisaram o comportamento do corante básico azul 3 (BB3) e o corante reativo laranja 16 (RO16) na casca de arroz modificada por etileno diamina (MHR). A remoção da mistura ocorreu em pH 4 - 6. Eles constataram que a velocidade da agitação não causou nenhum efeito na adsorção da mistura binária. Os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção foi 14 e 60mg g⁻¹ (BB3 e RO16) nas soluções binárias e estes valores correspondem a aumentos de 4,5 e 2,4 vezes comparados com a adsorção desses corantes em soluções individuais e, portanto, um efeito sinérgico foi observado.

Vijayaraghavan e Yeoung-Sang (2008) estudaram a competição do RR4, RO16 e BB3, durante a bioadsorção do RB4 na *Corynebacterium Glutamicum* imobilizada (PIPC), usando a equação estendida de Langmuir. A presença do RR4 e RO16 afetaram severamente a bioadsorção do RB4. A capacidade máxima de adsorção para os corantes sozinhos no adsorvente (PIPC) foram 184,5mg RB4/g; enquanto que, na

presença de RR4, RO16 e BB3, a capacidade máxima de adsorção foi 126,9; 120,9 e 169,6mg RB4 g⁻¹ na presença de RR4, RO16 e BB3, respectivamente. Em geral, a acessibilidade do grupo amina depende do tamanho molecular, do número de grupos sulfonados e da reatividade de cada corante. Eles testaram para solução de multicomponentes, a equação estendida de Langmuir e de Freundlich. Porém, a equação de Freundlich descreveu com maior sucesso as isotermas de biossorção para soluções monossoluto e de multissoluto.

Na adsorção competitiva, alguns componentes no efluente podem induzir a adsorção de outros ou podem coadsorver juntamente com outros componentes. A variabilidade dos efluentes deve ser levada em conta em qualquer projeto. Todavia, poucas informações são disponíveis (CRINI et al., 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo modificar a superfície da quitosana através da reação com cloreto de glicidiltrimetilamônio e posterior reação de reticulação com glutaraldeído. Após as modificações da quitosana e as respectivas caracterizações, foram realizados estudos de adsorção de corantes reativos empregando isoterms não-competitivas e competitivas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o material adsorvente a partir da reação entre quitosana com cloreto de glicidiltrimetilamônio para tornar a quitosana num sal quaternário;

- Caracterizar o material adsorvente através de técnicas de espectroscopia no infravermelho, por transformada de Fourier (IV-TF), termogravimetria (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDX) e determinação da quantidade de grupos quaternários imobilizados na quitosana por titulação condutométrica;

- Verificar o comportamento da absorção máxima da solução dos corantes em função do pH;

- Determinar o tempo para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção dos adsorbatos pelo adsorvente;

- Testar os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para avaliar o mecanismo de adsorção dos corantes pela quitosana quaternizada;

- Estudar o equilíbrio através das isoterms de adsorção utilizando as isoterms de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e linear com o objetivo de determinar os parâmetros de adsorção dos corantes, em sistemas individuais e em sistemas competitivos, utilizando método de equações lineares expandidas para três termos;

- Avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente a partir da dessorção dos corantes empregando vários eluentes ácidos e básicos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

A quitosana com grau de desacetilação de 90% e massa molar média de 122,74kDa foi adquirida da empresa Purifarma (São Paulo, Brasil). O cloreto de glicidil trimetil amônio foi adquirido pela Fluka Biochemica (Switzerland). Glutaraldeído e todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia. Os corantes, reativo laranja 16 (RO16), reativo vermelho 120 (RR120) e reativo azul 4 (RB4) foram adquiridos da Aldrich Chemical Co. As Figuras 10, 11 e 12 ilustram a estrutura e a Tabela 2 mostra as características dos corantes reativos utilizados neste trabalho.

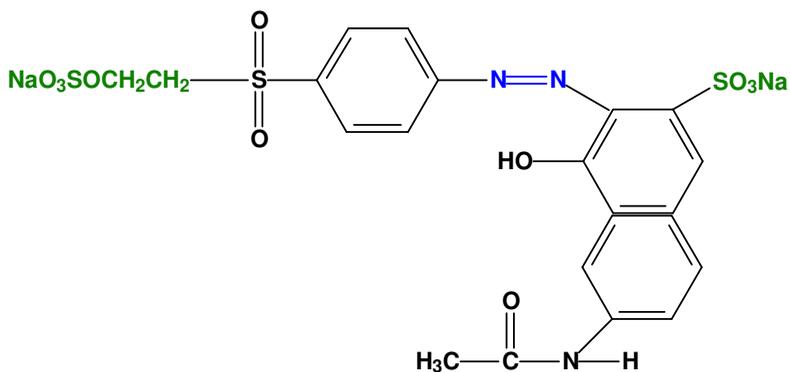


Figura 10 - Estrutura do corante reativo Laranja 16, monoazo, vinil sulfona.

Fonte: adaptado de <http://www.sigmaaldrich.com>

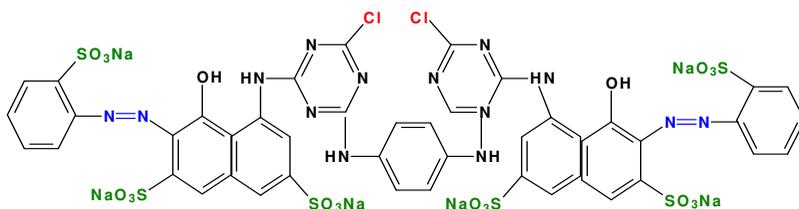


Figura 11 - Estrutura do corante reativo Vermelho 120, diazo, monoclorotriazina.

Fonte: adaptado de <http://www.sigmaaldrich.com>

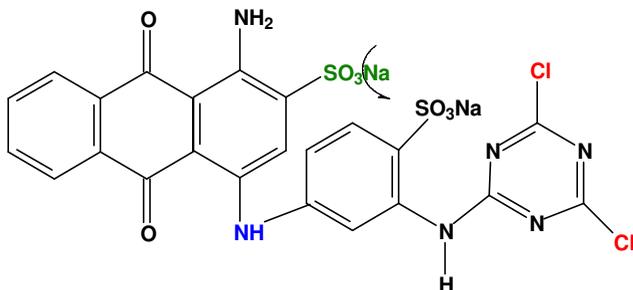


Figura 12 - Estrutura do corante reativo Azul 4, antraquinona, diclorotriazina.

Fonte: <http://www.pburch.net>

Tabela 2 - Características e propriedades dos corantes: RO16, RR120 e RB4

CORANTE	Cl	Mol [g/mol]	Grupos cromo- foros	Tipo	PUREZA [%]
RO16	17757	617,54	Monoazo	vinil sulfona	50
RR120	25810	1469,0	Diazo	Mono- cloro- triazina	60
RB4	61205	637,4	Antraqui- nona	Dicloro- triazina	35

Fonte: Adaptado de <http://www.sigmaldrich.com/chemistry.html>

Soluções

As seguintes soluções tampão foram usadas para ajustar o pH: tampão ácido acético/acetato de sódio foi utilizado para os valores de pH 3,0 e 6,0; tampão fosfato ácido de sódio/fosfato básico de sódio para pH 7,0; tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio foi utilizado para valores de pH 10 e 11.

Antes da preparação das soluções estoques e das curvas de calibração, foi realizada varredura na faixa de 400 a 700nm para obter o λ_{max} dos corantes reativos RO16, RR120 e RB4, bem como foi verificado o deslocamento do λ_{max} em função da variação do pH.

Soluções estoques de 2.000mg L^{-1} dos corantes foram preparadas para os estudos de adsorção e, a partir destas, soluções na faixa de concentração de 10 a 50mg L^{-1} foram usadas para construção das curvas de calibração de cada corante reativo. Através da curva de calibração, foi possível determinar a concentração dos corantes na solução após os experimentos de adsorção.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 400 a 4000cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr e empregando um espectrofotômetro Perkin Elmer PC IV-TF, modelo 16.

As análises de ATG foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo ATG 50 e em um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu, modelo DSC 50, respectivamente. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL min^{-1} . No ATG, a faixa de temperatura foi de 25 - 500°C , enquanto que, no DSC, foi de 25 - 350°C .

As análises de energia dispersiva de raios x (EDX) foram feitas no laboratório de materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina, para tanto utilizando-se um aparelho Philips, modelo XL 30, no qual as amostras foram previamente colocadas em estabes e recobertas com ouro.

A titulação condutimétrica das amostras foi realizada em um condutivímetro Metler MC226 e uma bureta automática Schott Gerat, modelo T80/20.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um Shaker Bath da Lab-Line, com agitação e temperatura controlada.

As medidas de absorbância para determinação da concentração dos corantes em solução foram feitas em espectrofotômetro UV-vis, da Micronal, modelo B542.

4.3 PREPARAÇÃO DO SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE QUITOSANA RETICULADO

A quitosana foi obtida da Purifarma S.A. (Brasil) com grau de desacetilação de 90%, 8% de água, conteúdo máximo de 1% de cinza e pH entre 7 e 9. O cloreto de glicidil trimetil amônio foi adquirido pela Fluka Biochemica (Switzerland).

Aproximadamente 20g de quitosana foram dissolvidas em 200mL de água destilada e a mistura foi levada ao aquecimento a 60°C, sob agitação. Foram adicionadas ao sistema, três porções de 15g/adicação de cloreto de glicidil trimetil amônio em intervalos de 2,5h. Após 24h de reação, sob as mesmas condições de aquecimento e agitação, o sistema foi deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente e o pH ajustado para 5,4 com ácido clorídrico. Com o objetivo de remover o cloreto de glicidil trimetil amônio que não reagiu, o produto da reação foi precipitado em acetona (LANG, 1997) e, em seguida, foi filtrado a vácuo. Para os procedimentos de secagem, o produto foi levado à estufa, modelo 315 SE (Fanem, Brasil), por 24h a 50°C. Na sequência, o material foi moído com grau e pistilo. Com objetivo de aumentar a resistência à dissolução em meio ácido e a resistência mecânica, aproximadamente, 25g de SQQ foram reticuladas com 25mL de glutaraldeído 25%, suspensos em 250mL de álcool etílico. O sistema foi agitado por 5h e, em seguida, filtrado a vácuo. A secagem do material foi realizada novamente em estufa a 50°C/24h. Após a secagem, o material foi moído em um moinho tipo WILLYE, modelo MA 48, com peneiras de 0,550mm acopladas.

Para aumentar a área superficial, o material foi liofilizado por 28h. Nitrogênio líquido, a aproximadamente -196°C, foi utilizado para auxiliar o processo de congelamento. Em seguida, 15,0 gramas do material foram moídas num moinho modelo MA10 e classificadas em peneiras de 0,212 a 0,053mm.

A Figura 13 mostra a estrutura do adsorvente obtido, sal de amônio quaternário de quitosana, SQQR.

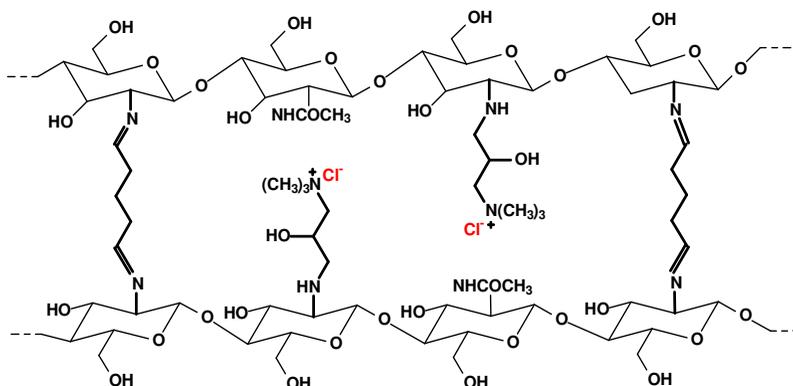


Figura 13 - Estrutura do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado.

Fonte: Spinelli (2004)

4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.4.1 Dependência do pH na adsorção

Amostras de 50mg de SQQR foram colocadas em erlenmeyer de 125mL. Ao conjunto, foram adicionadas 60mL de solução dos corantes reativos com concentração de 170mg L^{-1} . O pH foi ajustado de 3,4 a 9,2, adicionando 10mL de solução tampão (item 4.1.1). A seguir, as soluções foram transferidas para um Shaker a 25°C e sob agitação constante. A concentração dos corantes em solução foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis, empregando uma curva analítica. A quantidade adsorvida de corante foi determinada empregando a Equação 30:

$$\text{Eq.: 28. } q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (30)$$

onde, q , (mg g^{-1}), é a quantidade de íons adsorvidas no equilíbrio, C_i (mg L^{-1}) é a concentração inicial de íons em solução, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de corantes em solução no equilíbrio, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorbato.

4.4.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos corantes reativos foi realizada em erlenmeyers fechados contendo 100mg de adsorvente, 100mL de solução dos corantes reativos laranja 16, vermelho 120 e azul 4 nas concentrações de 500 e 1000mg L⁻¹, tamponadas em pH ótimo de adsorção, força iônica (μ) de 0,1mol L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 25°C, em um shaker. Alíquotas foram removidas em intervalos de tempo da parte superficial da solução após a decantação. As absorbâncias das soluções foram lidas nos λ_{max} de cada corante reativo, empregando espectrofotômetro UV-Vis para determinação da quantidade adsorvida de corante em função do tempo.

4.4.3 Isotermas de adsorção

Todos os experimentos de equilíbrio de adsorção usaram aproximadamente 50mg de adsorvente. A essa massa foram adicionadas 50mL de soluções dos corantes reativos RO16, RR120 e RB4, individualmente e em misturas. As amostras, tamponadas ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), foram colocadas em erlenmeyers fechados e mantidas sob agitação constante até atingir o equilíbrio de adsorção. As faixas de concentração e condições físicas utilizadas nestes experimentos estão apresentadas a seguir.

4.4.3.1 Isotermas de adsorção de corantes individuais

Previamente aos experimentos de adsorção em equilíbrio da mistura dos corantes reativos RO16, RR120 e RB4, otimizou-se o sistema através da obtenção de curvas de adsorção dos corantes em soluções individuais. Soluções dos corantes na faixa de concentração de 100 a 1000 mg L⁻¹, tamponadas (item 4.4.1) em pH igual a 4 e ($\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$), foram mantidas nas temperaturas de 25°C e 50°C.

4.4.3.2 Isotermas de adsorção em soluções ternárias

Após os experimentos de adsorção em equilíbrio dos corantes reativos RO16, RR120 e RB4 em soluções individuais, foram obtidas curvas de adsorção destes corantes a temperatura de 25°C, em soluções ternárias.

Soluções dos corantes na faixa de concentração de 40 a 340mg L⁻¹ foram tamponadas em pH igual a 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A absorvância para construção das isotermas obtidas por varredura, na faixa de 400 a 700nm, teve como objetivo observar o deslocamento do espectro na mistura dos três corantes e compará-lo com espectro do corante individual, uma vez que a concentração que foi obtida, usando a equação expandida para três termos, requer que o comportamento em mistura seja linear. Ou seja, que não haja interação entre os corantes e, ainda, que as condições experimentais sejam as mesmas daquelas aplicadas para os experimentos de adsorção dos corantes individuais (AL-DEGS et al., 2007).

4.4.3.3 Isoterma de adsorção dos corantes simulando um efluente têxtil

Uma solução (6,4mL) composta pela mistura de soluções de sulfato de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio (pH 12,4) foi adicionada a uma mistura das soluções dos corantes RO16, RR120 e RB4 nas concentrações de 40 a 340mg L⁻¹. Após os experimentos de equilíbrio, as soluções foram centrifugadas por 15 minutos a 4000rpm e alíquotas foram retiradas para determinação da concentração de corantes por espectrometria UV-Vis. A quantidade adsorvida em função da concentração foi determinada empregando a Equação 30:

4.4.4 **Dessorção dos corantes reativos**

Com objetivo de estudar a possibilidade de reciclagem do adsorvente, foram realizados estudos de dessorção. Os experimentos foram feitos em três etapas: adsorção, lixiviação e dessorção. Na etapa de adsorção, aproximadamente 50mg de adsorvente, SQQR, foram adicionados 50mL das soluções de concentração 100mg L⁻¹ dos corantes RO16 e RR120. As soluções, tamponadas em pH ótimo de adsorção e força iônica, μ , igual a 0,1mol L⁻¹ foram mantidas a 25°C sob agitação constante até atingir o equilíbrio de adsorção. O tempo de contato foi de acordo com a cinética de cada corante 2 e 56h, respectivamente. As soluções foram centrifugadas por 15 min. a 4000rpm e alíquotas foram retiradas para determinação da concentração de corantes por espectrometria UV-Vis.

Na lixiviação, o adsorvente foi lavado com água destilada, centrifugado 3 vezes (4000rpm por 5min) e a porção líquida transferida

para um balão de 100mL. Este passo foi repetido 4 vezes e, após a quarta lavagem, uma alíquota foi removida da fase líquida e a absorbância foi lida para determinar a quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente. A fase sólida carregada com o corante foi reservada para o processo de dessorção.

Na etapa de dessorção, o adsorvente com o corante adsorvido foi colocado em contato com soluções dos eluentes sob agitação constante, por um período de 3h, a 25°C. As soluções foram decantadas por 15 min., centrifugadas 3 vezes (4000rpm, por 5 min) e a absorbância foi lida. As soluções usadas para dessorver os corantes reativos RO16 e RR120 foram NaNO₃, CaCl₂, NaCl, sal grosso, HCl, e misturas de NaNO₃ e NaCl na razão 2:1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo cinco apresenta os resultados obtidos a partir dos dados experimentais e está subdividido nos subitens: preparação e caracterização do adsorvente, caracterização do corante e estudos de adsorção, incluindo estudos de dependência do pH, cinética, isothermas dos corantes individuais, isothermas dos corantes em soluções ternárias e isothermas dos corantes em soluções ternárias simulando um efluente têxtil e testes de dessorção com vários eluentes para reciclagem do adsorvente.

O sal quaternário obtido tinha uma aparência de gel, de cor amarelada e com odor característico de compostos de amônio. Após a secagem, moagem e reticulação com glutaraldeído, o sal adquiriu uma cor vermelho-tijolo e manteve o mesmo odor.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE RETICULADO

O sal quaternário de quitosana foi caracterizado através da análise de infravermelho, análise de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise termogravimétrica, titulação condutométrica, análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a reticulação com glutaraldeído. Os resultados obtidos destas análises serão discutidos a seguir nos itens subsequentes.

5.1.1 Análise de infravermelho

O espectro na região do IV do sal quaternário de quitosana é ilustrado na Figura 14. Os principais grupos característicos da quitosana são C-NH₂ da amina primária, - C-OH de álcool primário, - C=O originário da quitina (KIMURA, 1998; SPINELLI; LARANJEIRA; VALFREDO, 2004; SAKKAYAWONG; THIRAVETYAN; NAKBAPOTE, 2005; JUSTI, 2006).

As bandas obtidas no IV da quitosana e do novo material adsorvente foram muito similares, porém apresentaram pequenas diferenças que possibilitam a identificação do grupo quaternário inserido na quitosana. Comparando-se o espectro de infravermelho da quitosana e do novo material adsorvente, pôde-se perceber que ocorreu o surgimento de uma nova banda em 1482cm⁻¹, que é atribuída à

deformação angular assimétrica dos grupos metila do nitrogênio quaternário.

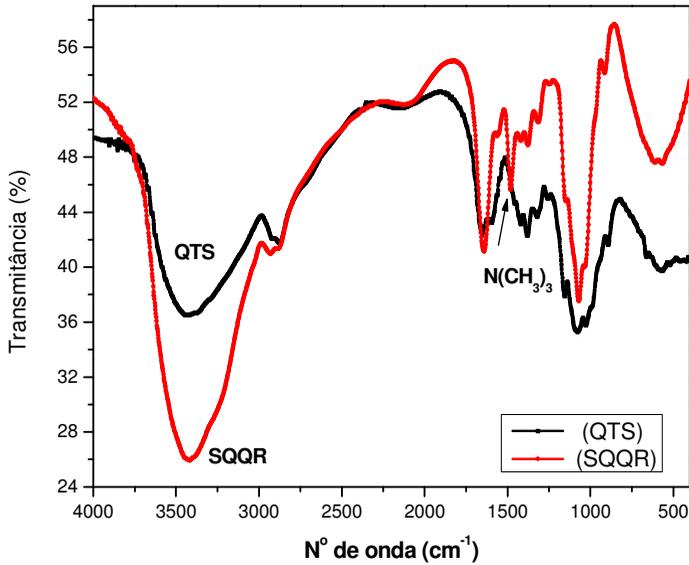


Figura 14 - Espectro de infravermelho do SQQR.
Fonte: Dados da Pesquisa.

5.1.2 Análise termogravimétrica

A análise de ATG permite acompanhar a perda de massa de uma amostra durante certo período de tempo, enquanto se varia a temperatura (EWING, 1978). O termograma da quitosana é mostrado na figura 15.

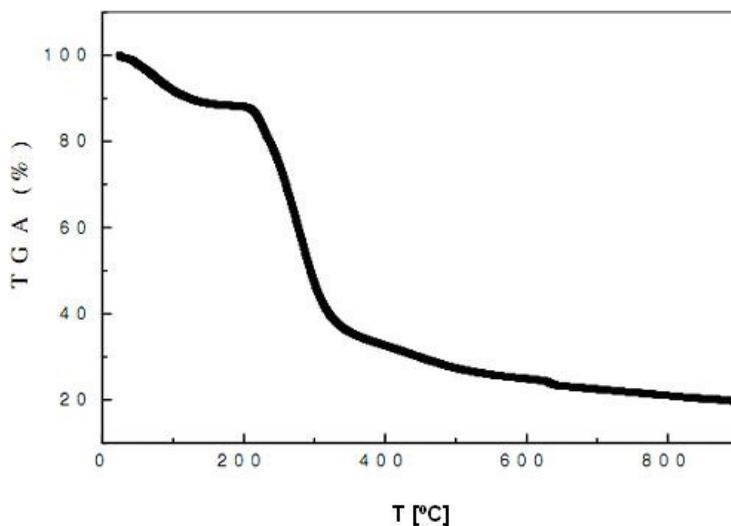


Figura 15 - Curvas de análise termogravimétrica da quitosana (SPINELLI et al., 2004).

Fonte: Dados da Pesquisa

No termograma, detectou-se que a temperatura de decomposição da quitosana foi de 326°C, correspondendo a uma perda de massa de 66,7% (SPINELLI et al., 2004). Este valor representa o ponto de máxima perda de massa do material polimérico e foi determinado pela curva da derivada do ATG (DATG).

O termograma do SQQ e SQR são demonstrados na Figura 16. Verificou-se que a temperatura de decomposição SQQ foi de 286,68°C, correspondendo a uma perda de massa de 50,04%. Enquanto, que o ATG do SQR apresentou um pico em 250,32°C, correspondendo a uma decomposição com uma perda de massa de 79,79%.

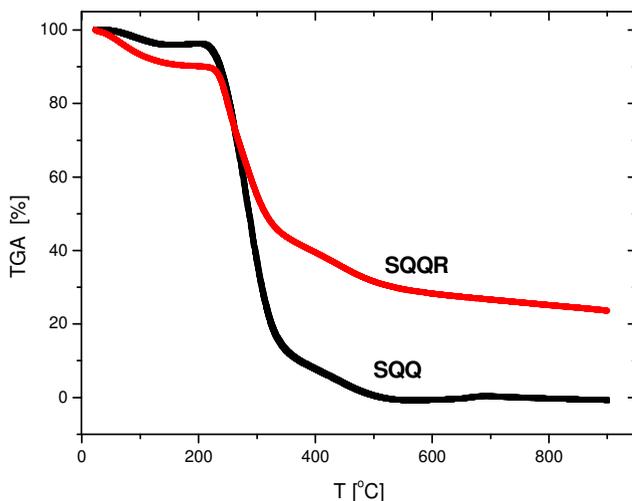


Figura 16 - Curvas de análise termogravimétrica do SQQ e do SQQR.
Fonte: Dados da Pesquisa

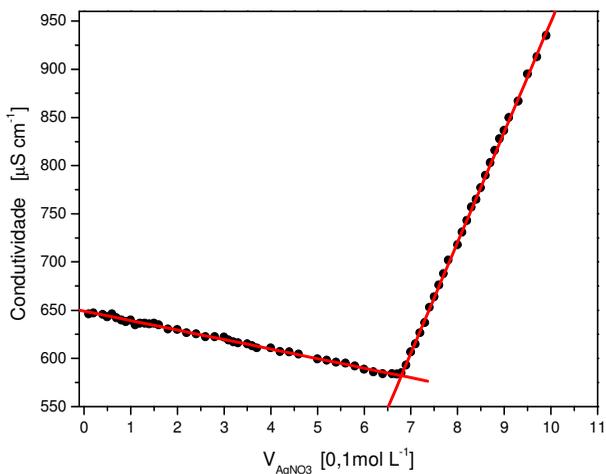
As temperaturas de degradação SQQ e do SQQR foram menores que a temperatura de degradação da quitosana pura, isto indica que o novo material adsorvente é menos estável termicamente, evidenciando uma diferença estrutural entre ambos. A diminuição da estabilidade térmica da quitosana modificada pode ser atribuída à introdução de novos grupos funcionais.

5.1.3 Titulação condutimétrica

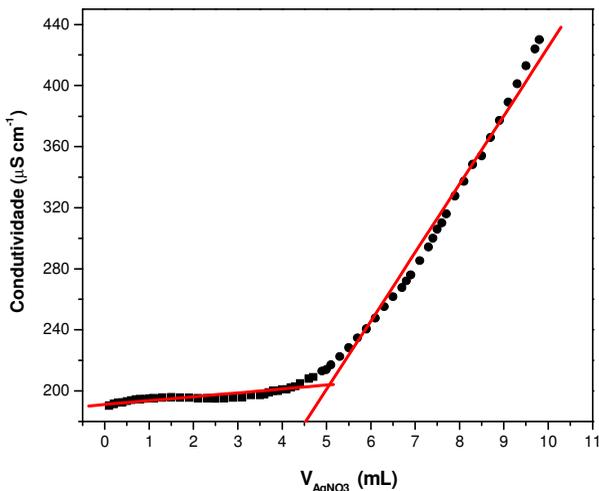
As Figuras 17 e 18 ilustram as titulações condutométricas das amostras do sal quaternário de quitosana não-reticulado e reticulado com solução padrão de AgNO_3 $0,100\text{mol L}^{-1}$.

A partir da média do volume gasto da solução padrão de AgNO_3 , foi possível determinar a quantidade de contra-íons cloretos presentes nos grupos quaternários, tanto do SQQ, como também os contra-íons cloretos do SQQR após a reticulação, e relacionar com os grupos quaternários imobilizados na quitosana.

Para a titulação do SQQ, foi gasto um volume médio de 6,8mL (triplicatas) de AgNO_3 , o que corresponde a 3,128mmol de grupos quaternários por grama de SQQ. Para o SQQR, o volume médio gasto de 4,98mL (triplicatas), correspondente a 2,291mmol grupos quaternário por grama de sal.



**Figura 17 - Titulação condutimétrica do SQQ pelo AgNO_3 0,1 mol L⁻¹.
Fonte: Dados da Pesquisa**



**Figura 18 - Titulação condutimétrica do SQQR pelo AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: Dados da Pesquisa**

5.1.4 Análise de energia dispersiva de raio x do sal quaternário de quitosana antes e após a reticulação

A análise por energia dispersiva de raios-x, comumente chamada de EDX, é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. É uma técnica não-destrutiva, onde os raios emitidos pela amostra são convertidos em cargas elétricas para a identificação da energia dos raios-X e consequentemente dos respectivos elementos presentes na amostra. Os espectros de EDX das amostras SQQ e SQQR estão ilustrados na Figura 19 (a) e (b).

Nestas figuras, observam-se picos que são atribuídos a átomos de cloro nas duas amostras analisadas. As porcentagens atômicas do cloro foram de 25,8% e 23,8%, respectivamente. A partir da análise EDX, confirmou-se a formação do novo material adsorvente, complementando os estudos de caracterização por IV, ATG e titulação condutimétrica.

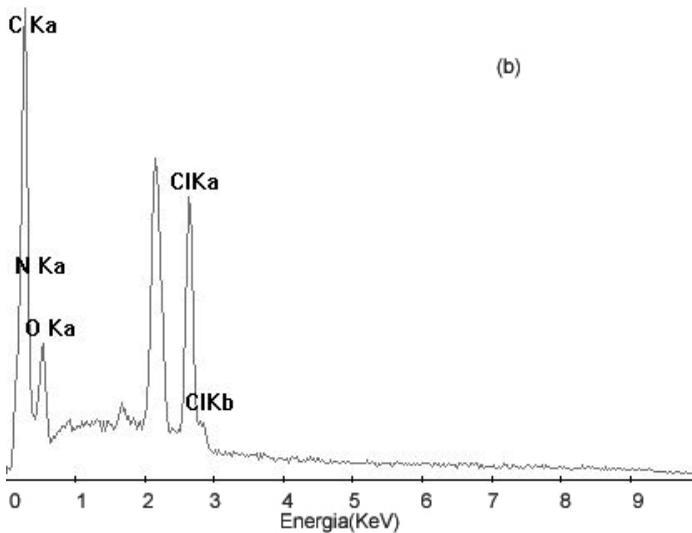
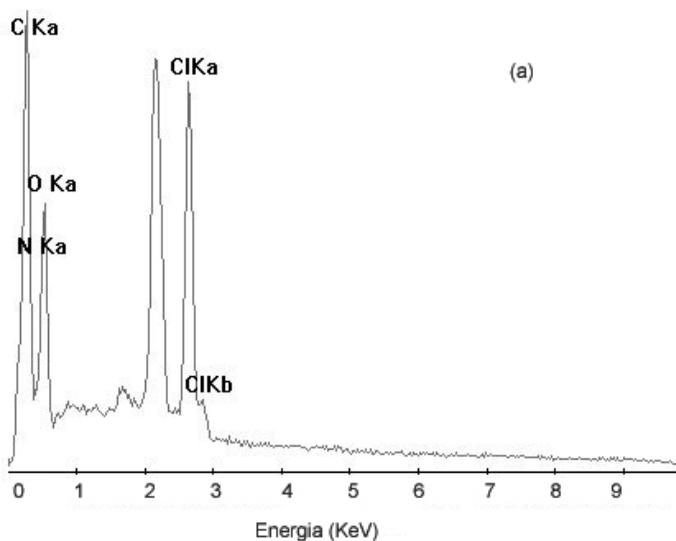


Figura 19 - Análise de energia dispersiva de energia de raio x: (A) do sal de amônio quaternário de quitosana (SQQ) e (B) do sal de amônio quaternário reticulado (SQQR).

Fonte: Dados da Pesquisa

5.1.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 20 e 21 exibem as estruturas micrografadas do SQQ e SQQR por microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser observada a ausência de poros na superfície.

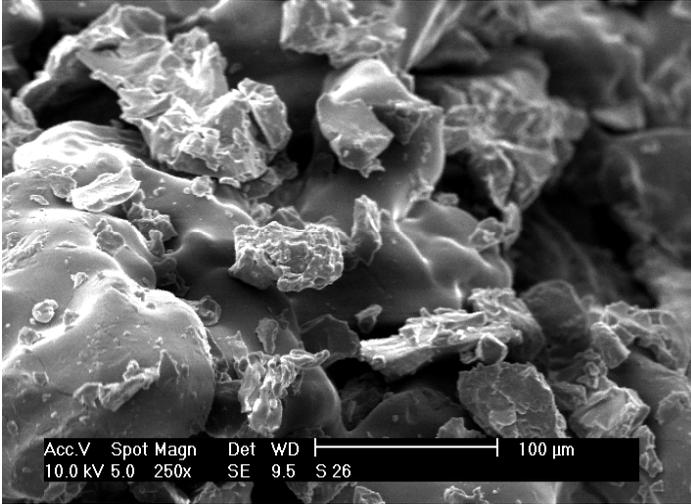


Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do SQQ.
Fonte: Dados da Pesquisa

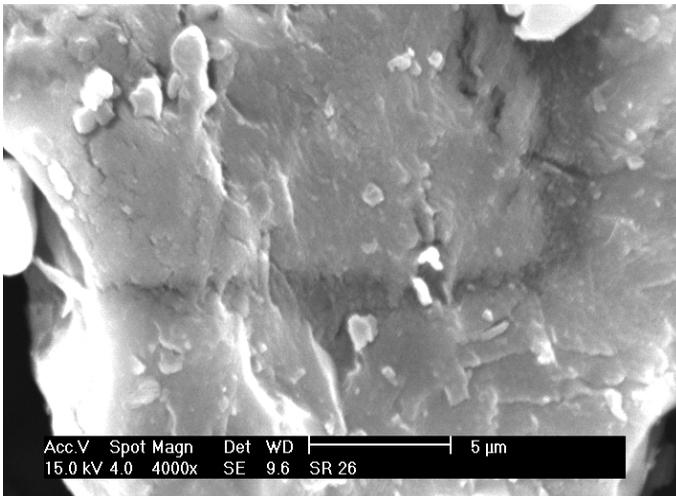


Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) SQQR.
Fonte: Dados da Pesquisa

5.2 DETERMINAÇÃO DO λ_{MAX} DOS CORANTES

Os corantes selecionados para este trabalho são comumente usados em banhos de tingimento na indústria têxtil e são considerados contaminantes nos efluentes, após o processo de tingimento das fibras. A Figura 22 mostra que o λ_{max} medido de cada corante foi 495, 512 e 604nm e a intensidade do pico de absorvância não variou com pH. Isto significa que não foi necessário ajustar o pH antes das medidas de absorvâncias.

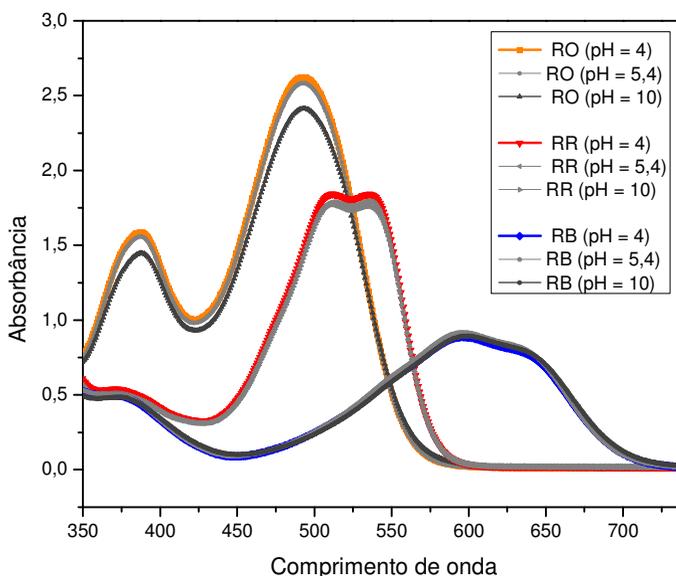


Figura 22 - Espectro dos corantes RO16, RR120 e RB4, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4; 5,4 \text{ e } 10$.

Fonte: Dados da Pesquisa

5.2.1 Construção das curvas analíticas das soluções ternárias

Para os experimentos de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4, em soluções individuais e ternárias, foram construídas curvas de calibração de concentração de corante (C_{corante}) versus a absorvância (Abs.) das soluções, sendo que para adsorção dos corantes em misturas,

a absorvância para construção das isotermas foi lida nos $\lambda_{\text{máximo}}$ de cada corante e no mesmo $\lambda_{\text{máximo}}$ foi lido a absorvância dos outros dois corantes (Equação 31).

$$\text{Eq.: 29. } \begin{aligned} A(\lambda_1) &= \epsilon_1 \cdot C_{RO}(\lambda_1) + \epsilon_2 \cdot C_{RR}(\lambda_1) + \epsilon_3 \cdot C_{RB}(\lambda_1) \\ A(\lambda_2) &= \epsilon_1 \cdot C_{RO}(\lambda_2) + \epsilon_2 \cdot C_{RR}(\lambda_2) + \epsilon_3 \cdot C_{RB}(\lambda_2) \\ A(\lambda_3) &= \epsilon_1 \cdot C_{RO}(\lambda_3) + \epsilon_2 \cdot C_{RR}(\lambda_3) + \epsilon_3 \cdot C_{RB}(\lambda_3) \end{aligned} \quad (31)$$

onde ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 representa os coeficiente de absorvidade da curvas de calibração do corante sozinho.

As Figuras 23, 24 e 25 indicam as curvas de calibração para os corantes RO16, RR120 e RB4 em soluções ternárias, medidos em 495, 512 e 604nm e correspondem ao pico de absorvância máxima do corante RO16, RR120 e RB4, respectivamente.

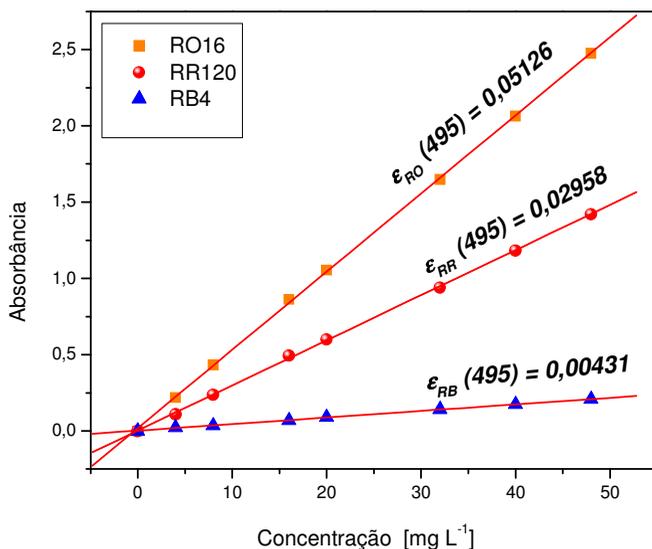


Figura 23 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{max} 495.

Fonte: Dados da Pesquisa

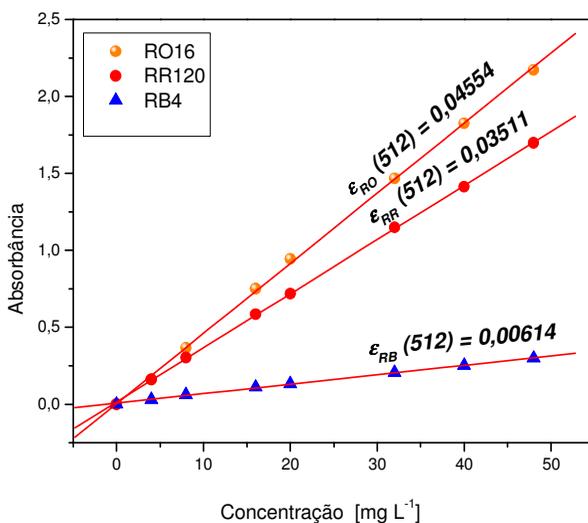


Figura 24 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{max} 512.

Fonte: Dados da Pesquisa

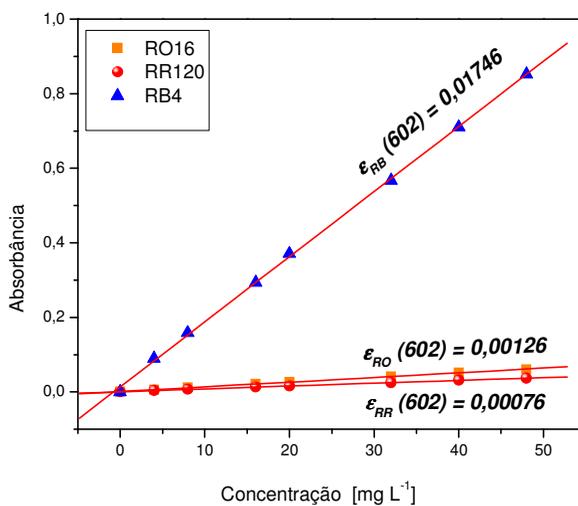


Figura 25 - Curva de calibração dos corantes RO16, RR120 e RB4 lido no λ_{max} 602.

Fonte: Dados da Pesquisa

A substituição dos valores de ε_1 obtidos das calibrações fornece as equações lineares expandidas para 3 termos (Equação 32):

$$\begin{aligned} \text{Eq.: 30. } A_{(495)} &= 0,05126.C_{RO} + 0,02958.C_{RR} + 0,00431.C_{RB} \\ A_{(512)} &= 0,04554.C_{RO} + 0,03511.C_{RR} + 0,00614.C_{RB} \\ A_{(602)} &= 0,00126.C_{RO} + 0,00076.C_{RR} + 0,01746.C_{RB} \end{aligned} \quad (32)$$

onde Abs é a absorvância dos corantes medidas no comprimento de onda de 495, 512 e 602nm. C_{RO} , C_{RR} e C_{RB} é a concentração de equilíbrio dos corantes RO16, RR120 e RB4, medidos na fase líquida (mg L^{-1}).

A concentração de cada corante na mistura ternária foi obtida usando o aplicativo Maple 10 (Waterloo Maple Inc.). Com os dados de concentração de equilíbrio, foi possível construir as isotermas para cada corante, e delas pôde-se extrair os parâmetros de cada isoterma.

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Dependência do pH na adsorção

Os corantes reativos empregados neste trabalho são corantes aniônicos e foram fornecidos na forma sódica, enquanto o adsorvente sintetizado (SQQR) possui como sítio principal de adsorção o grupo quaternário $-R_3N^+Cl^-$, considerado um grupo fortemente básico, tendo íons cloretos como contra íons. Portanto, o principal mecanismo de adsorção entre os corantes e o SQQR esperado era uma interação iônica entre os grupos sulfonatos (SO_3^-) dos corantes e os sítios $-R_3N^+$ do SQQR. A Figura 26 ilustra o comportamento do adsorvente em função do pH das soluções dos corantes.

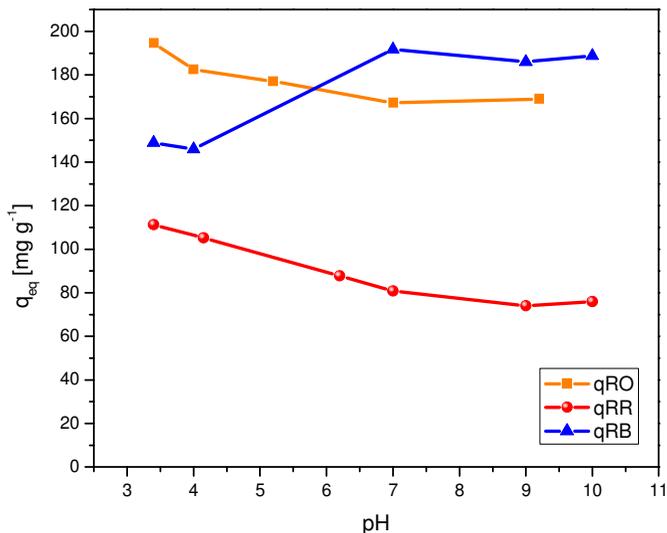


Figura 26 - Quantidade de corante RO16, RR120 e RB4 adsorvido a diferentes valores de pH.

Fonte: Dados da Pesquisa

O perfil das curvas em função do pH revela que a quantidade de corante adsorvida em função do pH teve uma ligeira diminuição da adsorção com a elevação do pH para os corantes RO e RR, enquanto para o corante RB houve um discreto aumento na adsorção com o aumento do pH da solução. O perfil esperado das curvas era que a adsorção fosse independente do pH em função do adsorvente possuir um grupo derivado de uma base forte. No entanto, foi observada uma ligeira variação da adsorção com o pH da solução. Possivelmente, alguns grupos aminos remanescentes e outros grupos do adsorvente contribuem também pela não-constância da adsorção em função do pH.

Estudos realizados com microesferas de quitosana reticulada e o corante reativo laranja 16 têm mostrado que a adsorção é dependente do pH (KIMURA, 1999, 2000; KIMURA; LARANJEIRA; FÁVERE, 2002). Em $\text{pH} < 3$, a quitosana está completamente protonada e a adsorção é atribuída principalmente à interação iônica entre os grupos protonados do polímero ($-\text{NH}_3^+$) e os grupos sulfonatos do corante ($-\text{SO}_3^-$), enquanto, em meio alcalino, a adsorção diminui em função da

cadeia polimérica não estar positivamente carregada e não poder interagir com as cargas negativas do corante.

A quantidade adsorvida dos corantes RB4 e RO16 foi praticamente as mesmas e ligeiramente maiores em relação ao corante RR120. Os valores de capacidade de adsorção mais baixos para o corante RR120 podem ser atribuídos ao efeito estérico, em função do tamanho e disposição planar desta molécula e maior dificuldade de interagir com os sítios de adsorção do adsorvente.

As Figuras 27, 28 e 29 ilustram a interação entre o adsorvente (SQQR) e o corante RO16, RR120 e RB4.

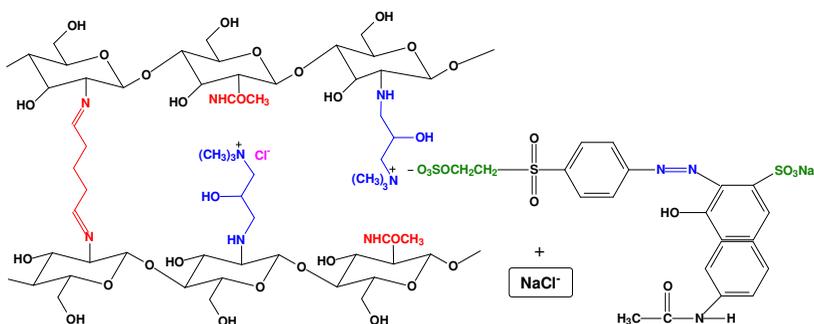


Figura 27 - Interação entre SQQR/ RO16 nas condições experimentais.
Fonte: Dados da Pesquisa

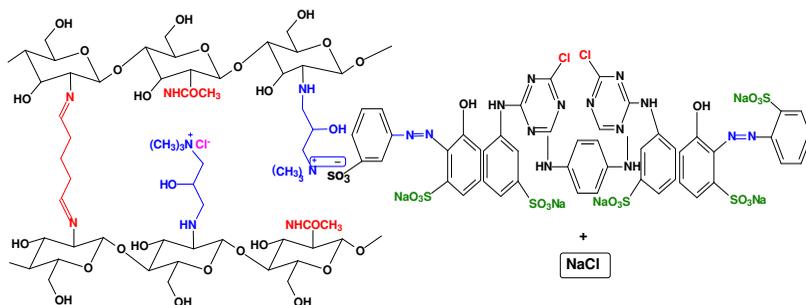


Figura 28 - Interação entre SQQR/ RR120 nas condições experimentais.
Fonte: Dados da Pesquisa

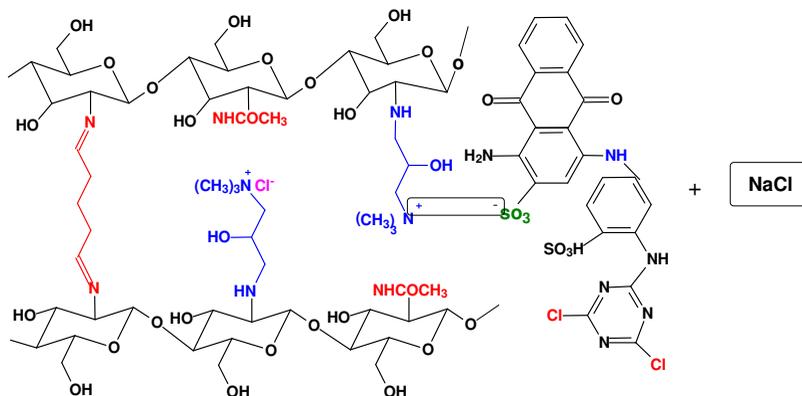


Figura 29 - Interações entre SQQR/RB4 nas condições experimentais.
Fonte: Dados da Pesquisa

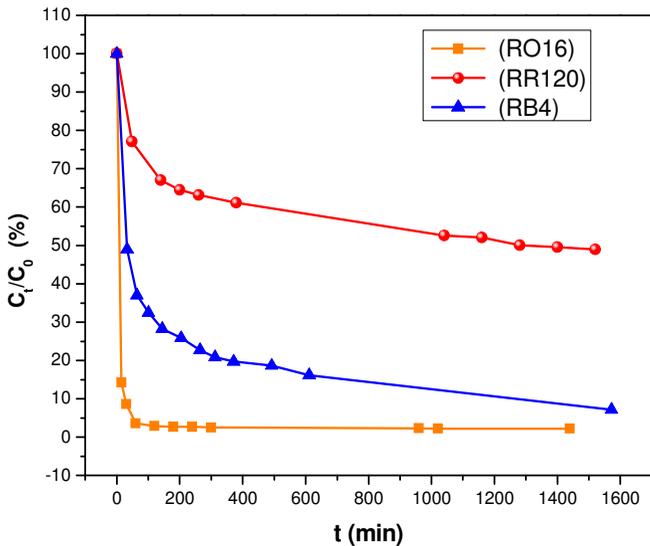
5.3.2 Cinética de adsorção

A concentração dos corantes é diferente nas plantas de tratamento de efluentes, portanto é importante se estudar o efeito da concentração inicial na velocidade de adsorção (GOLDER; SAMANTA; RAY, 2006). Os experimentos foram conduzidos empregando duas concentrações de corantes reativos, 500mg L^{-1} e 1000mg L^{-1} .

Os experimentos de cinética tiveram como objetivo encontrar o tempo em que ocorre o equilíbrio de adsorção e avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Dois modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais: o modelo de pseudo primeira-ordem e o pseudo segunda-ordem.

A Figura 30 indica a variação da concentração da fase líquida (C_t/C_0) da solução de concentração 500mg L^{-1} dos corantes RO16, RR120 e RB4 em função do tempo de contato com o adsorvente, C_t e C_0 correspondem à concentração do corante num tempo t e a concentração inicial, respectivamente.

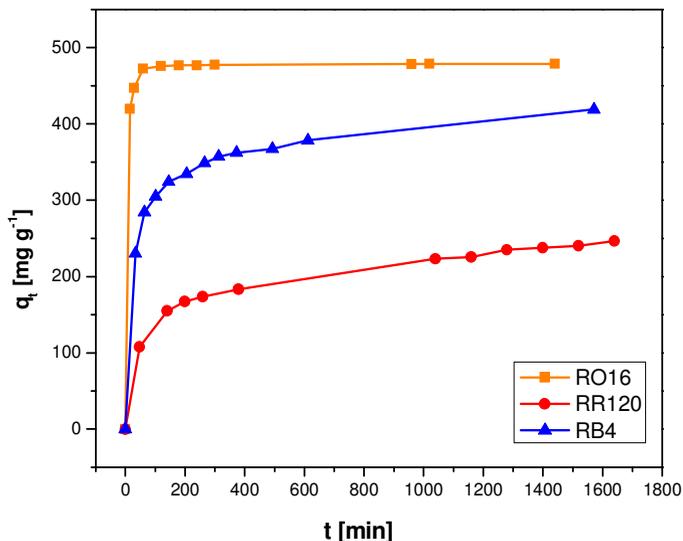
A curva cinética mostra que o equilíbrio de adsorção foi alcançado muito rapidamente para o corante RO (aproximadamente 2h), permanecendo constante até o fim do experimento (24h). Para o corante RR, já era esperada uma cinética mais lenta em função da geometria estrutural do corante, que é mais volumoso. O tempo de equilíbrio para este corante foi de aproximadamente 56h.



**Figura 30 - Variação da concentração da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$.
Fonte: Dados da Pesquisa**

Na Figura 31, elucida-se a quantidade dos corantes adsorvida pelo sal quaternário de quitosana em função do tempo. Para avaliar o mecanismo que controla o processo, modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram testados e a validade foi verificada pelas

equações destes modelos. Uma boa correlação dos dados cinéticos comprova o possível mecanismo cinético de adsorção na fase sólida.



**Figura 31 - Quantidade de corantes adsorvida da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
Fonte: Dados da Pesquisa**

As linearizações empregando o modelo de pseudo primeira-ordem são ilustradas na Figura 32.

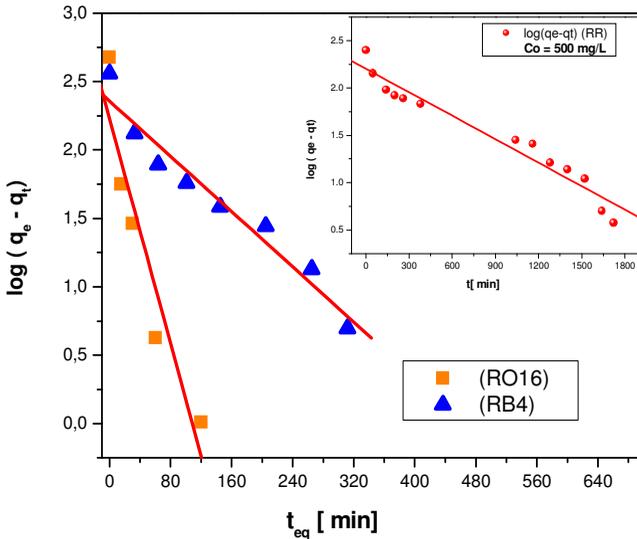


Figura 32 - Modelo de cinética de primeira ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$.

Fonte: Dados da Pesquisa

As Equações 33, 34 e 35 representam a linearização do modelo de cinética de pseudo primeira-ordem.

$$\text{Eq.: 31. RO16: } Y = 2,18 - 1,61 \cdot 10^{-2} \cdot X \quad (R^2 = 0,810) \quad (33)$$

$$\text{Eq.: 32. RB4: } Y = 2,36 - 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 0,954) \quad (34)$$

$$\text{Eq.: 33. RR120: } Y = 2,20 - 6,70 \cdot 10^{-4} \cdot X \quad (R^2 = 0,961) \quad (35)$$

As linearizações empregando o modelo de pseudo segunda-ordem são apresentadas na Figura 33. O gráfico forneceu excelente linearidade. Comparando os valores experimentais (RO16, RB4 e RR120) de q_e ($q_e = 476, 362$ e 258 mg g^{-1}) com os valores obtidos do coeficiente angular da reta ($q_e = 485, 385$ e 265 mg g^{-1}) mostraram boa concordância, com desvios de 2,1; 6,2 e 2,7 %, respectivamente. Os

valores iniciais da velocidade de adsorção encontrados foram 216; 15,5 e 1,99mg (g min)⁻¹ para solução dos corantes RO16, RR120 e RB4, respectivamente. Estes resultados mostraram que a velocidade de adsorção do corante RO16 foi significativamente maior que os corantes RR120 e RB4.

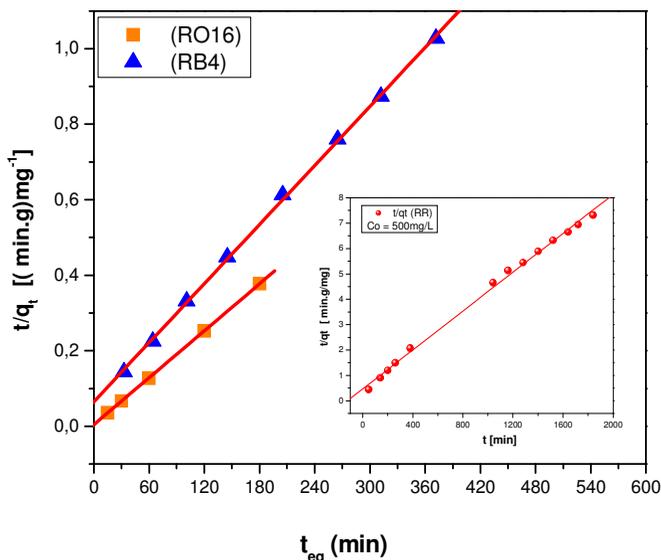


Figura 33 - Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ\text{C}$.

Fonte: Dados da Pesquisa

As Equações 36, 37 e 38 representam a linearização do modelo de cinética de pseudo segunda-ordem

$$\text{Eq.: 34. RO16: } Y = 4,6 \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 1,000) \quad (36)$$

$$\text{Eq.: 35. RB4: } Y = 6,5 \cdot 10^{-2} + 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 0,999) \quad (37)$$

$$\text{Eq.: 36. RR120: } Y = 5,0 \cdot 10^{-1} + 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 0,996) \quad (38)$$

A tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo sal quaternário de quitosana (SQQR) empregando os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

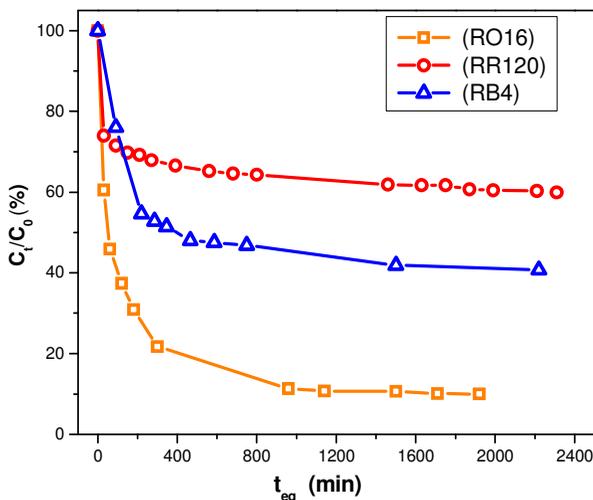
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo SQQR empregando os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem

Corante	pseudo primeira-ordem				pseudo segunda-ordem			
	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	$q_{e, \text{calc}}$ (mg g^{-1})	R^2	$k_2 \text{ g}$ ($\text{mg min})^{-1}$)	$q_{e, \text{calc}}$ (mg g^{-1})	$H \text{ mg}$ ($\text{g min})^{-1}$)	R^2
RO	475,6	0,0372	151,8	0,810	9,19E-4	485,4	216	1,000
RR	258,4	0,00154	157,7	0,961	2,82E-5	265,3	1,99	0,996
RB	362,3	0,0116	228,0	0,954	1,04E-4	384,6	15,5	0,999

Fonte: Dados da Pesquisa

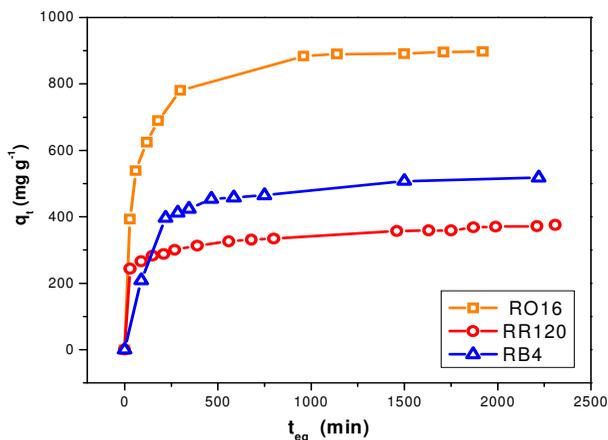
Para estudar o efeito da concentração na velocidade de adsorção foi testada a concentração de 1000 mg L^{-1} dos corantes e comparado com o estudo anterior.

A Figura 34 mostra a variação da quantidade adsorvida dos corantes em função do tempo de contato com o adsorvente. Foi observado também, neste experimento, que o equilíbrio de adsorção dos corantes reativos tiveram praticamente o mesmo perfil e o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 10h.



**Figura 34 - Variação da concentração da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ \text{C}$.
Fonte: Dados da Pesquisa**

Pela Figura 35, evidencia-se a variação da quantidade adsorvida dos corantes em função do tempo de contato com o adsorvente.



**Figura 35 - Quantidade de corantes adsorvida da solução dos corantes RO16, RR120 e RB4 função do tempo, $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25^\circ \text{C}$.
Fonte: Dados da Pesquisa**

O modelo de pseudo primeira-ordem forneceu as linearizações ilustradas na Figura 36.

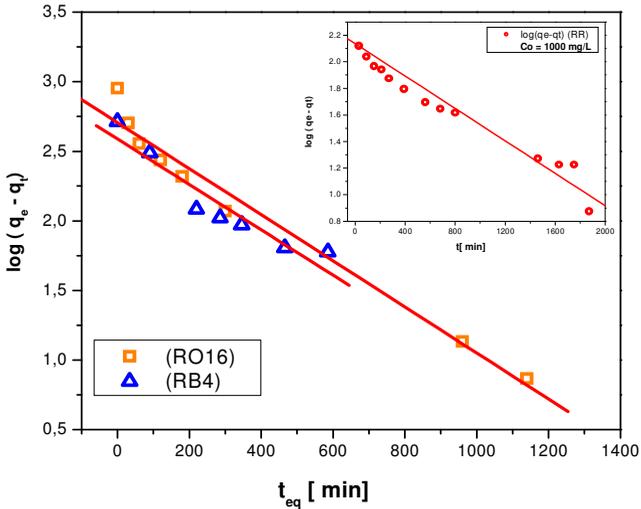


Figura 36 - Modelo de cinética de primeira ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 1000 \text{ mgL}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
Fonte: Dados da Pesquisa

Observa-se, pelos valores dos coeficientes de correlação, que a aplicação deste modelo não forneceu o melhor ajuste e os valores de “ q_e ” experimentais em relação “ q_e ” calculados dos corantes RO16, RB4 e RR120 apresentaram desvios de 43, 21 e 62%, respectivamente.

As Equações 39, 40 e 41 representam a linearização do modelo de cinética de pseudo segunda-ordem.

$$\text{Eq.: 37. RO16 : } Y = 2,70 - 1,60 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 0,974) \quad (39)$$

$$\text{Eq.: 38. RB4 : } Y = 2,75 - 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot X \quad (R^2 = 0,960) \quad (40)$$

$$\text{Eq.: 39. RR120 : } Y = 2,15 - 8,10 \cdot 10^{-4} \cdot X \quad (R^2 = 0,845) \quad (41)$$

O modelo de pseudo segunda-ordem, apresentou as seguintes linearizações (Figura 37)

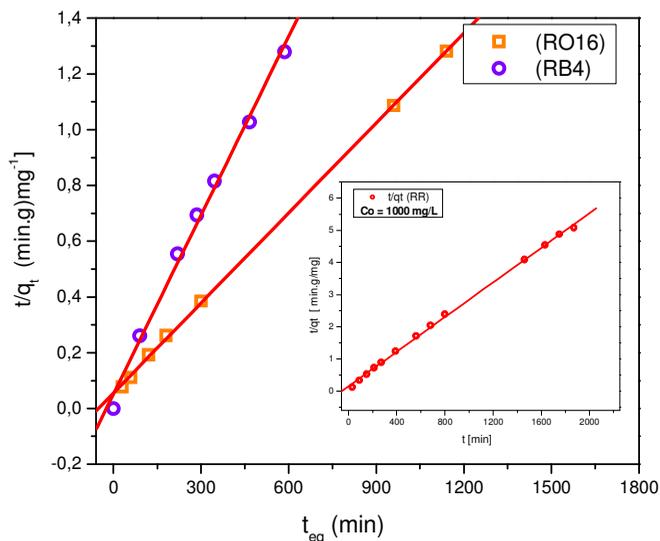


Figura 37 - Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem dos corantes RO16, RR120 e RB4. $C_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{adsorvente}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{solução}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 4$ ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $T_{\text{sistema}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Dados da Pesquisa

As Equações 42, 43 e 44 representam a linearização do modelo de cinética de pseudo segunda-ordem.

Eq.: 40. RO16 : $Y = 4,4 \cdot 10^{-2} + 1,10 \cdot 10^{-3} \cdot X$ ($R^2 = 0,998$) (42)

Eq.: 41. RB4 : $Y = 1,15 \cdot 10^{-1} + 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot X$ ($R^2 = 0,969$) (43)

Eq.: 42. RR120 : $Y = 1,56 \cdot 10^{-1} + 2,70 \cdot 10^{-3} \cdot X$ ($R^2 = 0,998$) (44)

Detectou-se, na cinética de adsorção da solução de concentração de 1000 mg L^{-1} , que o melhor ajuste dos dados foi obtido empregando o modelo de pseudo segunda-ordem (Tabela 4). Os valores experimentais de q_e para os três corantes (RO16, RB4 e RR120) foram 890 , 458 e 368 mg g^{-1} e estes valores foram comparados com os valores obtidos de q_e experimentalmente ($q_e = 917$, 500 e 373 mg g^{-1}). Os

desvios foram 3,1; 9,1 e 1,3% e os valores iniciais da velocidade de adsorção encontrados foram 22; 8,70 e 6,40mg (g min)⁻¹, respectivamente.

Na Tabela 4, estão indicados os parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo sal quaternário de quitosana (SQQR), empregando os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, C_o =1000mg L⁻¹.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes RO, RR e RB pelo SQQR empregando os modelos de pseudoprimera-ordem e pseudo segunda-ordem

Coran- te	pseudo primeira-ordem				pseudo segunda-ordem			
	q _{e, exp.} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e, calc.} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ g (mg min) ⁻¹	q _{e, calc.} (mg g ⁻¹)	h mg (gmin) ⁻¹	R ²
RO	890,0	0,00373	504,2	0,974	2,70E-5	917,4	22,7	0,998
RR	368,3	0,00186	140,0	0,845	4,59E-5	373,1	6,40	0,998
RB	458,1	0,00949	555,9	0,960	3,48E-5	500,0	8,69	0,969

Fonte: Dados da Pesquisa

Comparando-se os resultados de cinética para as concentrações de 500 (Figura 30) e 1000mg L⁻¹ (Figura 34) dos corantes RO16, RR120 e RB4, foi observado que em 30 min foi removido 92; 50 e 16% e 42, 10 e 25%, respectivamente.

A maior remoção dos corantes RO16 e RB4, empregando a concentração inicial de 500mg L⁻¹, pode ser atribuída a uma maior quantidade de sítios disponíveis no adsorvente. O corante RR120 apresenta remoções praticamente iguais nas duas concentrações iniciais e isto pode ser atribuído à estrutura molecular do RR120, com um impedimento estérico maior para alcançar os sítios de adsorção.

5.3.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é fundamental para o entendimento do mecanismo de adsorção. Informações importantes em relação a como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida, quando o

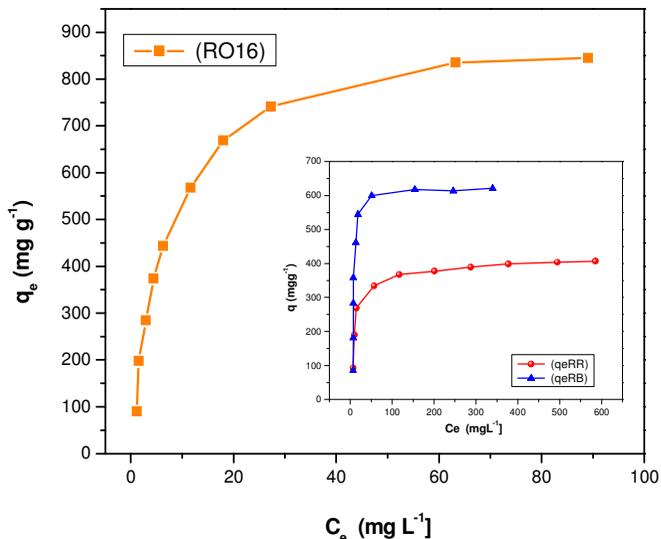
equilíbrio é alcançado, podem ser interpretadas baseando-se na isoterma de adsorção.

Para otimizar um projeto de um sistema de adsorção de um corante é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. A capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser obtida pela medida da isoterma de adsorção dos corantes no adsorvente (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2009).

Para interpretação dos dados de adsorção foram empregados os modelos de isotermas Langmuir, Freundlich, linear e de Dubinin-Radushkevich. A isoterma de Langmuir considera a superfície do adsorvente com sítios idênticos em termos de energia, ou seja, considera superfície do adsorvente homogênea, enquanto que a isoterma de Freundlich é aplicada à superfície heterogênea (UOZOMI et al., 1998). A isoterma de Dubinin-Radushkevich analisa se adsorção entre os corantes é de natureza física ou química (RUTHVEN, 1984; THIRUPATHI et al., 2007; FEO et al., 2007; QUINTELAS et al., 2009).

5.3.3.1 Isotermas de adsorção de corantes individuais

Para verificar a influência da temperatura na adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 individuais, adsorvidos pelo sal de quitosana quaternário, os experimentos de equilíbrio foram realizados em duas temperaturas, 25°C e 50°C. As isotermas realizadas a 25°C são apresentadas na Figura 38.



**Figura 38 - Isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4 ($\mu=0,1$ mol L⁻¹), 25°C.
Fonte: Dados da Pesquisa**

Foi observada que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do corante na solução devido à saturação progressiva da monocamada para os 3 sistemas. As isothermas do RO16, RR120 e RB4 têm a forma retangular porque a capacidade de adsorção “ q_e ” dependeu da concentração inicial do corante nas concentrações iniciais mais baixas. A partir da saturação da monocamada, a capacidade de adsorção não dependeu da concentração inicial do corante na solução, indicando que ocorreu uma afinidade forte entre as moléculas do corante e os sítios na superfície do adsorvente. A diferença entre quantidade adsorvida do corante RO16 em relação aos corantes RR120 e RB4 pode ser atribuída à geometria do corante (vinil sulfona), o qual teve um menor impedimento estérico para ser adsorvido na superfície do adsorvente e, conseqüentemente, comprometeu um número maior de sítios para ser adsorvido. Como era de se esperar, o corante RR120 teve uma menor adsorção em função do tamanho de sua molécula.

A Figura 39 mostra as isothermas realizadas a 50°C.

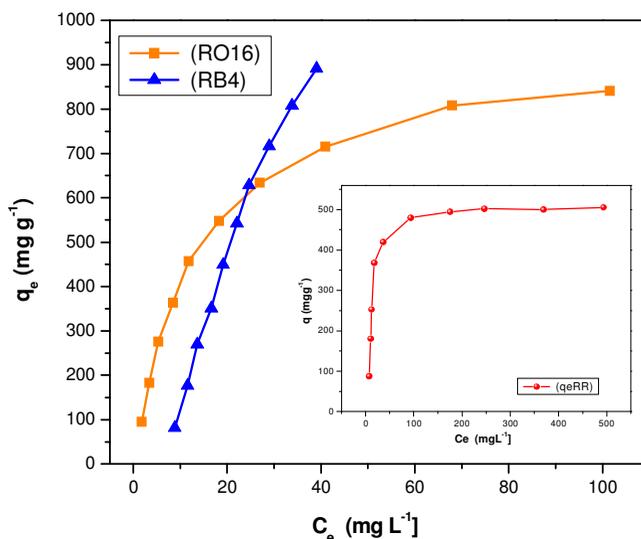


Figura 39 - Isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4,0 ($\mu=0,1\text{mol L}^{-1}$), 50°C.
Fonte: Dados da Pesquisa

Os resultados mostram que a temperatura tem uma influência significativa na adsorção dos corantes RR120 e RB4, indicando que o aumento da temperatura melhora a mobilidade destes íons em solução, diminui o impedimento estérico com o aumento do “inchamento” do adsorvente e, por conseguinte, aumenta o número de sítios de adsorção.

Os dados experimentais de adsorção foram analisados segundo os modelos de isoterma linear, de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich. As Equações 27 e 28 são as mais empregadas em estudos de adsorção em solução e a Equação 29 analisa se a adsorção entre os corantes é de natureza física ou química. As Figuras 40 e 41 ilustram as linearizações.

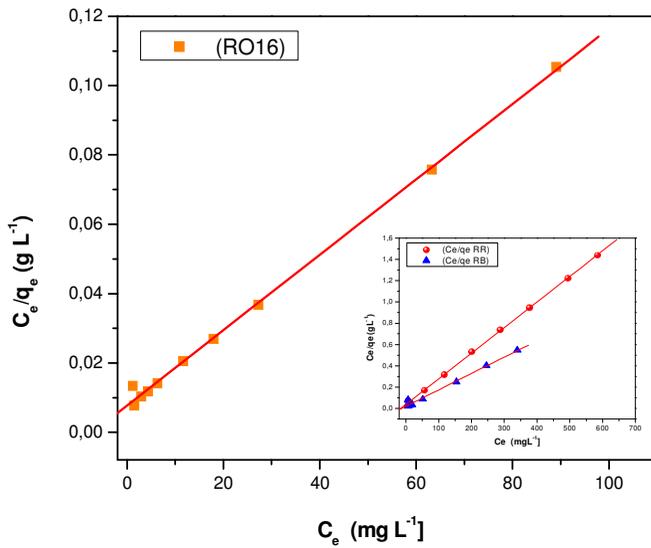


Figura 40 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C.

Fonte: Dados da Pesquisa

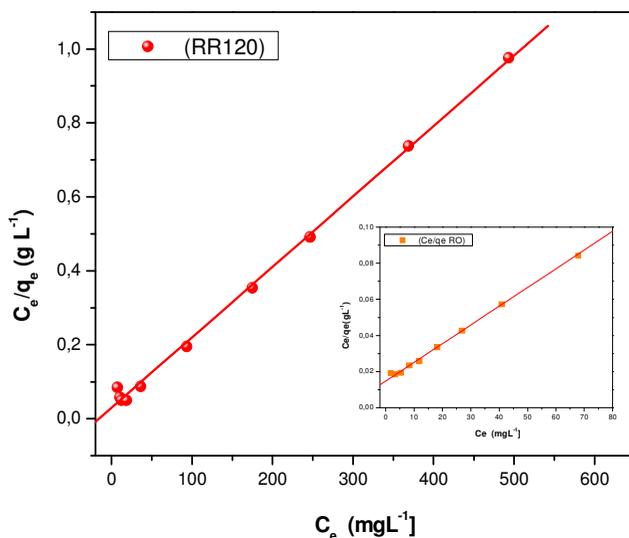


Figura 41 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16 e RR120: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol}^{-1}$), 50°C.
Fonte: Dados da Pesquisa

Os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich são apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6.

Tabela 5 - Parâmetros de adsorção determinados pela equação, de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25 °C

Cor.	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich	
	q_m mg g ⁻¹	K_L g mg ⁻¹	R^2	K_F g mg ⁻¹	b_F	R^2	E Kj mol ⁻¹	R^2
RO	909	0,159	1,000	208	0,35	0,928	12,2	0,881
RR	415	0,065	1,000	100	0,24	0,742	15,8	0,774
RB	637	0,138	0,999	160	0,16	0,864	13,9	0,532

Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 6 - Parâmetros de adsorção determinados pela equação, de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 50°C

	Linear		Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich	
Cor.	KD	r^2	q_m mg g ⁻¹	K_L g mg ⁻¹	R^2	K_F g mg ⁻¹	b_F	R^2	E KJmol ⁻¹	R^2
RO	-	-	962	0,073	1,000	135,4	0,44	0,933	11,2	0,944
RR	-	-	518	0,092	0,999	158,1	0,21	0,729	14,1	0,706
RB	27,3	0,975	-735		0,403	4,144	1,5	0,941	6,45	0,950

Fonte: Dados da Pesquisa

Baseado nos coeficientes de correlação, R^2 , a adsorção dos corantes reativos pelo SQQR, para o sistema contendo uma espécie, correlacionou bem com todas as isotermas estudadas.

Na temperatura de 25°C, baseado na isoterma de Langmuir, os valores de q_m , na qual representa a capacidade máxima de adsorção dos corantes em monocamada, foram muito maiores para o RO e RB do que para o corante RR. No entanto, a constante de Langmuir, que está relacionada com a afinidade dos sítios de ligação, mostrou que os sítios tinham uma maior afinidade pelo corante RO.

Baseado na isoterma de Freundlich, a capacidade de adsorção, K_F obtida para o corante RO foi maior do que o valor obtido para os corantes RR e RB. Para os três corantes o valor de b_F que representa uma adsorção favorável, foi menor que 1, indicando uma boa intensidade de adsorção. Este parâmetro está relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície e quanto menor o valor de b_F maior heterogeneidade da superfície, e um valor próximo da unidade indica uma superfície relativamente com sítios de ligação mais homogêneos (CHEN et al., 2007).

Em relação à isoterma de Dubini-Radushkevich, a energia (E) obtida na adsorção dos corantes reativos foram maiores do que 8 kJ mol^{-1} (12,2; 15,8 e $13,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), indicando que o processo de adsorção foi predominantemente um processo de quimissorção para os corantes RO e RB. A capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente determinado pelo melhor ajuste experimental dos dados, isoterma de Langmuir, foi de 909, 637 e 415mg de corante (RO16, RB4

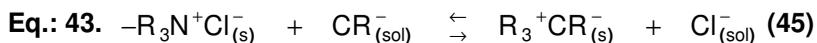
e RR120) por grama de adsorvente e a constante de Langmuir foi de 0,159; 0,138 e 0,065L mg⁻¹, respectivamente a 25°C. Sendo que a ordem de afinidade dos corantes pelo sítio de adsorção do adsorvente foi: RO16 > RB4 > RR120.

Na temperatura de 50°C, o melhor ajuste foi obtido com a isoterma de Langmuir para os corantes RO16 e RR120; com uma capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente de 961 e 518mg g⁻¹ e a constante de Langmuir foi de 0,073 e 0,092L mg⁻¹, respectivamente. No entanto, para o corante RB4 o melhor ajuste obtido foi empregando a isoterma linear com constante distribuição, K_D, de 27,3L g⁻¹. A temperatura proporcionou um aumento na adsorção dos corantes RO16 e RB4 de 5,7% e 24,8%.

As quantidades de corante RO16, RB4 e RR120 adsorvidas na temperatura de 25°C e 50°C foram calculadas em mmol g⁻¹ para avaliar a fração de sítios ocupados pelos corantes na superfície do adsorvente (item 5.3.3.2).

5.3.3.2 Fração de superfície ocupada

Considerando que o mecanismo de adsorção é de troca iônica e pode ser representado pela equação química:



onde, “s” representa a fase sólida e “sol” representa a solução

A fração de superfície ocupada pelo íon CR⁻ a partir do deslocamento do íon cloreto para solução é dada pela Equação 46:

$$\text{Eq.: 44. } \theta_{CR^-} = \frac{N}{N_0} \quad (46)$$

onde θ_{CR^-} representa a fração de superfície ocupada pelo corante na fase sólida, N₀ é a quantidade de íon Cl⁻ trocável por grama de adsorvente (2,29mmol g⁻¹) determinado por titulação condutométrica e N é a quantidade de corante adsorvido mmol g⁻¹, que foi determinado experimentalmente a partir da capacidade máxima de adsorção do corante pelo adsorvente empregando a isoterma de Langmuir. Os valores calculados para 25°C foram 1,47; 1,00 e 0,28mmol g⁻¹ a qual representa uma fração de ocupação dos sítios de adsorção no adsorvente de 64,3; 43,6 e 12,3% (RO16, RB4 e RR120) e para 50°C foram 1,56 e

$0,35\text{mmol g}^{-1}$, a qual representa uma fração de ocupação dos sítios de adsorção no adsorvente de 68 e 15,4% (RO16 e RR120).

5.3.3.3 Isotermas de adsorção para soluções ternárias

A Figura 42 ilustra o espectro de absorção dos corantes em soluções ternárias na faixa de 400 a 700nm, a 25°C e pH igual a 4, antes e após o processo de adsorção.

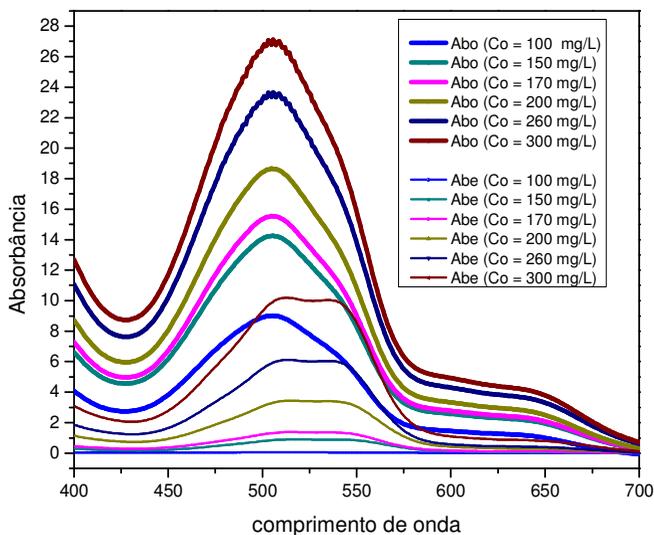


Figura 42 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C .

Fonte: Dados da Pesquisa

A Figura 42 demonstra a ocorrência de um pico de absorbância máxima em 506nm antes do processo de adsorção. Após a adsorção, ocorre um deslocamento do λ_{max} para 512 e 537nm, característico do espectro obtido do corante RR120 individual. Estes picos de absorbância máxima dentro da região visível do RR120 sugere que essa espécie deu uma maior contribuição para a cor púrpura da solução antes e após a adsorção. Aparentemente, as soluções se comportaram de forma similar quanto à tonalidade, isto é tanto no processo de diluição para

compor a faixa de concentração de 100 a 340mg L⁻¹, como também, após o processo de adsorção, onde se conclui que houve diminuição das tonalidades das soluções. Isto pôde ser verificado através das leituras de absorbância e é bastante importante para aplicar a equações lineares de três termos, uma vez que não ocorre interação entre os corantes.

Após a análise da não-interatividade dos corantes, experimentos de equilíbrio na condição de misturas foram analisados em pH4 e em pH 12,4. As Isotermas dos corantes reativos em adsorção competitivas em pH 4 são ilustradas na Figura 43.

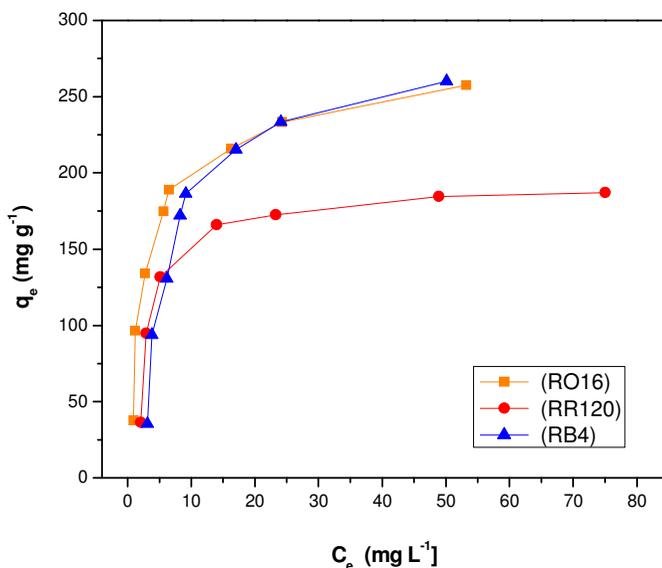


Figura 43 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu=0,1 \text{ mol}^{-1}$), 25°C.

Fonte: Dados da Pesquisa

Foi observada uma redução significativa da quantidade adsorvida, principalmente para os corantes RO16 e RB4. Esta diminuição na adsorção pode ser atribuída à competição dos corantes pelos sítios de adsorção.

Na Figura 44, indicam-se as linearizações empregando as isotermas de Langmuir. Os cálculos dos parâmetros das isotermas são apresentados na Tabela 7.

Todos corantes tiveram melhor ajuste dos dados experimentais empregando a isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente (RB4, RO16 e RR120) foi de 298, 272 e 201 mg g⁻¹.

A diferença na capacidade máxima de adsorção é atribuída à adsorção competitiva dos três corantes pelos sítios de adsorção do adsorvente. A menor adsorção do corante RR120 é devida ao tamanho e estrutura química deste corante, que tem maior dificuldade de acessar os sítios de adsorção em função do impedimento estérico. O valor de q_m para adsorção de RO16 e RB4 foi quase similar e significativamente menor do que para as duas espécies em sistema contendo um simples corante.

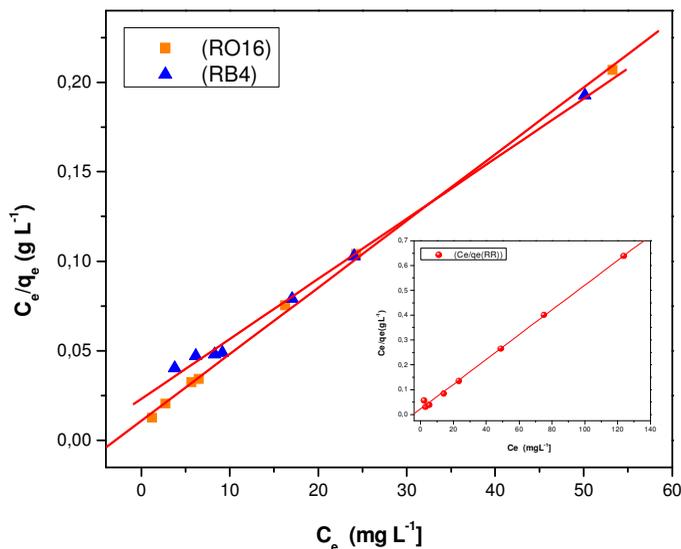


Figura 44 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas: pH 4 ($\mu = 0,1 \text{ mol}^{-1}$), 25°C.

Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 7 - Parâmetros de adsorção, equação de Langmuir, pH 4 ($\mu=0,1\text{mol L}^{-1}$), 25°C

Langmuir					
Corante	q_m mg g^{-1}	q_m mol g^{-1}	K_L g mg^{-1}	θ %	R^2
RO	272	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,283	19,3	0,997
RR	201	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,221	6,00	0,998
RB	298	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,146	20,4	0,996

Fonte: Dados da Pesquisa

Isotermas de adsorção dos corantes reativos em adsorção competitiva e simulando um efluente têxtil (pH = 12,4) foram investigadas. A Figura 45 ilustra as isotermas neste sistema e a Figura 46 mostra as linearizações usando o modelo de isoterma de Langmuir.

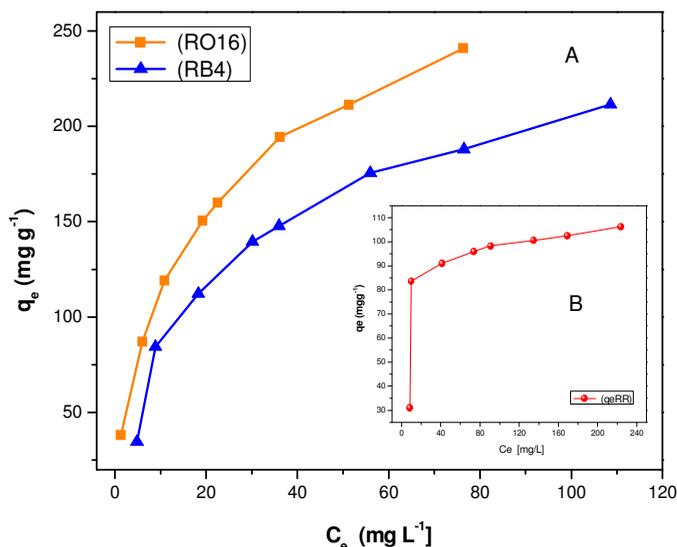


Figura 45 - Isoterma de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em uma solução simulando um efluente têxtil, pH 12,4; 25 °C.

Fonte: Dados da Pesquisa

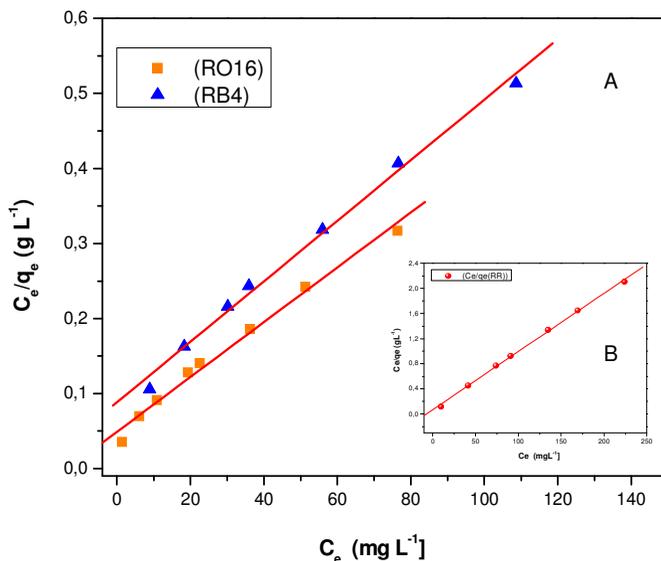


Figura 46 - Linearização da equação de Langmuir das isotermas de adsorção dos corantes RO16, RR120 e RB4 em misturas : pH 12,4 ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 25°C.

Fonte: Dados da Pesquisa

A isoterma de Langmuir forneceu melhor ajuste dos dados experimentais de todos os corantes. A capacidade máxima de saturação do adsorvente foi de 274, 256 e 111 $mg g^{-1}$ e a constante de Langmuir foi de 0,074; 0,040 e 0,084 $g mg^{-1}$ dos corantes RO16, RB4 e RR120, respectivamente. A quantidade de corante adsorvida, em $mol g^{-1}$, foi $4,4 \cdot 10^{-4}$; $4,0 \cdot 10^{-4}$ e $7,6 \cdot 10^{-5}$, respectivamente.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros determinados pela equação linear das isotermas de Langmuir. Foi observada que a capacidade máxima de saturação da monocamada não teve uma variação muito significativa da adsorção quando comparada com o pH 4,0 dos sistemas anteriores.

Tabela 8 - Parâmetros de adsorção, equação Langmuir: pH 12,4 ($\mu=0,1$ mol L⁻¹), 25°C

Langmuir					
Corante	q_m mg g ⁻¹	q_m mol g ⁻¹	K_L g mg ⁻¹	θ %	R^2
RO	274	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,074	19,4	0,988
RR	111	$7,6 \cdot 10^{-5}$	0,084	3,3	0,995
RB	256	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,040	18	0,989

Fonte: Dados da Pesquisa

Isto vem corroborar que o adsorvente sendo um sal quaternário apresenta como sítio de adsorção uma carga positiva e esta é quase independente do pH. Kimura et al. (1999) fizeram o mesmo estudo em pH alcalino empregando a quitosana e verificaram que adsorção praticamente não ocorria neste pH. Neste sentido, a modificação da quitosana com a introdução de um grupo quaternário traz como grande vantagem a este adsorvente a independência da adsorção com o pH da solução. Este parâmetro é extremamente relevante para remoção de corantes de efluentes têxteis, haja vista que diminui o número de etapas no processo remoção dos corantes reativos, pois não necessita de uma correção do pH da solução.

5.3.4 Dessorção dos corantes reativos

O estudo de dessorção dos corantes do adsorvente é importante para que o adsorvente possa ser empregado novamente no processo de adsorção. Os experimentos foram conduzidos com vários eluentes usando diferentes concentrações de NaNO₃, NaCl, CaCl₂ e NaNO₃:NaCl.

Os resultados dos experimentos de dessorção do corante reativo RO16 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Dessorção física e química do corante RO16

RO/Eluente	C ^{El.} (mol L ⁻¹)	Ads. (%)	Dess. física (%)	Não dess. (%)	Dess. química (%)	Dess. total (%)
NaNO ₃	3	98,6	0,881	14,1	85,9	86,8
NaNO ₃ :NaCl	2 : 1	98,6	0,903	16,5	83,5	84,4
NaNO ₃	2	98,8	0,769	24,4	75,6	76,4
CaCl ₂	2	98,6	0,814	27,9	72,1	73,0
CaCl ₂	1	98,8	0,791	29,4	70,6	71,4
NaCl	2	98,8	0,791	34,7	65,3	66,1
NaCl _G	2	98,6	0,903	44,0	56,0	56,9
NaNO ₃	1	98,8	0,183	49,6	50,4	50,6
NaCl _{PA}	1	98,8	0,183	60,0	40,0	40,2
NaNO ₃	0,1	99,1	0,943	94,1	5,90	6,85
NaCl	0,1	99,1	0,810	94,9	5,10	5,91

Fonte: Dados da Pesquisa

Nota: G = sal grosso, PA = sal (NaCl) puro

A melhor condição de desorção foi empregando NaNO₃ 3,0mol L⁻¹ com uma porcentagem total de desorção de 86,8%. Porém, bons resultados também foram observados na utilização de outros eluentes.

A Tabela 10 apresenta os resultados dos experimentos de desorção do corante reativo RR120. A melhor condição de desorção do corante reativo RR120 foi empregando NaNO₃ 3,0mol L⁻¹, com uma porcentagem total de desorção de 58,8%.

Tabela 10 - Dessorção física e química do corante RR120

RR/ Eluente	CEluente (mol L ⁻¹)	Ads. (%)	Dess. física (%)	Não dess. (%)	Dess. química (%)	Dess. Total (%)
NaNO3	3	99,1	0,172	41,3	58,7	58,8
NaNO3	2	99,4	0,057	48,4	51,6	51,7
NaCl G	2	98,8	0,172	65,9	34,1	34,2
NaCl PA	2	99,4	0,836	89,0	11,0	11,9
NaNO3:N aCl	2 : 1	98,2	0,758	89,5	10,5	11,2
CaCl2	2	98,5	0,347	92,1	7,86	8,21
CaCl2	1	97,9	0,320	92,4	7,61	7,93
NaNO3	1	98,5	2,060	95,1	4,94	7,00
NaCIPA	1	98,5	1,850	95,7	4,34	6,19

Fonte: Dados da Pesquisa

Nota: G = sal grosso, PA = sal (NaCl) puro

Os experimentos de dessorção com os eletrólitos derivados de ácidos e bases fortes não interferem no pH da solução, e prova que o mecanismo de adsorção entre os corantes e o adsorvente é de natureza iônica entre a carga positiva do SQQR e a carga negativa do grupo solubilizante ($-\text{SO}_3^-$) do corante.

Analisando-se os resultados apresentados, verifica-se que houve uma diminuição de ambos os corantes adsorvidos nas condições estudadas, a dessorção do corante foi de acima de 50% em uma única etapa.

Observa-se, também, bons resultados na dessorção de ambos os corantes utilizando-se sal grosso, uma vez este composto é utilizado, na prática, devido ao baixo custo comparado a outras substâncias.

Os resultados indicaram que os corantes podem ser recuperados com boas possibilidades de reutilização.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da remoção dos corantes RO16, RR120 e RB4 através do processo de adsorção utilizando sal quaternário de quitosana reticulada como adsorvente. O sal preparado foi caracterizado comprovando as modificações químicas realizadas na quitosana.

O espectro IV do sal quaternário mostrou que um pico em 1482cm^{-1} está relacionado ao nitrogênio quaternário introduzido na matriz polimérica da quitosana. Este grupo também é evidenciado pelo espectro de EDX do sal quaternário de quitosana através da porcentagens atômica do íon cloreto (23,8%). Outra comprovação da modificação química foi a análise condutimétrica que forneceu 2,291mmol, grupos quaternário, por grama de sal reticulado.

Os experimentos de dependência de pH mostraram que a quantidade de corante adsorvida em função do pH se manteve praticamente constante em toda faixa de pH estudada. Os valores da capacidade de adsorção mais baixos para o corante RR120 podem ser atribuídos ao efeito estérico bastante nítido, em função do tamanho e disposição planar da molécula deste corante, que teve maior dificuldade de se acessar o sítio do adsorvente.

Dois modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo que o melhor foi o modelo de pseudo segunda-ordem.

Experimentos de equilíbrio dos corantes reativos, conduzidos individualmente e em condições competitivas, foram melhor interpretados com o modelo de isoterma de Langmuir, exceto para corante reativo RB4 individualmente, a 50°C , que teve um comportamento linear. A capacidade máxima de adsorção dos corantes RO16, RB4 e RR120 em soluções individuais forneceu excelentes capacidades máximas de saturação da monocamada, q_m , (909, 613 e 415mg g^{-1}), e a diferença entre os valores foi atribuída a características das moléculas dos corantes.

Os valores da energia livre, obtidos a partir da análise do modelo de isoterma de Dubinin-Raduhskevich, indicaram que o processo de adsorção predominante foi um processo de quimiossorção.

O aumento de temperatura aumentou a capacidade máxima de adsorção, assim, melhorando a acessibilidade dos corantes pelos sítios de adsorção e comprovando que temperaturas mais altas promovem uma maior velocidade das moléculas do adsorbato devido ao aumento da solubilidade do corante.

A melhor condição encontrada para a dessorção do RO16 e RR120 foi empregando como eluente NaNO_3 3mol L^{-1} , a qual mostrou uma dessorção de 86,8% e 58,7, respectivamente. Os experimentos de dessorção evidenciaram uma quimiossorção, sendo que o principal mecanismo de adsorção foi por troca iônica dos íons cloreto do adsorvente pelos corantes reativos aniônicos da solução.

Considerando que a indústria têxtil emprega o sulfato de sódio para aumentar a fixação do corante na fibra celulósica do tecido e visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros que diferentes quantidades de sulfato de sódio sejam adicionadas à solução desses corantes. Também, que seja feito um estudo do uso de sal quaternário de quitosana para adsorção em coluna de leito fixo. Desta forma, será necessária a realização de um estudo da resistência mecânica do adsorvente para poder usá-lo de forma eficiente em uma coluna.

Este trabalho mostrou que o sal quaternário de quitosana, SQQR, pode ser uma boa alternativa para remover corantes reativos de efluentes têxteis independente do pH do meio.

REFERÊNCIAS

AKKAYA, G.; UZUN, I.; GÜZEL, F. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 168-177, 2007.

AL-DEGS, Y. et al. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 163-167, 2007.

AL-DURI, B.; MCKAY, G. Prediction of binary components isotherm adsorption on heterogeneous surfaces. **J. Chem. Tech. Biotechnology**, v. 55, p. 345-352, 1992.

ALÉM SOBRINHO, P.; FERREIRA FILHO, S. S. Aspectos cinéticos envolvidos no processo de absorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. Foz do Iguaçu. **Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo: ABES, 1997.

ALLEN, S.J.; MCKAY G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 322-333, 2004.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N.S.; RAJ, D.S.S.D. Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies - a review. **Environmental Science Biotechnology**, v. 4, p. 245-273, 2005.

ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application: **Textile Chemist and Colorist**, v. 24, n. 5, p. 31-36, 1992.

BABEL, S. B.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal Hazardous. Materials**, v. B 97, p. 219, 2003.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BASSO, M.C.; CORELLA, E. G.; CUKIERMANN, A. L. **Ind Eng. Chem. Res**, v. 41, p. 180, 2002.

BASTIAN, E. Y. O.; SANTOS, M. S.; FERRARI, L. R. Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria Têxtil. São Paulo, **CETESB**, 2 ed. p. 42, 2001.

BASTOS, A. L. A. Modelo de apoio à seleção de Produtos para fabricação baseado na performance ambiental e nos objetivos estratégicos da organização. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BAXTER, A.; DILLON, M.; TAYLOR, K. D. pH-Sensitive hidrogels composed of chitosan and polyacrilamide-preparation and properties. In. **J. Biol. Macromol**, v.14, p. 166-169, 1992.

BOUSHEW, A., SHEN, X., EDYVEAN, R. G. J. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials: **War. Res**, v. 31, p. 2084-2092, 1997.

MOSS G.; MOSS, M. **BRASIL DAS ÁGUAS**. Disponível em: <<http://www.brasildasaguas.com.br/brasildasaguas/importanciaagua.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2009.

BROWN, M.A.; VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity: **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 23, p. 249, 1993.

CARLIELL, C. M. **Biological Degradation Of Azo Dyes In An Anaerobic System**. Master Of Science In Engineering - In The Department Of Chemical Engineering, University Of Natal. Pollution Research Group Department Of Chemical Engineering University Of Natal Durban Dec., 1993.

CESTARI, A. R. et al. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads: The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 380-386, 2004.

_____. Multiple adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. **Journal of Colloid and Interface Science**, 292, p. 363-372, 2005.

_____. The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. **J. Hazard. Materials**, v. 160, p. 337-343, 2008.

CHANG, M.; JUANG, R. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and active clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 18-25, 2004.

CHANG, M.; JUANG, R. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 269, p. 35-46, 2005.

CHASSARY, P.; VINCENT, T.; GUIBAL. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. **E. React. Funct. Polim.**, v. 60, p. 137, 2004.

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

CHIOU, M.; HO, P.; LI, H. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. B93, p. 233-248, 2002.

_____. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, p. 1095–1105, 2003.

_____. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 69-84, 2004.

CHIOU, M.; CHUANG, G. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 62, p. 731-740, 2006.

CHO, I-Y.; ZOH, K-D. Photocatalytic degradation of azo dye (*Reactive Red 120*) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 533-543, 2007.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, p. 57-71, 1999.

COLOUR Index Society og Dyers and Colourist and American Association of Textiles Chemists and Colourists. USA, 1971.

CRINI, G. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 193-195, 2003.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 2005.

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

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 90, p. 135-224, 2001.

DELVAL, F. et al. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 79-92, 2002.

ERGOROV, V. V. et al. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. **Talanta**, v. 63, 2004.

EVANS, J. R. et al. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. **Water Research**, v. 36, p. 3219, 2002.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1978.

FEO, J. C. et al. Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains. **Water Research**, v. 41, p. 531-542, 2007.

FORGACS, E.; TIBOR, C.; GYULA, O. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FU, L. et al. Comment on “The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 851-854, 2008.

FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE (FATMA). **Portaria Intersetorial nº 01/92** que aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental. 1992. Disponível em: <<http://www.fatma.sc.gov.br>. Acesso em: 17 janeiro de 2009.

FURLAN, L.; de FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Adsorption of calcium ions by graft copolymer of acrylic on biopolymer chitin. **Polymer**, vol. 37, nº.5, 843-846, 1996.

GOLDER, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent - Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 107-115, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, 2000.

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

GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 744-756, 2006.

HARRY, S. The theory of coloration of textiles. In: A. Johnson, Editor, Thermodynamics of dye adsorption, **Society of Dyers and Colorists**, 1989.

HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Sorption Potential of Haro River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution. **Appl Radiat. Isot.**, v. 47, p. 467-471, 1996.

HENDRICKX, I.; BOARDMAN, G. D. Pollution Prevention Studies In The textile Wet Processing Industry. **Department of Civil Engineering**, Blacksburg, Virginia, May 1995.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOON, L. S.; HUDSON, S. M. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivate with a fiber-reactive group. **Carbohydrate Research**, v. 339, 2004.

HSIEN, T. Y.; RORRER, G. L. Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: Kinetic, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, V. 36, p. 3631-3638, 1997.

INOUE, K.; YOSHIZUKA, K. O. K. **Anal. Chim. Acta.** v. 388, p. 209, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Relação das Atividades Potencialmente Poluidoras e/ou Utilizadoras de Recursos Ambientais**, 2000. Disponível em: <<http://www.Ibamapr.hpg.Ig.com.br>>. Acesso em: 15 mar. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Lista de atividades industriais / comerciais potencialmente contaminadoras do solo e águas subterrâneas. Projeto CETESB-GTZ**, 1999. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 12 fev. 2009.

JUANG, R.L.; TSENG, F.C.; WU; LEE, S.H. Adsorption Behavior of Reactives Dyes from Aquous Solutions on Chitosan. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 70, p. 391-399, 1997.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Solute adsorption and enzyme immobilization on chitosan beads prepared from shrimp shell wastes. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 187-193, 2001.

_____. Use of chemically modified chitosan beads for sorption and enzyme immobilization. **Advances in Enviromental Research**, v. 6, p. 171-177, 2002.

JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes do biopolímero quitosana - equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

KAO, C.M. et al. Regulating color textile wastewater by 3/32 wavelength ADMI methods Taiwan. **Chemosphere** 44, 1055-1063, 2001.

KIM T. Y.; CHO, S. Y. Adsorption Equilibria of Reactive Dye onto Highly Polyaminated Porous Chitosan Beads. **Korean J. Chem. Eng.**, 22(5), 691-696, 2005.

KIMURA, I. Y. **Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. 1998. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 51-57, 1999.

_____. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo orange 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, p. 1161-1166, 2000.

_____. Adequacy of isotherm adsorption of black 5 reactive dye for crosslinked chitosan microspheres. **Acta Scientiarum**, 23, 1313 -1317, 2001.

KIMURA, I. Y. Remoção de Corantes Reativos contendo Grupos Vinilsulfona e Triazina por Adsorção e Coagulação/Floculação com Quitosana. 2001. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2001.

KIMURA, I. Y. et al. The Interaction between reactive dye containing vinylsulfone group and chitosan microspheres. **International Journal of Polymeric Materials**, Estados Unidos, v. 51, n. 8, p. 759-768, 2002.

KIMURA, I. Y.; SANTOS, J. D. S. Adsorção de corantes reativos vinissulfona pela quitosana reticulada: cinética e equilíbrio. In: **29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, 2006.

KLUG, M. et al. Análise das Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-DIHDROXIBENZIL) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, 1998.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Short communication: Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae. **Dyes and Pigments**, 69, 102-107, 2006.

KUMAR, M.N.V.R. et al. Trends in color removal from textile mill effluents, **Colorage**, v. 40, p. 25-34, 1998.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURAN, S. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LACASSE, K.; BAUMANN, W. **Textile Chemicals** – Environmental data and Facts. 2004.

LANG, G.; WENDEL, H.; BIRKLEL, S. Quaternary chitosan salts. **Chitin Handbook**, 1997.

LI, Q. et al. Application and Properties of Chitosan. In: M.F.A. Goosen, Editor, **Applications of Chitin and Chitosan**, Technomic Publishing, Lancaster, PA, p. 3-29, 1997.

LIU, X. F. et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 1324-1335, 2001.

LONGHINOTTI, E. et al. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 5, p. 435-440, 1998.

LOW, K. S.; LEE, C. K. Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. **Journal. Bioresource Technology**, n. 61, p. 121-125, 1997.

MARHOL, M. Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry.1982.

MATHUR, N. K.; NARANG, K. C. Chitin and chitosan, Versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938-945, 1990.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. Florida: CRC Press, 1996.

MERİÇ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–foculation processes. **Water Research**, v.39, p. 1147-1153, 2005.

MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore: Review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 1013-1051, 2008.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**, v. 52, p. 1021, 2003.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. React. Funct. Polym., v. 50, p. 181, 2002.

NIGAM, P. et al. Microbial process for decolourisation of textile effluents containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, p. 435–442. 1996.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792-2799, 2007.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical process. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835-852, 1999.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e sistemas de tratamento de águas**. Dissertação de mestrado Universidade Regional de Blumenau. 1998.

PORTARIA Nº 017 DE 18/04/2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. 2002. Disponível em:

<<http://www.fatma.sc.gov.br/temas/tema3/>> Acesso em: 12 out. 2007.

PRASAD, M.; SAXENA, S. Sorption Mechanism of Some Divalent Metal Ions Onto Low-Cost Mineral Adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 1512, 2004.

QIN, C. et al. Calorimetric studies of the action of chitosan-N-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride on the growth on the microorganism. **International Journal of Biological macromolecules**, v. 34, p. 121-126, 2004.

QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. **J. Hazard. Mater**, v. 162, p. 133-139, 2009.

QUINTELAS, C. et al. Treatment of chromium (VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of *Arthrobacter viscosus* supported on GAC. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 220-226, 2009.

RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. **React Funct Polym**, v. 46, 2000.

RAYMOND, L.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 331-336, 1993.

REDDAD, Z. et al. *Enviro. Sci. Technol*, v. 36, p. 2067, 2002.

RESOLUÇÃO Nº 237, de 19 de dezembro de 1997. Dispõe sobre as atividades ou empreendimentos sujeitos ao Licenciamento Ambiental. 1997. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/>> Acesso em: 10 de janeiro 2009.

RESOLUÇÃO Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br> >. Acesso em: 10 de janeiro 2009.

ROBINSON, T. et al. Review: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RORRER, G. L.; HSEIN, T. Y. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal os cadmium ions from waste water. **Am. Chem. Sci - Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2170-2178, 1993.

ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO PARA TIPOLOGIA TÊXTIL. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente – SECTMA, CPRH/GTZ, 2001.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

_____. **Enciclopédia of Separation and Techonology.** New York: John Wiley & Sons, 1997. v.01,

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBAPOTE, W. Adsorption mechanism on synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 36-42, 2005.

SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 87–92, 2006.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, 2005.

SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção da cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n^o 03, p. 253-259, 2005.

SILVERNSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

SOUZA, C. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n. 01, 2006.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; VALFREDO, T. F. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 61, p. 347-352, 2004.

SPINELLI, V. A. Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos de equilíbrio dos xiânions de cromo (VI), molibdênio (VI) e selênio (VI). 2005. Tese de doutorado em química, - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry. New York. **John Wiley & Sons**, p. 292, 1996.

TABOADA, E.; GABREIRA, G.; CADERNAS, G. Syntheses and Characterization of new arylamine chitosan derivatives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 807-812, 2004.

TAN, S. C. et al. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectroscopy method of determination. **Talanta**, New York, v. 45, p. 713-719, 1998.

THIRUPATHI, G.; KRISHNAMOORTHY, C. P.; PUSHPAVANAM, S. Adsorption characteristics of inorganic salts and detergents on sand beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 177-186, 2007.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. **Journal of Hazardous Materials**. n. 153, p. 1043, 2007.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. 6th. High Wycombe: C. Griffin, 1984.

TÜNAY, O. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 9-16, 1996.

TUNUSSI, J. L.; ALÉM SOBRINHO, P. Remoção de Cor e Nitrificação de Efluentes de Tinturaria Têxtil através de Processos

Biológicos Anaeróbico-Aeróbico. **Água Latinoamericana**, México, v. 3, n. 6, 2003.

UOZOMI, S. et al. Dinuclear nickel (II) complexes of an unsymmetric "end-off" compartmental ligand: conversion of urea into cyanate at a nuclear nickel core. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 6281-6287, 1998.

UZUN, I.; GÜZEL, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. **J Colloid Int. Sci.**, v. 274, 2004.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 76-83, 2006.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of waste-water from the textile wetprocessing industry. **Journal of Chemistry, Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, 55, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, YEOUNG-SANG. Competition of Reactive red 4, Reactive orange 16 and Basic blue 3 during biosorption of Reactive blue 4 by polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*. **Journal. Hazardous Materials**, v. 153, p. 478-486, 2008.

WEBER, JR. W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanitary Eng. Division ASCE**, v. 89, p. 31-59, 1963.

WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. Spectroscopy Methods. **inorganic Chemistry**, McGraw-Hill, London, p. 53, 1987.

WONG Y. Y. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. **Water Research.**, n. 33 (16):3512-20, 1999.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B73, p. 63-75, 2000.

_____. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. B81, p. 167-177, 2001.

_____. Kinetic Modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n° 3, p. 613-618, 2001.

_____. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**, 2008.

XING, R. et al. Relevance of molecular weight of chitosan-*N*-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride and their antioxidant activities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 43, p. 336-340, 2008.

XU, Y. et al. Preparation and modification of *N*-2 hydroxyl propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride nanoparticle as a protein carrier. **Biomaterials**, v. 24, p. 5015-5022, 2003.

ZEYNEP, E.; FILIZ, N. A. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, p. 1–10, 2006. [doi:10.1016/j.desal.2005.10.022].

ZOLLINGER, H. R. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, New York: VCH Publishers, Inc, 1991, p.103.